

Erzeugung und Charakterisierung von III/V-Halbleiter-Nanopartikeln
in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität Essen

von

Marcus Geerkens

aus Wuppertal

Essen 2002

Hiermit bestätige ich, die vorliegende Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2002

Vorsitzender: Prof. Dr. Paul Rademacher

1. Gutachter: Prof. Dr. Günter Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. Reinhard Zellner

Alle experimentellen Arbeiten wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen unter der Leitung von Prof. Dr. Günter Schmid zwischen Oktober 1998 und September 2001 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Günter Schmid danke ich für die Möglichkeit dieses interessante Thema zu bearbeiten, die jederzeit gewährte großzügige Hilfsbereitschaft und den gewährten Freiraum die Arbeit eigenverantwortlich gestalten zu dürfen.

Herrn Prof. Dr. R. Zellner danke ich für die Begutachtung dieser Arbeit.

Für die Einladung an EXAFS- und HED-Messungen an dem Synchrotronstrahler in Grenoble (Frankreich) teilzunehmen, bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Benfield von der University of Kent in Canterbury (England). Seinem Mitarbeiter Dr. Didier Grandjean möchte ich für die Auswertung der Meßergebnisse danken.

Herrn Norbert Beyer gebührt mein besonderer Dank. Zum Einen für die Erstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und zum Anderen für seine stete Diskussionsbereitschaft und zahlreichen Anregungen sowie das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Herrn Holger Winkler möchte ich für die gemeinsamen Experimente und Diskussionen danken.

Für die Aufnahme von zahlreichen Festkörper-NMR-Spektren möchte ich mich bei Herrn Torsten Schaller bedanken.

Michael Schmid (Universität Magdeburg) danke ich für die Aufnahme von Photolumineszenzspektren.

Herrn Dr.-Ing. Steffen Franzka gebührt mein Dank für die durchgeführten AFM-Untersuchungen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts Anorganische Chemie von Herrn Prof. Dr. G. Schmid bedanken, die mich durch ihre Diskussionsbereitschaft und

Anregungen unterstützten. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Andrea Bettges, Ursula Giebel, Ingo Heim und Frank Schulz danken.

Für die elementaranalytischen Untersuchungen danke ich Veronika Hiltenkamp und Kerstin Brauner.

Danken möchte ich Herrn Werner Scholz, der in kürzester Zeit zahlreiche Einzelteile für meine Apparaturen anfertigte.

Meiner Mutter danke ich für die Bereitstellung eines Zimmers, das mir ein ungestörtes Arbeiten ermöglichte.

Meiner Frau möchte ich für ihre Geduld, Entlastung und das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Für Birgit

und *Jonas*

1	MOTIVATION	1
2	AUFGABENSTELLUNG	5
3	ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN	6
3.1	PORÖSE SCHICHTEN.....	6
3.1.1	<i>Bildung poröser Schichten</i>	<i>8</i>
3.1.2	<i>Konstanter Porendurchmesser</i>	<i>10</i>
3.2	REALE ALUMINIUMOXIDMEMBRANEND.....	13
3.3	ORDNUNGSPHÄNOMENE DER PORENZELLEN.....	15
3.4	CHARAKTERISIERUNG DER MEMBRAN.....	15
4	OPTIMIERUNG DER MEMBRANEIGENSCHAFTEN.....	17
4.1	OPTISCHE EIGENSCHAFTEN.....	18
4.1.1	<i>Transparenz.....</i>	<i>18</i>
4.1.2	<i>Eigenlumineszenz</i>	<i>19</i>
4.2	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG.....	21
4.2.1	<i>Dekontaminationsprinzip</i>	<i>21</i>
4.3	MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN.....	24
4.3.1	<i>Deformation durch thermische Belastung.....</i>	<i>24</i>
4.3.1.1	<i>Einfluß der Barrierschicht.....</i>	<i>26</i>
4.3.1.2	<i>Heiz- und Abkühlrate</i>	<i>29</i>
4.3.1.3	<i>Membranschichtdicke</i>	<i>30</i>
4.3.1.4	<i>Anodisierzeit</i>	<i>31</i>
4.3.1.5	<i>Reinheit des anodisierten Aluminium</i>	<i>33</i>
4.3.1.6	<i>Präparation dünner Membranen</i>	<i>34</i>
4.4	STRUKTURELLE INTEGRITÄT.....	38
4.5	MODIFIKATION DER PORENSUBSTRUKTUR.....	46
4.6	ZUSAMMENFASSUNG DER MEMBRANOPTIMIERUNG	48
5	GRUNDLAGEN HALBLEITER	49
5.1	BRILLOUIN-ZONE.....	53
5.2	AUSWAHLREGELN DES WELLENVEKTORS	54
5.3	QUANTUM-CONFINEMENT	56
5.4	DOTIERUNG	57
5.5	CHARAKTERISIERUNG DER KOMPOSITE	59

6	ERZEUGUNG VON III/V-HALBLEITER-NANOPARTIKELN IN EINER NANOPORÖSEN ALUMINIUMOXIDMEMBRAN	60
6.1	VERSUCHE ZUM EINTRAG VON GALLIUMNITRIDPARTIKELN IN EINE NANOPORÖSE ALUMINIUMOXIDMEMBRAN.....	62
6.2	VERSUCHE ZUR ERZEUGUNG VON GALLIUMARSENID-NANOPARTIKELN IN EINER NANOPORÖSEN ALUMINIUMOXIDMEMBRAN	64
6.3	METALLORGANISCHE GALLIUMNITRID-PRECURSOREN	66
6.3.1	<i>Versuche zur Erzeugung von Galliumnitrid-Nanopartikeln unter Verwendung des Precursors Diethyl-N,N-diphenylgalliumamid</i>	<i>67</i>
6.3.2	<i>Herstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln unter Verwendung von Galliumtriazid-trimethylamin</i>	<i>72</i>
6.4	ANORGANISCHE III/V-HALBLEITER-PRECURSOREN	75
6.4.1	<i>Umsetzung bei 1000°C.....</i>	<i>77</i>
6.4.1.1	Einfach Galliumoxid-gefülltes Halbleiterkomposit.....	77
6.4.1.1.1	NMR- Untersuchungen	77
6.4.1.1.2	Röntgendiffraktometrie	79
6.4.1.1.3	Porenvolumenverteilung	80
6.4.1.1.4	Photolumineszenzuntersuchung	82
6.4.1.1.5	HED-Untersuchungen.....	89
6.4.1.2	Mehrfach Galliumoxid-angereicherte Komposite	91
6.4.1.2.1	NMR-Untersuchungen	91
6.4.1.2.2	Röntgendiffraktometrie	93
6.4.1.2.3	Lokalisierung des Halbleiters.....	96
6.4.1.2.4	Elektronenbeugung	97
6.4.1.2.5	HED-Untersuchungen.....	98
6.4.1.2.6	Photolumineszenzuntersuchung.....	100
6.4.2	<i>Umsetzung bei 1150°C.....</i>	<i>103</i>
6.4.2.1	Einfach gefüllte und mehrfach Galliumoxid-angereicherte Komposite.....	106
6.4.2.1.1	NMR-Untersuchungen	106
6.4.2.1.2	Röntgendiffraktometrie	109
6.4.2.1.3	HED-Untersuchungen.....	113
6.4.2.1.4	Photolumineszenzuntersuchung.....	114
6.4.2.2	Einfluß der Porenstruktur.....	118
6.4.2.2.1	HED-Untersuchungen.....	119
6.4.2.2.2	Photolumineszenzuntersuchungen	121
7	ZUSAMMENFASSUNG	123
8	ABKÜRZUNGEN.....	128

9	EXPERIMENTELLER TEIL	131
9.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	131
9.2	VERWENDETE ANALYSEGERÄTE.....	132
9.3	ALLGEMEINE VERSUCHSBESCHREIBUNG	133
9.3.1	<i>Darstellung von Aluminiumoxidmembranen.....</i>	<i>133</i>
9.3.1.1	Vorbehandlung der Aluminiumbleche	133
9.3.1.2	Anodische Oxidation.....	134
9.3.1.3	Membrangewinnung von Aluminiumblechen	135
9.3.1.4	Membrangewinnung von Aluminiumfolien	135
9.3.2	<i>Dekontamination der Membranen.....</i>	<i>135</i>
9.3.3	<i>Partielle Umsetzung der Membran zu Aluminiumnitrid.....</i>	<i>136</i>
9.3.4	<i>Bestimmung des Deformationsgrades</i>	<i>136</i>
9.3.5	<i>Thermolyse-Anordnung.....</i>	<i>136</i>
9.3.6	<i>Versuche zur Erzeugung von Galliumarsenid in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran.....</i>	<i>137</i>
9.3.7	<i>Darstellung des Precursors Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid</i>	<i>138</i>
9.3.7.1	Darstellung von Triethylgallium nach einer Patentvorschrift der Siemens-Schuckert-Werke	138
9.3.7.2	Darstellung von Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid.....	139
9.3.7.3	Vorversuche zur Ermittlung der Precursorzersetzungs-temperatur.....	139
9.3.8	<i>Versuche zur Erzeugung von Galliumnitrid in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid.....</i>	<i>139</i>
9.3.9	<i>Darstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Galliumtriazid-trimethylamin</i>	<i>140</i>
9.3.10	<i>Darstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Galliumnitrat.....</i>	<i>140</i>
	LEBENS LAUF.....	142
	VERÖFFENTLICHUNG.....	143
10	LITERATURVERZEICHNIS.....	144

1 Motivation

Die Miniaturisierung sowohl bekannter Systeme, als auch die Erzeugung neuer Materialien, deren laterale Abmessungen mindestens einer Raumachse im Nanometer Bereich liegen, wird durch quantenmechanische Berechnungen motiviert, die völlig neue oder modifizierte Materialeigenschaften prognostizieren^{[1][2]}.

Ausgehend von einem System mit makroskopischer Ausdehnung führt das sukzessive Beschränken der drei Raumachsen auf den Wellenlängenbereich des Elektrons (nur wenige nm) zum Gültigkeitsverlust der klassischen, von Kontinuität geprägten Betrachtungsweise der Physik. Metalle verlieren plötzlich ihre typischen Eigenschaften wie metallisches Aussehen, gute Leitfähigkeit für Wärme und elektrischen Strom. Diese werden von Gesetzmäßigkeiten bestimmt, die nur durch quantenmechanische Betrachtungsweisen zu verstehen sind.

Quantenmechanische Theorien beschreiben die Umverteilung der Zustandsdichten in niederdimensionalen Systemen (Abb. 1) mit entsprechenden Auswirkungen auf die Übergangswahrscheinlichkeiten und die dafür erforderlichen Energien. Sie erklären damit das Auftreten veränderter oder völlig neuer Materialeigenschaften des miniaturisierten Systems in dem so genannten „Quantum-Confinement-Bereich“^{[3][4]}.

Liegt eine Raumachse im „Quantum-Confinement-Bereich“, so resultiert ein zweidimensionales Elektronengas (Quantum-Well). Die Beschränkung einer weiteren Raumachse führt zu den Nanodrähten (Quantum Wire/Nanorods). Bei den Quantenpunkten, auch als Quantendots (QD) bezeichnet, werden alle drei Raumrichtungen bis in den Nanometerbereich beschränkt^[5].

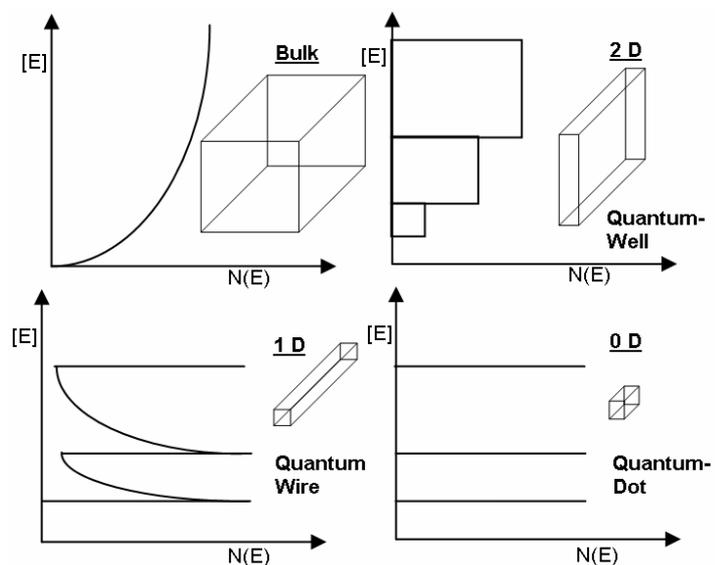


Abb. 1 Umverteilung der Zustandsdichten in niederdimensionalen Systemen

Speziell bei Quantenpunkten tritt der von NIMTZ geprägte Begriff des SIMIT-Effektes (Size Induced Metal Insulator Transition) auf^[6]. Er beschreibt die Aufspaltung der Bandstruktur des Metalls in atomähnliche, diskrete Energieniveaus und erklärt damit den Übergang vom elektrischen Leiter zum Isolator.

Besonders ausgeprägt ist dieser Miniaturisierungstrend im Bereich der Mikroelektronik^[7]. Die Abschätzung des Trends, unter Anwendung des nach seinem Erfinder benannten Mooreschen Gesetzes^[8], macht dies deutlich: Unter der Voraussetzung, daß die Verkleinerung in Zukunft kontinuierlich fortgesetzt werden kann, sollte in ungefähr 20 Jahren die Konstruktion von Nanometer großen Elektronikbauteilen möglich sein^[9].

Abgesehen von der generellen Realisierbarkeit prognostiziert das zweite Mooresche Gesetz für die Herstellung von Nanometer großen Systemen unter Verwendung von konventionellen Produktionsmethoden eine Kostensteigerung, die ökonomisch nicht mehr zu rechtfertigen ist^[10]. Damit die Vorteile von Anordnungen, deren Charakteristika durch quantenmechanische Gesetzmäßigkeiten bestimmt werden, auch unter Beachtung ökonomischer Rahmenbedingungen hergestellt und genutzt werden können, rücken alternative Synthesestrategien, die auf Selbstorganisation oder bei denen ein Templat zum Einsatz kommt, in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses.

Eine wichtige Rolle in der Halbleiterindustrie spielen lumineszierende Halbleitersysteme. Neben den Leuchtdioden (LED = **L**ight **E**mitting **D**iode) sind III/V-Halbleitersysteme Grundlage für bereits realisierte Laser-Dioden (LD)^{[11][12]}. Die Anwendungsschwerpunkte der LEDs und LDs liegen in der Herstellung von sehr hellen, flachen Displays, wartungsarmen Beleuchtungseinrichtungen und ermöglichen überdies die Konstruktion von optischen Datenspeichersystemen mit einer besonders hohen Datendichte^{[12][13]}. Die III/V-Halbleitersysteme InN, GaN und AlN decken zusammen mit ihren ternären Legierungen einen Bandlückenbereich von 1,9eV (rot) bis 6,2eV (UV) ab^[14]. Das große Variationspotential in Kombination mit den damit verbundenen Anwendungsmöglichkeiten betont das Interesse speziell an III/V-Halbleitersystemen^[17].

Eine Vielzahl der Publikationen beschäftigt sich derzeit mit der Herstellung von dünnen, Halbleiterschichten, die für diese Lumineszenzprozesse geeignet sind. Besonders weit entwickelt ist die CVD- (**C**hemical **V**apor **D**eposition) und MBE- (**M**olecular **B**eam **E**pitaxy) Technik. Je nach Herstellungsprozeß der Halbleiterschichten kann die Schichtdicke nur noch wenige Nanometer betragen, und somit ein zweidimensionales Schichtsystem (Quantum Well) erzeugt werden. Die von Nakamura et. al. kommerziell hergestellten LEDs werden nach diesem Verfahren in Millionen-Stück Chargen pro Jahr produziert^{[15][12]}. Besondere Bedeutung für die strahlende Rekombination von Ladungsträgern, und damit für die Funktionstüchtigkeit solcher elektronischen Bauteile besitzen im Falle bestimmter III/V-Halbleitersysteme Quantenpunkte, die in einem Selbstorganisationsprozeß gebildet werden. Lokalisiert sind diese Quantenpunkte in lichtemittierenden Schichten^{[16][17][18][19]}.

Die Beschränkung der zweiten und dritten Raumachse bekannter Schichtsysteme auf den Nanometerbereich ist demnach nur eine logische Konsequenz weiterführender Arbeiten zur gezielten Erzeugung von Halbleiter-Quantenpunkten^[20]. Ein Charakteristikum

größeninduzierter Quantisierungseffekte der Quantenpunkte ist die Verschiebung der Photonenenergie zu höheren Werten (Blauverschiebung), sofern die Abmessungen der Partikel im Bereich des Durchmessers des Bohrschen Excitons liegen^{[7][21]}. Eine gezielte Veränderung der Bandlücke durch Beeinflussung der Partikelgröße wird als s.g. „Bandgap-Engineering“^[22] bezeichnet, und verdeutlicht einen Aspekt der Nanotechnologie hinsichtlich lumineszierender Halbleitersysteme.

Zudem werden exklusiv von Nanometer großen lumineszierenden Halbleiterpartikeln das Auftreten völlig neuer Eigenschaften wie z.B. nichtlineare optische Effekte erwartet^[17].

Die Miniaturisierung bekannter Systeme liefert somit die Möglichkeit, veränderte physikalische und chemische Materialeigenschaften zu erreichen, ohne eine völlige Neuentwicklung von Materialien betreiben zu müssen.

Zur gezielten Erzeugung von Quantenpunkten werden neben den genannten Schichtsystemen^{[23][24]} nanoporöse Template eingesetzt^{[25][26][27][28][30]}. Im Gegensatz zu den Schichtsystemen limitieren Template die Abmessungen des in ihr erzeugten Systems direkt durch die Abmessung der Kavität und erlauben damit die gezielte Synthese von Nanometer großen Systemen.

Außer dem größenlimitierenden Effekt muß bei Templaten auch eine Wechselwirkung zwischen dem Templatmaterial und dem darin erzeugten System (Gast-Wirt-Beziehung^[30]) in Betracht gezogen werden. Hierdurch ist generell neben größeninduzierten Effekten eine zusätzliche Modifikationsmöglichkeit bezüglich des physikalischen und chemischen Verhaltens gegeben. Existieren die zur Bildung der Partikel benötigten Randbedingungen wie z.B. Startpunkte für eine Abscheidung (Keime), freie Oberflächenvalezen, Partialladungen etc. im Templat, so kann das Nanopartikel-Templat-Komposit vorhersagbar gebildet werden.

Im Interesse der Synthese von Nanopartikeln stehen z.B. Template wie Zeolithe, Xerogele, und nanoporöse Aluminiumoxidmembranen. RISBUD *et. al.* konnte bereits durch eine modifizierte Synthese Galliumnitrid-Nanopartikel in einem Gel erzeugen. Diese liegen mit ihren Abmessungen oberhalb des Quantum-Confinement-Bereichs. Eine Reduktion des Partikeldurchmessers wird durch gezielte Oxidation der Partikel herbei geführt^[29]. Der Nachteil dieser Synthese liegt in der breiten Radienverteilung des Gels, die eine hohe Partikeldurchmesserdispersion zuläßt. Auch die anschließende Oxidation zur Reduktion der Größe, und der damit verbundenen möglichen Kontamination der Galliumnitridpartikel mit Oxidationsprodukten ist als zusätzlicher Prozeßschritt für industrielle Anwendungen kritisch einzuschätzen.

Im Gegensatz hierzu werden die Poren des Zeoliths MCM-41 (MCM: **M**obil **C**omposition of **M**atter) durch einen Selbstorganisationsprozeß gebildet, und verfügen über eine enge Porenradienverteilung im einstelligen Nanometerbereich. Dieses Templat konnte von FISCHER *et. al.* erfolgreich zur Synthese von Galliumnitrid-Nanopartikel eingesetzt und die Wirkung

größeninduzierter Quantisierungseffekte gezeigt werden^[30]. Die statistische Orientierung der Poren, und damit die relativ geringe Anisotropie der Porenanordnung, ist hinsichtlich einer erwünschten Kontaktierung der Partikel eine große Herausforderung.

Die im Arbeitskreis von G. SCHMID seit Jahren intensiv erforschten Aluminiumoxidmembranen sind als Matrix^[31] für die gezielte Erzeugung von niederdimensionalen Systemen in den Nanoporen eine weitere Option. Sie sind durch anodische Oxidation von Aluminium in einem einfachen Prozeß leicht und reproduzierbar zugänglich und eignen sich aufgrund der engen Porenradienverteilung, als auch hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften, sowie unter dem Aspekt der hohen Anisotropie des Porenverlaufs.

Der Porendurchmesser kann im Bereich von 15 bis 250 nm und die Membranschichtdicke von wenigen Nanometern bis hin zu einer Stärke 200 µm direkt durch die Syntheseparameter eingestellt werden. Die Fläche des Templats, zu der die Poren senkrecht angeordnet sind, wird von den Abmessungen des anodisierten Aluminiumbleches bestimmt^[32].

Von CHENG *et al.* konnten 1999 Galliumnitrid-Nanopartikel in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran hergestellt werden. Die Arbeitsgruppe verwendete dabei Gallium(I)oxid, das außerhalb der Membran durch Komproportionierung von Gallium(III)oxid und Gallium bei 900°C hergestellt wird, und aufgrund von Kapillarkräfte innerhalb der Membran mit dem in der Reaktionsatmosphäre befindlichen Ammoniak zum Galliumnitrid reagiert^[27]. Zuvor in die Poren eingebrachte Metallkeime führen unter den selben Reaktionsbedingungen zum Wachstum von Galliumnitridnanodrähten. Der Durchmesser wird durch die Abmessungen des Metalltropfens bestimmt, und diese wiederum durch den Porendurchmesser^{[33][34]}.

Die in den Porenkavitäten für die Reaktion zur Verfügung stehende Eduktmenge kann sowohl im metallkatalysierten als auch nicht katalysierten Fall nicht kontrolliert werden. Damit entzieht sich dieser wichtige Aspekt der angewendeten Synthesestrategie. Zudem koagulieren die bei der katalysierten Herstellung von Galliumnitrid entstehenden Nanodrähte auf der äußeren Membranoberfläche.

Nanoporöse Aluminiumoxidmembranen sind herstellungsbedingt mit den Anionen des bei der Synthese verwendeten Elektrolyten verunreinigt. CHENG *et al.* berücksichtigt diesen Aspekt hinsichtlich der Erzeugung eines auf Verunreinigungen empfindlich reagierenden lumineszierenden Halbleitersystems nicht. Folglich fehlen Konzepte zur Reduktion oder Entfernung von Elektrolytanionen aus der Membran, wodurch sichergestellt werden könnte, daß diese Verunreinigungen einen zu vernachlässigenden, oder bei einer restlosen Entfernung, keinen Einfluß auf entstehende Nanopartikel ausüben.

2 Aufgabenstellung

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die gezielte Herstellung und Charakterisierung eines lumineszierenden Galliumnitrid-Aluminiumoxidmembran-Komposits. Basierend auf diesem III/V-Halbleiter sollen Nanometer große Strukturen in den Kavitäten einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran makroskopisch manipulierbar gemacht werden.

Somit gliedert sich die Aufgabenstellung in zwei Teilbereiche:

Es sind die Eigenschaften der Aluminiumoxidmembran hinsichtlich der Erzeugung und dem optischen Verhalten des erzeugten Halbleiters anzupassen.

Ein wichtiger Aspekt betrifft die herstellungsbedingte Verunreinigung der Aluminiumoxidmembran durch die Anionen des verwendeten Elektrolyten. Diese können die Eigenschaften erzeugter Halbleiterquantenpunkte beeinträchtigen. Folglich sollte eine nanoporöse Aluminiumoxidmembran aus möglichst reinem Aluminiumoxid bestehen. Hierbei ist zu gewährleisten, daß die Porenstruktur weder durch unerläßliche Modifikationen, noch unter den Synthesebedingungen des Halbleiters leidet.

Im zweiten Teilbereich steht die Synthese des eigentlichen lumineszierenden Materials Galliumnitrid im Vordergrund.

Nach dem derzeitigen Stand der Technik kommen für die Erzeugung des Halbleiters Galliumnitrid vor allem zwei Kategorien von Vorläuferverbindungen (Precursoren) in Betracht: Zum Einen sind dies metallorganische Single-Source-Precursoren, die eine Herstellung bei vergleichsweise niedriger Temperatur zulassen und damit eine Thermolyse des entstehenden Galliumnitrids verhindern, zum Anderen rein anorganische Precursoren, die bei Temperaturen um 1000°C zum Galliumnitrid umgesetzt werden. Im Gegensatz zu den metallorganischen Precursoren besteht keine Kontaminationsgefahr des entstehenden Halbleiters mit Thermolyseprodukten organischer Substituenten, die eine Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften nach sich ziehen könnte.

Aufgrund des generellen Interesses an einem alternativen Zugang zu konventionellen Produktionsmethoden sollte die Erzeugung des III/V-Halbleiter-Aluminiumoxidmembran-Komposits durch eine einfache und routinemäßig durchführbare Präparationstechnik gekennzeichnet sein.

Zur Charakterisierung der Membran wird in der Entwicklungsphase hauptsächlich das Rasterkraftmikroskop eingesetzt. Die Eigenschaften des Komposits sollen in der Regel durch NMR- als auch XRD-Messungen bestimmt werden und damit eine kollektive Erfassung entstehender Halbleiterpartikel erfolgen.

3 Aluminiumoxidmembranen

Elemente der III. Hauptgruppe zeichnen sich durch eine hohe Oxophilie aus, und dennoch entzieht sich kompaktes Aluminium einer fortschreitenden Oxidation durch Passivierung der Oberfläche. Unter Passivierung ist hier die Ausbildung einer wenige Nanometer dicken, kompakten und fest anhaftenden Oxidschicht (Barrierschicht) zu verstehen, die das Fortschreiten der Oxidation verhindert. Die Korrosionsbeständigkeit des Aluminiums kann durch das Eloxal-Verfahren optimiert werden. Bei diesem Verfahren wird die Oxidschichtdicke durch anodische Oxidation in einem neutralen Elektrolyten, der das entstehende Oxid nicht angreift, deutlich erhöht ^{[35][36]}.

Löst das verwendete Elektrolysemedium entstehendes Aluminiumoxid und dessen Hydroxide auf, so bildet sich anstelle der kompakten, eine hochporöse Aluminiumoxidschicht. Saure Elektrolyten mit einem pH-Wert < 6 sind hierfür geeignet ^[37]. Die entstehenden Poren sind senkrecht zur Aluminiumoxidoberfläche angeordnet. Der Porendurchmesser wird hauptsächlich von der angelegten Anodisierspannung beeinflusst. Hohe optische Transparenz machen diese Oxidfilme zu einem einzigartigen Material im Bereich der optischen Anwendungen. ^{[38][39][40][41]}.

3.1 Poröse Schichten

Die einzelnen Porenwachstumsstadien lassen sich unter Beibehaltung einer konstanten Spannung dem Strom-Zeit-Verlauf zuordnen ^{[42][43]}. Analog zur Bildung einer Aluminiumoxidschicht des Barrieretyps in neutralen Elektrolyten entsteht in der ersten Stufen eine kompakte Oxidschicht, die mit wachsender Schichtdicke für ein Absinken der Ionenmigration in Richtung Aluminium bzw. Elektrolyt verantwortlich ist. Gekennzeichnet ist dieser Bereich durch einen Abfall der elektrischen Stromstärke (Abb. 2., Region I).

Die Strom-Zeit-Kurven beider Oxidschichttypen unterscheiden sich in dieser ersten Wachstumsstufe nicht voneinander^[44].

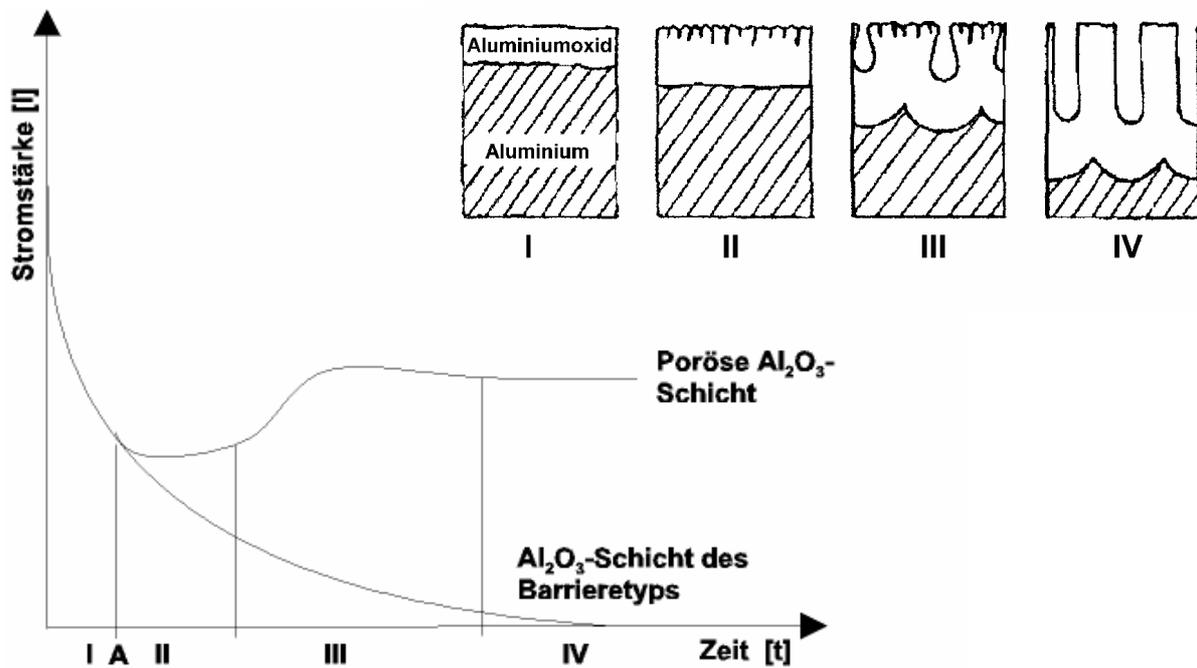


Abb. 2 Bildungsschritte einer porösen Aluminiumoxidschicht^[42]. Stromzeitverlauf, sowie die zugeordneten Wachstumsstadien der porösen Aluminiumoxidschicht.

Ab dem in Abb. 2 eingezeichneten Punkt A divergiert der Strom-Zeit-Verlauf einer porösen Aluminiumoxidschicht von der einer Barrierschicht. Während die Strom-Zeit-Kurve für die Bildung einer kompakten Aluminiumoxid-Schicht weiter mit der Zeit exponentiell abfällt, verlangsamt sich die Abschwächung der Stromstärke im Falle des porösen Aluminiumoxid-Films und erreicht einen minimalen Werte. Die Ursache liegt in der zufälligen Anordnung von Fehlstellen auf der Barrierschicht, die den Start des eigentlichen Porenwachstum repräsentieren. (Region II in Abb. 2). Der fortschreitende Anodisierprozeß erweitert die Fehlstellen zu individuellen Pfaden innerhalb der Barrierschicht. Infolge dessen nimmt die Stromstärke wieder zu und nähert sich (Abb. 2 Region III) einem Wert, der das stationäre Porenwachstum kennzeichnet (Region IV).

Idealerweise werden hexagonal gepackte, zylindrische Aluminiumoxid Zellen gebildet. In der Mitte dieser Zellen ist jeweils die Pore positioniert. Die Poren selbst sind vom Aluminiummetall durch eine massive Barrierschicht separiert (Abb. 3).

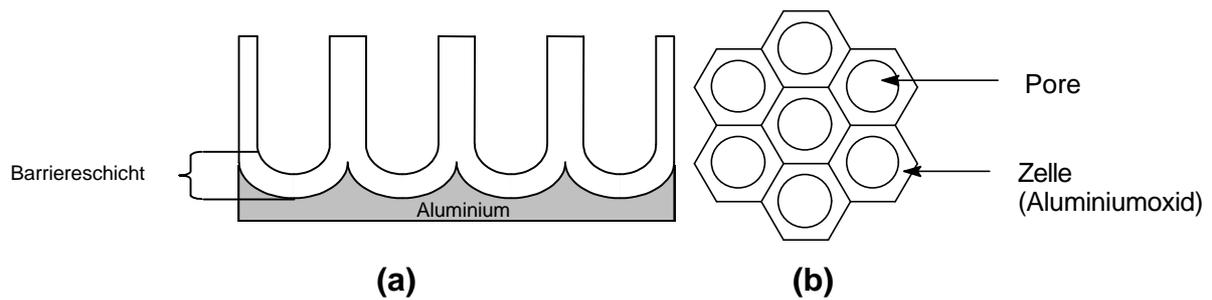


Abb. 3 Schematische Darstellung einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran, (a) Seitenansicht, (b) Aufsicht.

Während die Zuordnungen des Strom-Zeit-Verlaufs und die Abhängigkeit der Porengeometrie von den einzelnen Anodisierparametern wie z.B. pH-Wert und Temperatur allgemein anerkannt sind, ist der Porenbildungsmechanismus noch nicht abschließend geklärt.

Ein Bildungsmechanismus der porösen Aluminiumoxidschicht muß primär einen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der Bildung poröser Aluminiumoxidschichten herstellen. Außerdem sind kennzeichnende geometrische Membraneigenschaften, die Zusammensetzung des Porenmaterials mit der Filmbildungsgeschwindigkeit, als auch das Auftreten hexagonal angeordneter Porenzellen in einem Kontext mit den eingestellten Anodisierbedingungen zu bringen.

3.1.1 Bildung poröser Schichten

Nach MCDONALD^[45] beginnt die Porenbildung zunächst mit der Entstehung von Hohlräumen in der Nähe defektstellenreicher Regionen des Aluminiumoxidfilms (Abb. 4). Diese Stellen sind zum Beispiel in der Nähe von Korngrenzen des metallischen Aluminiums zu finden. Unter dem Einfluß des hohen elektrischen Feldes wandern die Kationenlehrstellen zur Anode und kondensieren dort in Form eines Hohlraumes (Abb. 4, Schritt 1). Metall, das in direktem Kontakt mit dem gebildeten Hohlraum steht, ist von der Aluminiumoxidbildung ausgeschlossen. Durch fortschreitende Umsetzung von Aluminiummetall zum Oxid in der direkten Nachbarschaft zu diesen Hohlräumen bilden sich konkave Strukturen aus (Abb. 4, Schritt 2). Mit voranschreitender Anodisierung verkleinert sich die Kontaktfläche zwischen Metall und Hohlraum, bis diese einen kritischen Wert erreicht. Die Folge ist eine Separation

des Hohlraumes vom Aluminium (Abb. 4 Schritt 3). Das unterliegende Metall steht dann der weiteren Anodisierung zur Verfügung. Die wiederholte Kondensation von Fehlstellen in dieser Aluminiumoxidregion stellt dann die Ausgangssituation wieder her. Eine mehrfache Wiederholung dieser Schritte führt zur Bildung von porösen Aluminiumoxidschichten.

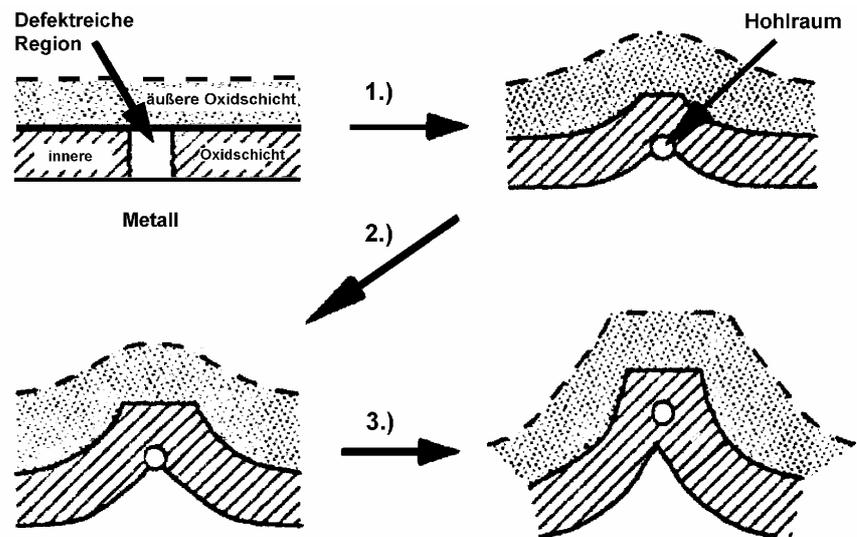


Abb. 4 Wachstum einer porösen Schicht nach MCDONALD^[45].

Nach SULLIVAN ist die feldunterstützte Auflösung des Oxids durch den Elektrolyten für die Bildung poröser Schichten verantwortlich^[46].

Voraussetzung ist die Bildung einer Barrierschicht. Durch Defekte des Metallgitters werden geometrische Unregelmäßigkeiten verursacht und bedingen Abweichungen von der Planarität in der Metalloberfläche. Die Feldstärke variiert entsprechend dem Höhenprofil der Metalloberfläche und ist an den jeweiligen Metallerhebungen maximiert (Abb. 5.a). Dort findet zunächst unter dem Einfluß des lokalen Feldes eine verstärkte Aluminiumoxidbildung statt.

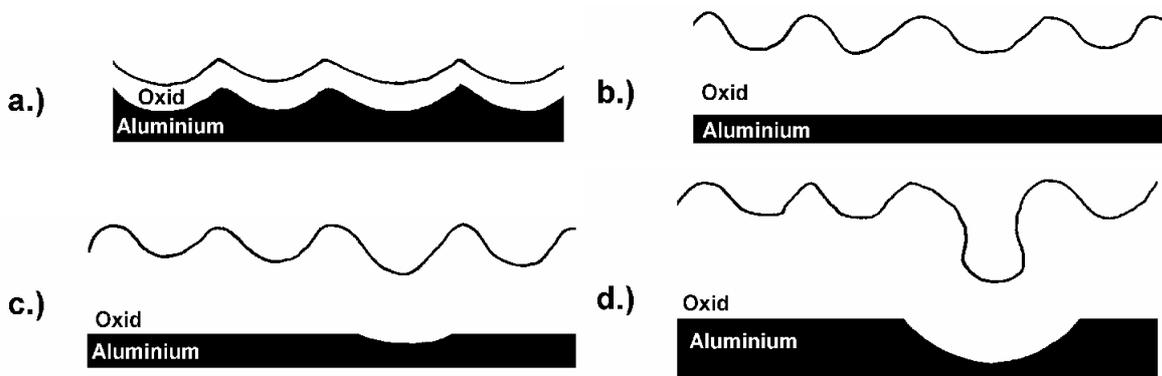


Abb. 5 Bildung einer porösen Schicht nach Sullivan^{[46][49]}.

Hieraus resultiert eine Aluminiumoxidschicht, die örtlich unterschiedliche Schichtdicken und damit lokal variierende elektrische Feldstärken aufweist (Abb. 5.b). Die maximale Feldstärke wird gemäß Gleichung 1 an Stellen mit geringer Oxidschichtdicke (d) erreicht und führt dort lokal zu einer verstärkten Expansion des Oxidgitters (siehe Abb. 6).

$$E_{El.} = \frac{\Delta U}{d} \quad \text{Gleichung 1}$$

$E_{El.}$ = Elektrische Feldstärke, ΔU = Spannungsabfall, d = Distanz

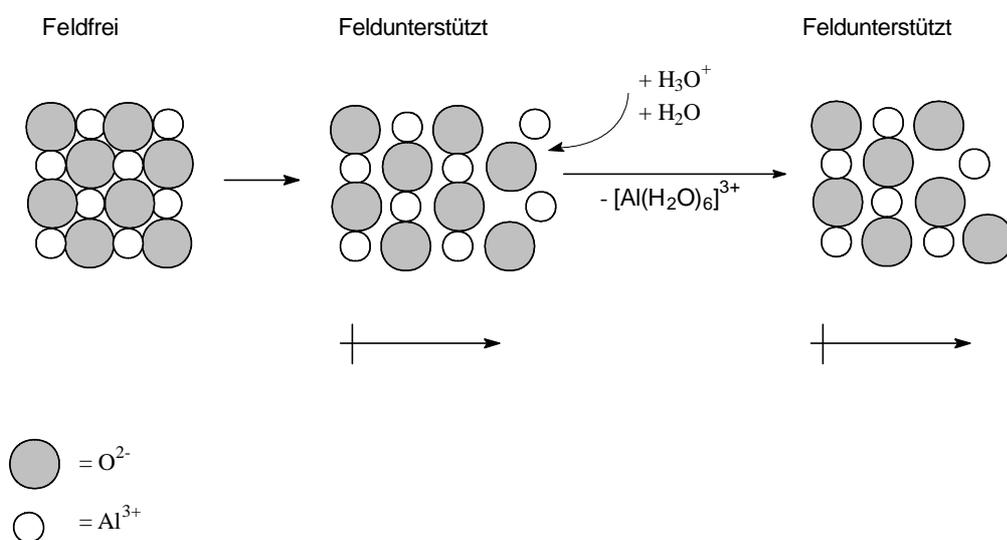


Abb. 6 Expansion des Aluminiumoxidgeitters unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Das Oxidgitter ist schematisiert als zweidimensionale Packung eingezeichnet.

Aufgrund der anodischen Elektrolyseschaltung werden die Aluminiumkationen in Richtung des Elektrolyten und die Sauerstoffanionen in Richtung des Metalls verschoben.

Konsequenz ist eine auf diese Region begrenzte Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids durch den Elektrolyten (Abb. 5.c) und damit die primäre Bildung konkaver Strukturen (Abb. 5.d).

3.1.2 Konstanter Porendurchmesser

Ein besonderes Merkmal der nanoporösen Aluminiumoxidmembran ist die enge Porenradienverteilung und eine direkte Abhängigkeit des Poren- und Zellendurchmessers von der angelegten Anodisierspannung. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die zuvor beschriebene, feldunterstützte Oxidauflösung, die in Abhängigkeit von der lokalen elektrischen Feldstärke an den Porenfundamenten variieren kann^{[42] [46]}.

Einfluß auf die lokale elektrische Feldstärke besitzt neben der Oxidschichtdicke die Krümmung des Porenbodens. Sinkt der Porendurchmesser unterhalb eines für den Gleichgewichtszustand typischen Wertes, so erhöht sich die Feldliniendichte lokal an den Porenfundamenten. Damit steigt die Polarisation des Oxidgitters und führt zu einer erhöhten Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids durch den Elektrolyten. Konsequenz ist die Expansion des Porendurchmessers (Abb. 7, a und b).

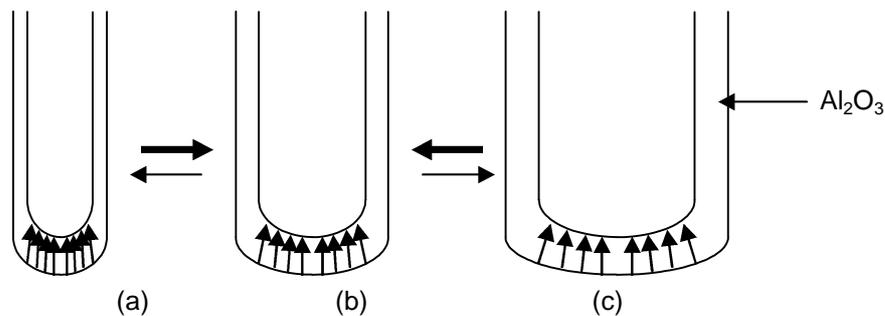


Abb. 7 Abhängigkeit der Feldliniendichte am Porenfundament vom Porendurchmesser. (a) Unterschreitung des Gleichgewichtsdurchmessers, (b) Gleichgewichtsdurchmesser der Pore, (c) Überschreitung des Gleichgewichtsdurchmessers.

Bei einer Überschreitung des Gleichgewichtsdurchmessers sinkt hingegen die Feldliniendichte, und aufgrund einer reduzierten Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids verkleinert sich der Porendurchmesser (Abb. 7, b und c).

Zudem wechselwirken die vertikalen elektrischen Feldkomponenten benachbarter Poren miteinander und führen zu einem erhöhten Oxidwachstum zwischen den Poren. Durch die verstärkte Oxidbildung entfernen sich die Poren bis auf eine durch das angelegte elektrische Feld festgelegte Gleichgewichtsdistanz voneinander.

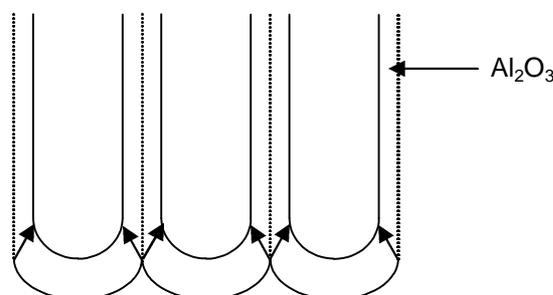


Abb. 8 Wechselwirkung elektrischer Feldlinien benachbarter Poren^[46].

Folgerichtig nimmt mit einer verringerten Spannung die Wandstärke ab, und die Anzahl der Poren zu.

In der nachfolgenden Abb. 9 sind die geometrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der angelegten Anodisierspannung exemplarisch für eine 100V Membran zusammengefaßt.

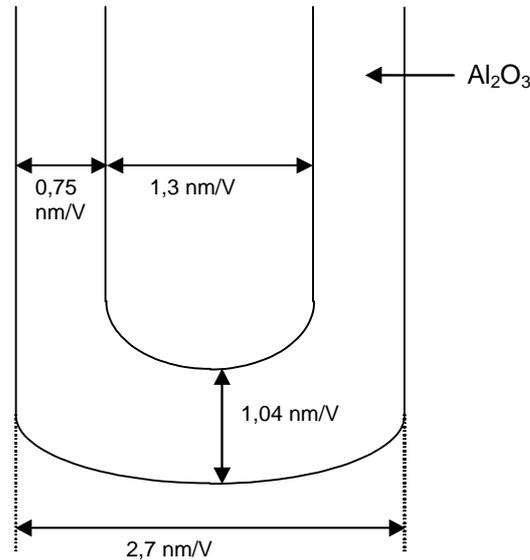


Abb. 9 Der Porendurchmesser beträgt 1,0 bis 1,3 nm/V^[46]^[43] während der Zellendurchmesser Werte zwischen 2,5 - 2,7 nm/V^[47] ^[48] annimmt. Die Barrierschichtdicke liegt bei 1,04 nm/V^[46]^[49] In Abhängigkeit von der Porengröße liegt die Porendichte im Bereich von 10^{12} - 10^{15} Poren/m²^[50].

Eine gewisse Variation der in Abb. 9 genannten geometrischen Zusammenhänge kann zudem durch den verwendeten Elektrolyten, Temperatur oder pH-Wert verursacht werden^[42].

Die für den Oxidaufbau im Bereich der Barrierschicht notwendigen O^{2-} und OH^- Ionen werden aus dem wässrigen Medium emittiert^[35]^[42]. Dabei spielt die Anwesenheit einer mehrprotonigen Säure eine entscheidende Rolle. Diese muß in der Lage sein, mehr als ein Anion bilden zu können. Beispielsweise kann die Schwefelsäure durch Dissoziation das Hydrogensulfat- und durch Abspaltung eines weiteren Protons das Sulfat-Anion ausbilden^[46]. Für den Einbau von O^{2-} -Anionen in das Oxid werden sowohl die Säureanionen als auch Wassermoleküle auf der an den Elektrolyten angrenzenden Oxidoberfläche adsorbiert. Eine Interaktion zwischen den partiell negativ geladenen Sauerstoffatomen der Elektrolytanionen mit den Wasserstoffatomen des Wassers führt unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zur Schwächung der O-H-Bindung und schließlich zur Emittierung von O^{2-} -Ionen in das Oxid^[46].

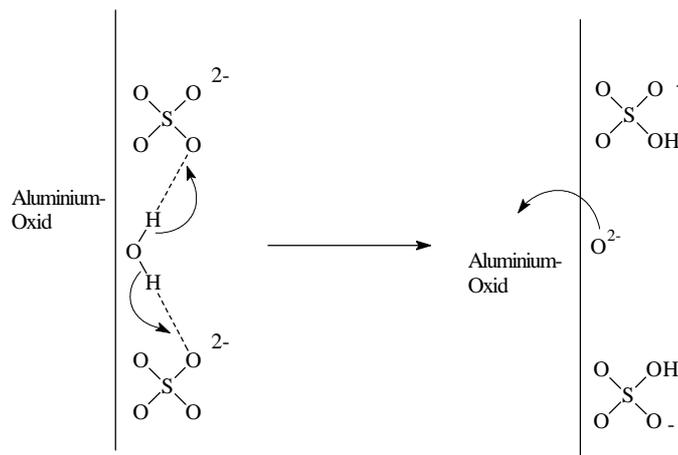


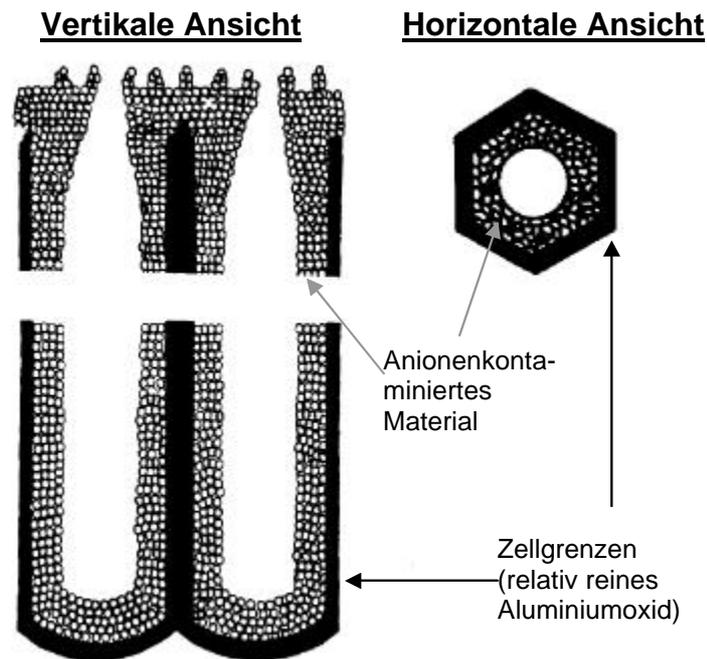
Abb. 10 Wechselwirkung auf der Aluminiumoxidoberfläche adsorbierter Sulfatanionen mit Wasser^[46].

Gleichzeitig werden an der Metall/Metalloxidgrenzfläche Aluminiumkationen in das Oxid eingebracht. Aufgrund der hohen elektrischen Feldstärken in der Barrierschicht wird für den Migrationsprozeß ein „Hopping-Mechanismus“ vorgeschlagen, bei dem sich die Ionen auf benachbarten Fehlstellen sowie auf Zwischengitterplätze bewegen. Die Vereinigung der entsprechenden Ionen an beiden Grenzflächen führt zum simultanen Wachstum der Barrierschicht an den Grenzflächen Aluminium/Aluminiumoxid und Aluminiumoxid/Elektrolyt^{[51][52]}.

3.2 Reale Aluminiumoxidmembranen

Die Beteiligung der Anionen am Absorptionsprozeß führt zwangsläufig zu einer Inkorporation während des Oxidwachstums^[49]. Entgegen der vereinfachten Porendarstellung in Abb. 9 weichen diese in ihrer Zusammensetzung und Morphologie von dem idealisierten Bild ab. Zudem wird eine hexagonale Anordnung des Porenkollektivs (Abb. 3.b) nur für wenige, ganz bestimmte Anodisierungsbedingungen beobachtet^{[53][54]}.

Die Membran besteht neben dem reinen, amorphen Aluminiumoxid aus Hydraten des Aluminiumoxids und Anionen des verwendeten Elektrolyten. Die Verteilung inkorporierter Anionen bezüglich der horizontalen, als auch entlang der Porenachse ist schematisch in der nachfolgenden Abb. 11 dargestellt^{[43][49]}.



schwarze, massive Regionen = relativ reines Aluminiumoxid
 gemusterten Regionen = Anionenkontaminiertes Material

Abb. 11 Schematische Darstellung der horizontalen und vertikalen Anionenverteilung in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran^{[43][49]}

Entlang der Poren ist die Anionen-Konzentrationsverteilung relativ konstant. In der Grenzfläche Aluminiumoxid/Aluminium der Barrierschicht befindet sich verhältnismäßig reines Aluminiumoxid, während im Grenzbereich zum Elektrolyten der Anionengehalt ansteigt.

Die Anionenverteilung über das Zellmaterial kann in drei Regionen unterteilt werden. In den interzellulären Bereichen befindet sich relativ reines Aluminiumoxid, gefolgt von einer mäßig belasteten Region, während die an den Elektrolyten angrenzende Oxidschicht einen hohen Anionengehalt des Elektrolyten besitzt.

Für in Oxalsäure hergestellte poröser Aluminiumoxidfilme beträgt der Anionengehalt 2 bis 7% (bezogen auf Oxalat), und 13 - 22%^{1.)} für den Elektrolyten Schwefelsäure. Entsprechend dieser Tendenz nimmt die Ausdehnung der Anionen-kontaminierten Schicht zu, und der aus reinem Aluminiumoxid bestehenden Schicht ab.

Die aus reinem Aluminiumoxid bestehende Schicht wirkt an den Porenfundamenten geschwindigkeitsbestimmend auf die Ionenmigration während der Anodisierung. Folglich nimmt das dort wirkende elektrische Feld mit abnehmender Schichtdicke zu (siehe

^{1.)} Der Schwefelgehalt wird im allgemeinen als Gewichtsprozent SO_3 angegeben. Verursacht wird er jedoch von Sulfatanionen. Aus diesem Grunde werden im Folgenden die Gewichtsprozente auf Sulfat bezogen.

Gleichung 1, und die Filmbildungsgeschwindigkeit erhöht sich durch den Wechsel von Oxalsäure zur Schwefelsäure^{[43][49]}

Aufgrund des kommerziellen Interesses an den nanoporösen Aluminiumoxid-Filmen, z.B. zur Herstellung von elektronischen Geräten^{[55][56][57]}, oder die Verwendung als Filter^{2.)} ist eine Steigerung der Aluminiumoxidreinheit ein wirtschaftlich interessierender Aspekt und wurde für die in Schwefelsäure hergestellte Membran mit mäßigem Erfolg durchgeführt^[58].

3.3 Ordnungsphänomene der Porenzellen

Eine weitere kommerziell interessante Membraneigenschaft ist das Auftreten von hochgeordneten, hexagonal dichtest gepackten Porenzellen. Definierte Strukturen stellen eine notwendige Voraussetzung für die Nutzung der Membran als ein Templat zur Herstellung von Massenspeichern dar.

Das Auftreten von hexagonal angeordneten Porenzellen ist auf eine mechanische Spannung innerhalb der Aluminiumoxidschicht zurückzuführen. Hervorgerufen wird die mechanische Spannung durch die Umwandlung von Aluminium in Aluminiumoxid, während der Anodisierung. Damit ist eine Dichteänderung verbunden, die eine Repulsion der Porenzellen untereinander verursacht, so daß eine hexagonal dichteste Anordnung der Porenzellen angestrebt wird.

Der mechanischen Spannung wirkt die kontinuierliche Auflösung des Oxids durch den Elektrolyten entgegen. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist vom verwendeten Elektrolyten, dessen Konzentration und von der Temperatur abhängig. Für eine möglichst störungsfreie hexagonale Zellenanordnung ist eine optimale mechanische Spannung in der Oxidschicht erforderlich. Deshalb wird nur bei bestimmten Anodisierbedingungen die hexagonale Anordnung von Porenzellen beobachtet^{[41][50][54]}. Beispielsweise liegt die optimale Anodisierspannung für das System 1 molare Schwefelsäure bei 0°C und 25 V, und für 1 molaren Oxalsäure bei 0°C und 40V.

3.4 Charakterisierung der Membran

Der Porendurchmesser wird wie oben beschrieben vor allem durch die Anodisierspannung festgelegt. Die Abhängigkeit zwischen Porendurchmesser und Spannung ist hinreichend untersucht^{[39][42][46][49]}. Von den in dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen ist dieser

^{2.)} Aluminiumoxidmembranen werden von der Firma Merck unter dem Handelsnamen „Anodisc“ vertrieben.

Parameter nicht betroffen. Deshalb soll abschließend noch zu den Optimierungen der Membran exemplarisch die Existenz von Poren nachgewiesen und der ungestörte parallele Porenverlauf modifizierter Membranen dokumentiert werden.

Zur Abbildung von Oberflächenstrukturen stellen Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie wichtige Methoden dar. Sie beruhen auf der distanzabhängigen Wechselwirkungen einer Sonde mit der zu untersuchenden Oberfläche. Diese Wechselwirkung liefert als Funktion der Ortskoordinate Informationen über die Oberflächentopologie^{[59][60]}.

Bei der Rastertunnelmikroskopie (**STM Scanning Tunneling Microscopy**) wird die Intensität des Tunnelstroms, der zwischen einer Sonde in Form einer Spitze und dem Substrat fließt, zusammen mit der Ortskoordinate aufgezeichnet. Das Verfahren setzt eine elektrisch leitende Oberfläche voraus. Oberflächen, die den elektrischen Strom nicht leiten, müssen vor der Charakterisierung mit einem elektrisch leitenden Material beschichtet werden^[61]. Dabei wird die Abbildungsgenauigkeit von der Qualität der Beschichtung beeinflusst.

Bei der Rasterkraftmikroskopie (**AFM, Atomic Force Microscopy**) ist die zwischen der Sonde und dem Substrat wirkende Kraft die zu registrierende Meßgröße. Als Funktion der Ortskoordinate liefert dieses Verfahren in analoger Weise Oberflächeninformationen. Im Unterschied zum STM kann das Substrat auch charakterisiert werden, wenn es den elektrischen Strom nur schlecht oder gar nicht leitet.^{[62][63]}

4 Optimierung der Membraneigenschaften

Für die Erzeugung eines III/V-Halbleiter-Aluminiumoxidmembran-Komposits muß die Aluminiumoxidmembran bestimmte Eigenschaften besitzen. Diese dürfen weder unter den Synthesebedingungen des Halbleitersystems, noch durch Optimierungsschritte hinsichtlich der Membraneigenschaften beeinträchtigt werden.

Nachfolgend sind die geforderten Eigenschaften zusammen mit den interessierenden Aspekten in einer Übersicht aufgeführt.

Optische Eigenschaften

- eine hinreichende Transparenz im Anregungs- und Emissionsbereich
- keine Eigenlumineszenz

Chemische Zusammensetzung

- möglichst reines Aluminiumoxid als Templat

Mechanische Eigenschaften

- eine geringe makroskopische Deformation durch den Tempervorgang
- eine hinreichende mechanische Stabilität nach dem Tempern

Strukturelle Integrität

- die Poren dürfen nicht kollabieren
- der parallele Porenverlauf darf nicht beeinträchtigt werden

4.1 Optische Eigenschaften

4.1.1 Transparenz

Aluminiumoxidmembranen sind farblos. Sie unterscheiden sich aber aufgrund von Streuphänomenen hinsichtlich ihrer Transparenz. Primäres Ziel ist die Erzeugung von Galliumnitrid basierten Halbleitersystemen in der nanoporösen Aluminiumoxidmembran. Deshalb muß die Membran oberhalb der Bandlücke des hexagonalen Galliumnitrids von 3,4 eV^{[64][65]} transparent sein, damit eine Anregung des Halbleiterkomposits mit energiereicherer elektromagnetischer Strahlung möglich ist und eine Charakterisierung des Komposits durch Photolumineszenzmessungen erfolgen kann.

Als Templat stehen generell die bei 20 V in Schwefelsäure, bei 40 bzw. 60 V in Oxalsäure und bei 150 V in Phosphorsäure hergestellten Membranen zur Diskussion. Abb. 12 zeigt die UV-VIS-Spektren der genannten Leermembranen.

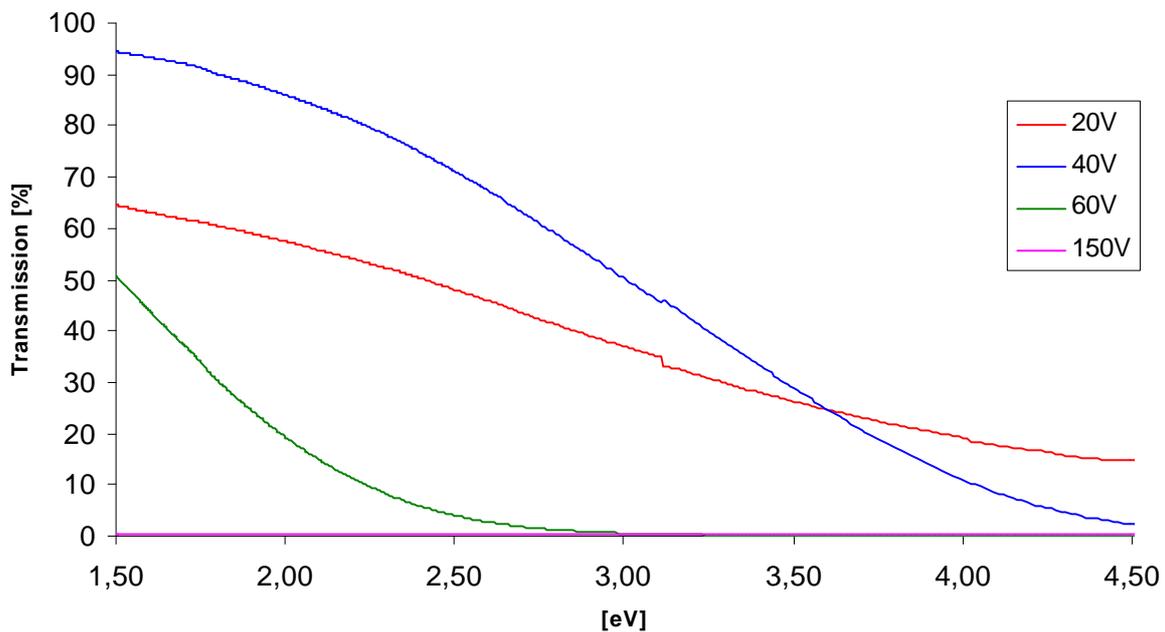


Abb. 12 UV/VIS-Spektrum von nanoporösen Aluminiummembranen.

Eine 150 V Membran ist über den gesamten Wellenlängenbereich völlig undurchlässig. Auch die 60 V Membran kommt nicht in Betracht, da sie im Emissionsbereich von Galliumnitrid nicht transparent ist. Hingegen erfüllen die bei 20V in Schwefelsäure, und die bei 40 V in

Oxalsäure hergestellten Membranen die geforderte Transparenz im interessierenden Wellenlängenbereich.

4.1.2 Eigenlumineszenz

Die Beseitigung der Eigenlumineszenz ist hinsichtlich der Charakterisierung eines photolumineszierenden Halbleitersystems in der nanoporösen Aluminiumoxidmembran eine weitere zu erfüllende Voraussetzung. Andernfalls besteht die Gefahr, daß die vom Halbleitersystem emittierten Photonen von der Membran absorbiert werden und anstelle der Halbleiterlumineszenz die Eigenlumineszenz der Membran beobachtet wird. Zudem wird die Detektion erleichtert und die Zuordnung von Photolumineszenzsignalen durch Löschung der Eigenlumineszenz eindeutiger.

Die Eigenlumineszenz^{[66][68][67]} von nanoporösen Aluminiumoxidmembran wird auf einzelne Sauerstoff-Fehlstellen (F^+) im Aluminiumoxidgitter zurück geführt. Diese entstehen während der anodischen Oxidation des Aluminiumoxids.

Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes werden die Aluminiumatome leicht zu Al^{3+} -Kationen oxidiert und in die an das Metall grenzende Oxidschicht emittiert. In diesem Grenzbereich ist die Dichte der Aluminiumkationen höher als die Infiltration durch Sauerstoffanionen. Dies entspricht der Oxidation des Aluminiums mit Sauerstoffunterschluß und führt somit zu den für die Lumineszenz verantwortlichen F^+ -Zentren^[66]. Die Konzentration der F^+ -Zentren ist eine Funktion der Temperatur, so daß die Eigenlumineszenz der Membran durch Aufheizen gelöscht werden kann.

Abschließend ist die Ursache der Eigenlumineszenz nicht geklärt, jedoch kann die mechanische Spannung innerhalb des Aluminiumoxids^[68] sowie der durch Oxalatanionen eingebrachte Kohlenstoffgehalt Einfluß auf die Lumineszenz besitzen^[69].

Nachfolgend sind die Photolumineszenzspektren der bei 20 V in Schwefelsäure (Abb. 13), und der 40V in Oxalsäure hergestellten Membran (Abb. 14) abgebildet. Sie zeigen die Auswirkung der Temperatur auf das Photolumineszenzverhalten. Zur Verdeutlichung des Effektes ist das Photolumineszenzverhalten einer bei 600°C getemperten Membran dem einer bei 1000°C getemperten Membran im selben Spektrum gegenüber gestellt.

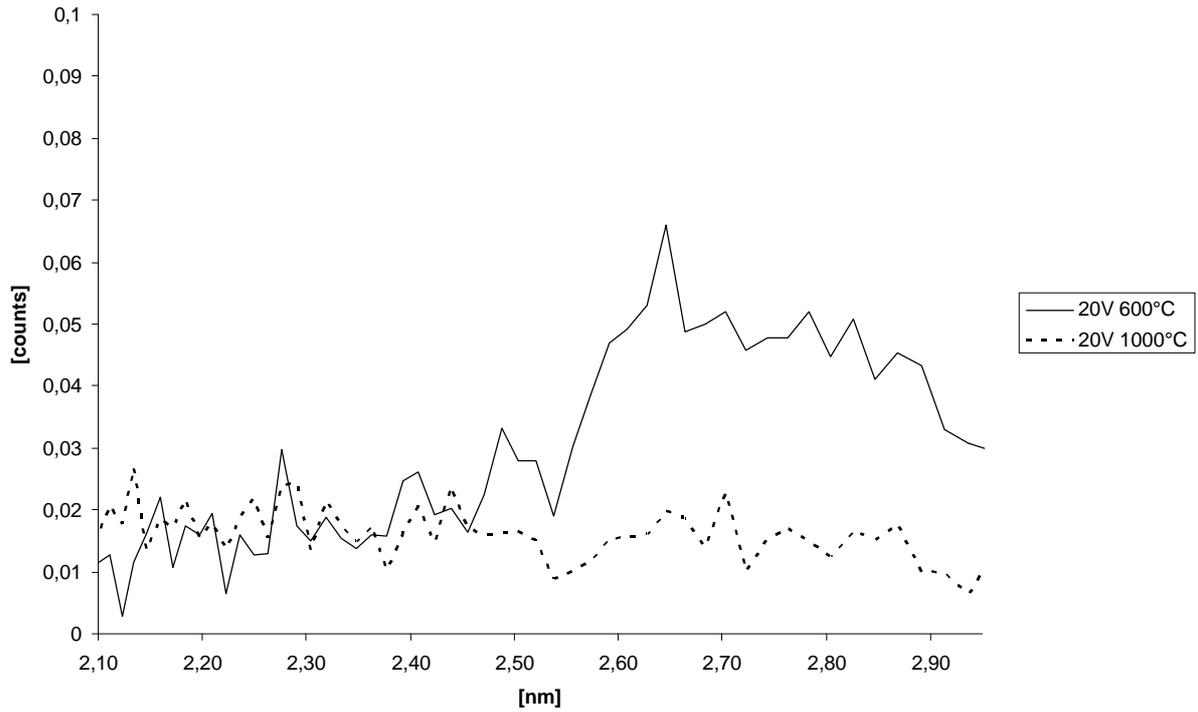


Abb. 13 Photolumineszenzspektrum einer 20 V-Membran, eine Stunde in Stickstoff getempert.
Reinheit des Aluminiums >99,9%.

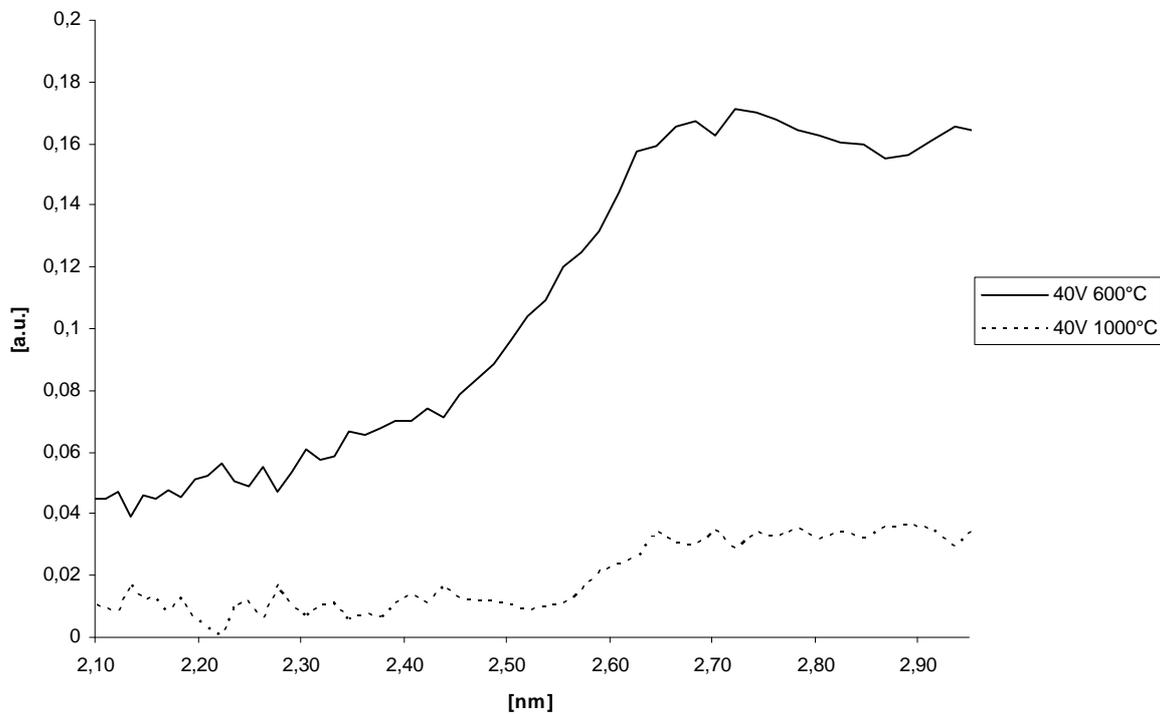


Abb. 14 Photolumineszenzspektrum einer 40V-Membran, eine Stunde in Stickstoff getempert.
Reinheit des Aluminiums > 99,9%.

Der Bereich der Eigenlumineszenz ist relativ breit und beginnt bei 2,55 eV, wenn die Membran auf eine Temperatur von 600°C erhitzt wird. Die bei einer Anodisierspannung von 20 V in Schwefelsäure hergestellte Membran besitzt eine deutlich geringere Eigenlumineszenz als die bei 40 V in Oxalsäure hergestellte. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1000°C und eine Temperzeit von einer Stunde löscht die Eigenlumineszenz beider Membranen vollständig.

4.2 Chemische Zusammensetzung

Bei der Erzeugung von Nanopartikeln ist von dem verwendeten Templat eine hohe Reinheit zu fordern. Damit wird die Gefahr reduziert, daß Fremdatome in die zu erzeugenden Nanopartikel eingebaut werden. Besonders empfindlich reagieren lumineszierende Systeme auf Verunreinigungen. Z.B. können bei Halbleitern durch eingetragene Fremdatome Zwischenniveaus im Bereich der verbotenen Zone etabliert werden und einen strahlungslosen Übergang der Elektronen vom Leitungs- in das Valenzband ermöglichen. Das Ziel, ein lumineszierendes Komposit herzustellen, kann auf diese Weise verhindert werden.

Im Hinblick auf die Erzeugung von stickstoffhaltigen III/V-Halbleiter-Nanopartikeln ist für die Synthese eine Ammoniak-Atmosphäre notwendig. Sie dient als Stickstoffquelle und wird thermisch aktiviert. In der nanoporösen Aluminiumoxidmembran inkorporierte Elektrolytanionen können bei hohen Temperaturen und Ammoniakatmosphäre zu einer Verfärbung der Membran führen. Kontaminierte Membranen entziehen sich damit jeglicher optischer Anwendungsmöglichkeit.

4.2.1 Dekontaminationsprinzip

Für die Galliumnitridsynthese ist das Tempern in Ammoniak bei hohen Temperaturen ein essentieller Synthese- und Optimierungsschritt.

Aus diesem Grund wurden in Vorversuchen Aluminiumoxidmembranen eine Stunde lang in einer Ammoniakatmosphäre erhitzt. Bei einer Temperatur von 1000°C verfärbten sich die in Oxalsäure hergestellten Membranen schwarz, während die in Schwefelsäure synthetisierten Membranen durch das Tempern bei 600°C eine gelbe Farbe annahmen. Die Farben der Membranen weisen in erster Näherung auf typische Reduktionsprodukte der jeweiligen Anionen hin.

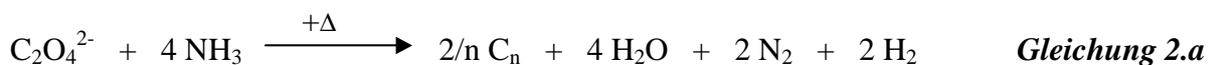
Die Verfärbung kann nicht durch das Tempern unter Stickstoff, oder im Luftstrom erzielt werden. Demnach werden die in der Membran lokalisierten Anionen durch den im Reaktionsraum befindlichen Ammoniak reduziert. Eine direkte Reduktion ist unwahrscheinlich. Vielmehr ist ein Ammoniakanteil von 15% bei einer Temperatur von 950°C in die Elemente dissoziiert^[70]. Demzufolge liefert Ammoniak in ausreichender Menge reduzierend wirkenden Wasserstoff.^[36]

Basierend auf den Ergebnissen der Vorversuche wird bei der entwickelten Membrandekontamination die Absicht verfolgt, die Membrananionen in flüchtige Verbindungen zu überführen.

Das Dekontaminationskonzept beinhaltet maximal zwei Schritte. Im ersten Schritt werden die in der Membran inkorporierten Elektrolytanionen durch Ammoniak bei hohen Temperaturen reduziert. Idealerweise sollte die Reaktion zu einer flüchtigen Wasserstoffverbindung führen. Sollte dies nicht möglich sein, werden die aus dem Reduktionsschritt stammenden Verbindungen durch Erhitzen der Membran im Luftstrom oxidiert und damit in flüchtige Oxide überführt.

Die Dekontamination einer in Oxalsäure hergestellten Membran erfolgt sinngemäß nach den Reaktionsgleichungen 2 a und b. Im ersten Schritt werden die Oxalsäureanionen bei 1000°C im Ammoniakstrom eine Stunde lang reduziert. Die Membran verfärbt sich dabei schwarz. Hierbei ist die Bildung von Kohlenwasserstoffverbindungen nicht auszuschließen.

Reduktionsschritt



Oxidationsschritt



Im zweiten Schritt werden die Reduktionsprodukte oxidiert und damit in flüchtige Verbindungen überführt. Der Oxidationsschritt wird durch einstündiges Erhitzen der Membran auf 1000°C im Luftstrom herbei geführt. Dabei entfärbt sich die Membran vollständig.

Die Elementaranalyse zeigt deutlich, daß nach dem Durchlaufen eines Reduktions-Oxidationszyklus´ der durch Oxalatanionen verursachte Kohlenstoffgehalt um **96%** reduziert werden kann (siehe Tab. 1).

Tab. 1 *Elementaranalytische Ergebnisse von unbehandelten und dekontaminierten 40 V-Membranen.*

	C [%]
Unbehandelte Membran	0,93 ± 0,02
1. Zyklus	0,03 ± 0,02
2. Zyklus	0,04 ± 0,02

Eine weitere Dekontamination der Membran durch den Anschluß eines zweiten Zyklus´ ist, nach dem Ergebnis der Elementaranalyse, nicht möglich. Der ermittelte, leicht erhöhte Kohlenstoffgehalt liegt im Fehlerbereich des Meßverfahrens.

Wird die auf diese Weise dekontaminierte Membran, wie sie für die Synthese von Galliumnitrid gefordert wird, anschließend in Ammoniak bei 1000°C für eine Stunde getempert, führt selbst der geringe verbleibende Kohlenstoffrestgehalt zu einer schwarz-grauen Verfärbung der Membran. Mittels eines sich anschließenden Oxidationsschritts kann die Membran jedoch wieder entfärbt werden.

Diese Verfärbung tritt nicht ein, wenn die Temperatur der Ammoniakatmosphäre unterhalb von 650°C liegt. Demnach steht die bei 40 V in Oxalsäure hergestellte Membran nur solchen Synthesen zur Verfügung, bei denen die Ammoniaktemperatur diesen Wert nicht überschreitet.

Zur Forcierung der Umsetzung von Ammoniak mit den in der Membran inkorporierten Anionen wird im Falle der in Schwefelsäure hergestellten Membran die Temperatur von 600°C auf 1000°C beim Dekontaminationszyklus erhöht. Der Reduktionsschritt bei 1000°C führt, im Gegensatz zu Versuchen bei 600°C, zu keiner Verfärbung der Membran. Die Elementaranalyse zeigt, daß der gesamte Schwefelgehalt durch das Tempern der Membran bei 1000°C im Ammoniak-Strom entfernt werden kann (siehe Tab. 2). Ein weiterer Oxidationsschritt ist nicht notwendig.

Tab. 2 Schwefelgehalt einer unbehandelten und einer dekontaminierten 20 V-Membran.

	S [%]
Unbehandelte Membran	5,18 ± 0,02
NH ₃ , 1000°C, 1 h	0,00 ± 0,02

Die Dekontamination erfolgt unter den Synthesebedingungen von Galliumnitrid (siehe Kapitel 6.4) Dennoch kommt die simultane Erzeugung von Nanopartikeln und Dekontamination der Membran nicht in Betracht, da bei der Dekontamination freiwerdende Verunreinigungen in die Nanopartikel eingebaut und die Eigenschaften der Nanopartikel beeinträchtigt werden können.

4.3 Mechanische Eigenschaften

4.3.1 Deformation durch thermische Belastung

Resultierend aus der hohen thermischen Belastung für die Eliminierung der Eigenlumineszenz werden makroskopische Deformationen der Membranen hervorgerufen. Dabei rollt sich die Membran entlang einer Achse um sich selbst auf (siehe Abb. 15).

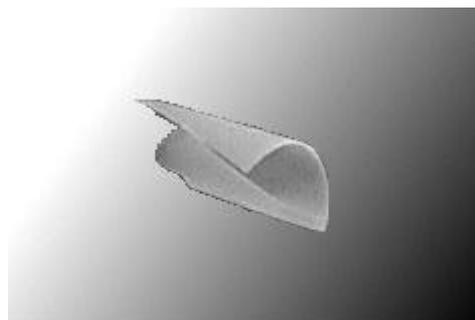


Abb. 15 Fotografische Abbildung einer 20V-Membran, 85µm Schichtdicke nach einstündigem Tempern bei 1000°C (Membran ist aufgrund ihrer Transparenz elektronisch verfremdet).

Zur Vermeidung von Halbleiterpartikeln auf der Membranoberfläche muß diese während der Präparation zugänglich sein, damit auf der Oberfläche befindlicher „Precursor“ entfernt werden kann. Die durch das Tempern verursachte Deformation ist in dem gezeigten Beispiel aber derart extrem, daß eine Weiterverarbeitung der Membran nicht in Frage kommt.

Als Maß für die Deformation soll an dieser Stelle das in die Ebene projizierte Längenverhältnis zwischen der ungetemperten und der getemperten Membran dienen. Die vermessene Länge ist senkrecht zur Deformationsachse der getemperten Membran angeordnet (siehe Abb. 16).

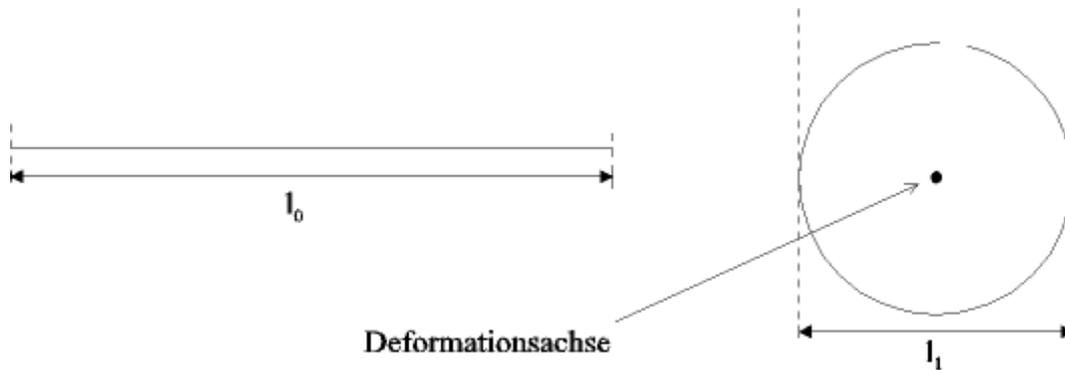


Abb. 16 Definition des Deformationsgrades D_{AAM} : l_0 = Ausdehnung der Membran vor dem Tempern, l_1 = in die Ebene projizierte Ausdehnung der Membran nach dem Tempern.

$$D_{AAM} = \frac{l_1}{l_0} \quad \text{Gleichung 3}$$

D_{AAM} = Deformationsgrad

Mit zunehmendem Aufrollen, das heißt zunehmender Deformation der Membran, nimmt das Verhältnis zwischen der in die Ebene projizierten Länge der getemperten Membran zur Ausdehnung der ungetemperten Membran ab. Reduziert sich die in die Ebene projizierte Länge (l_1) nach dem Tempern auf einen Wert, der dem Durchmesser eines Kreises mit dem Umfang der Ausgangslänge (l_0) entspricht, so hat sich die Membran ein Mal um sich selbst aufgewickelt. Der Deformationsgrad nimmt dann den Wert $D_{AAM} = 1/\pi$ an. Im Gegensatz hierzu besitzt eine nicht deformierte Membran den Grenzwert eins ($l_1 = l_0$).

Der eingeführte Deformationsgrad gibt somit anschaulich die Deformationssituation wieder und erlaubt eine numerische Präsentation experimenteller Zusammenhänge.

Idealisiert wird bei der Definition des Deformationsgrades vorausgesetzt, daß das Aufrollen kreisförmig erfolgt. Aus diesem, sowie aus meßtechnischen Gründen, besitzt der Deformationsgrad eher eine qualitativ beschreibende Aussagekraft.

Hinsichtlich einer Optimierung des Membranverhaltens bei hohen Temperaturen sollen die Aufheiz- und Abkühlrate sowie die folgenden charakteristischen Eigenschaften der Membran eingehender auf ihren Einfluß untersucht werden:

- Einfluß der Barrierschicht
- Dicke der Membran
- Reinheit des anodisierten Aluminiums

4.3.1.1 Einfluß der Barrierschicht

AFM-Untersuchungen der getemperten Membranen zeigen, daß die poröse Seite in jedem Fall auf der äußeren Seite der zusammengerollten Membran liegt und die Rotationsachse grundsätzlich parallel zur Oberfläche der Membran verläuft. Die festgestellte Situation bezüglich der Deformation einer Membran durch das Tempern ist in Abb. 17 schematisiert dargestellt.

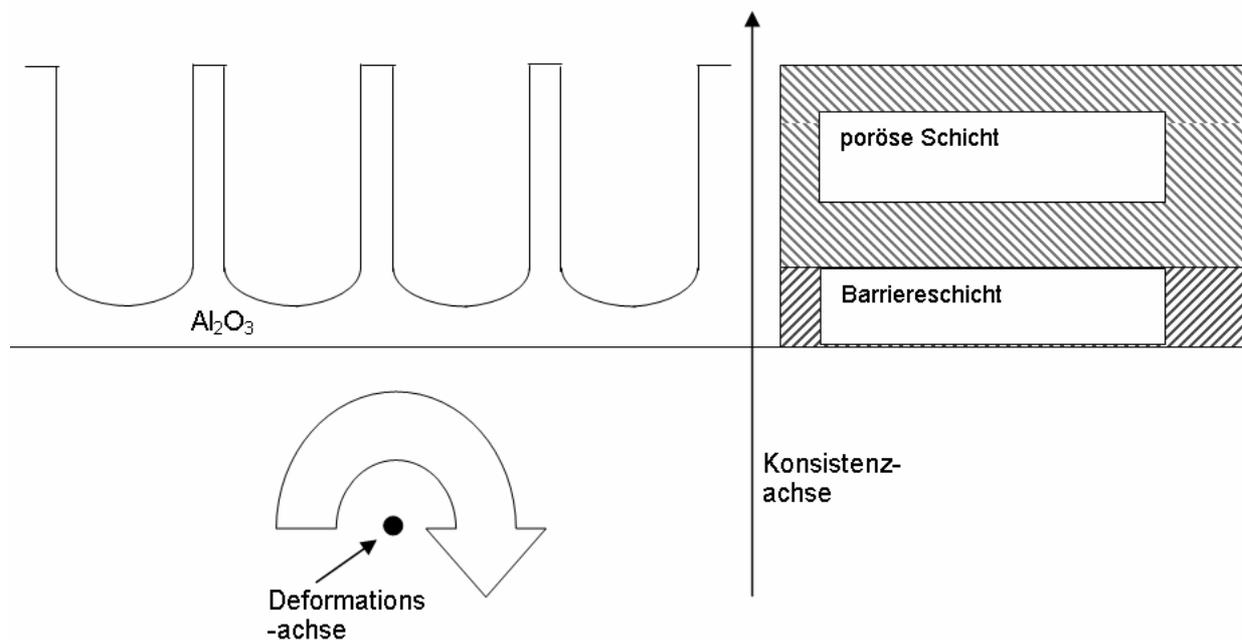


Abb. 17 Deformation einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran nach dem Tempern.

Grundvoraussetzung für eine Deformation, in der Form wie sie beobachtet wird, ist eine unterschiedliche Entwicklung der Ausdehnung in den einzelnen Schichten entlang der

Konsistenzachse (s. Abb. 17) während des Temperns^{3.)}. Bei den Schichten entlang der Konsistenzachse handelt es sich um die poröse Schicht der Membran, gefolgt von der darunter liegenden Barrierschicht. Der Hauptunterschied ist, daß im Gegensatz zur porösen Schicht die Barrierschicht in massiver Form auftritt (vgl. Abb. 11). Darüber hinaus ist die aus reinem Aluminiumoxid bestehende Schicht in der Barrierschicht horizontal und ohne Unterbrechung über die gesamte Fläche angeordnet, während diese Schicht im porösen Bereich mit dem Porenverlauf senkrecht zur Oberfläche orientiert ist.

Entsprechende Differenzen existieren bezüglich der horizontalen und vertikalen Anordnung auch im Fall der anionenkontaminierten Schicht. Sie verläuft im porösen Bereich senkrecht zur Oberfläche, entlang der äußeren Porenwände. An den Porenfundamenten ist sie vertikal angeordnet und wird regelmäßig durch die Porenwände unterbrochen.

Während des Temperns auf 1000°C findet eine Dehydratation sowie ein Phasenübergang statt. Entsprechend der unterschiedlichen Schichtanordnungen sollte dieser Prozeß in der porösen Schicht eine geringe Änderung der Höhe und in der Barrierschicht eine einseitige Änderung der Flächenausdehnung zur Folge haben. Demnach wäre speziell die Barrierschicht für die Deformation verantwortlich (siehe Abb. 18).

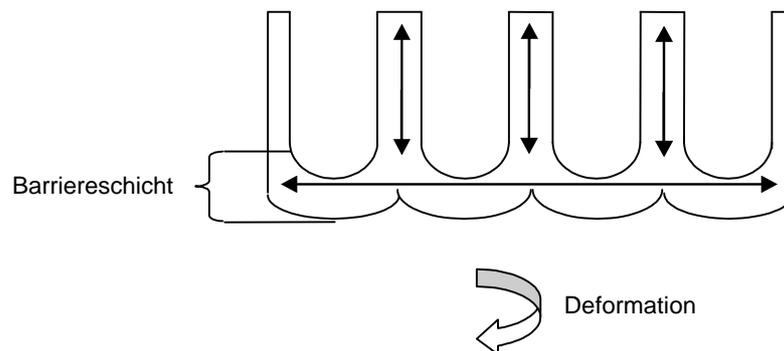


Abb. 18 Modell zur Erklärung der Membrandeformation, hervorgerufen während des Temperns durch die Barrierschicht. Die Pfeile beschreiben die Richtung, in der eine vorausgesetzte Änderung der Ausdehnung erfolgt. Vertikale Längenänderungen führen zu keiner Deformation, während eine Änderung in der Barrierschicht einseitig ist und daher eine Krümmung der Membran hervorruft.

Basierend auf dieser Erkenntnis wurde versucht, die Barrierschicht zu entfernen, um auch nach dem Tempern mit planaren Membranen arbeiten zu können. Dazu wurde die Barrierschicht der Membran durch Aufschwimmen der ca. 85 µm dicken, bei 20 V und 40 V hergestellten Membranen auf einer 0,1 molaren Kaliumhydroxidlösung mit

^{3.)} Das Verhalten der Membran ähnelt einem „Bimetall“, das aus zwei Metallen mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besteht und sich bei wechselnder Temperatur krümmt.

Ätzzeiten von 10, 20, 30 und 40 Minuten entfernt. Der Deformationsgrad lag nach dem Tempern bei 1000°C im Bereich von 0,3 (siehe Abb. 19). Damit sind die einseitig geätzten Membranen ungeeignet für die Herstellung von III/V-Halbleiterkompositen.

Weiterhin wurde in einer zweiten Versuchsreihe berücksichtigt, daß der Ätzprozeß selbst zu einseitigen Veränderungen führen kann. Aus diesem Grunde wurde in einer anschließenden Versuchsreihe sowohl die Barrierschicht, als auch für die gleiche Zeit die Porenseite der Membran mit Kaliumhydroxidlösung abgeätzt. Das Aufheizen der Membranen auf 1000°C für eine Stunde führte zu einer unverändert starken Deformation der Membranen (siehe Abb. 20).

Die Unabhängigkeit des Deformationsgrades von den variierten Membraneigenschaften weist darauf hin, daß die Deformationen durch thermische Belastung der Membran nicht durch die Unterschiede zwischen Barrierschicht und poröser Schicht hervorgerufen werden, sondern auf einen Zusammensetzungsgradienten innerhalb der porösen Schicht zurück zu führen sind.

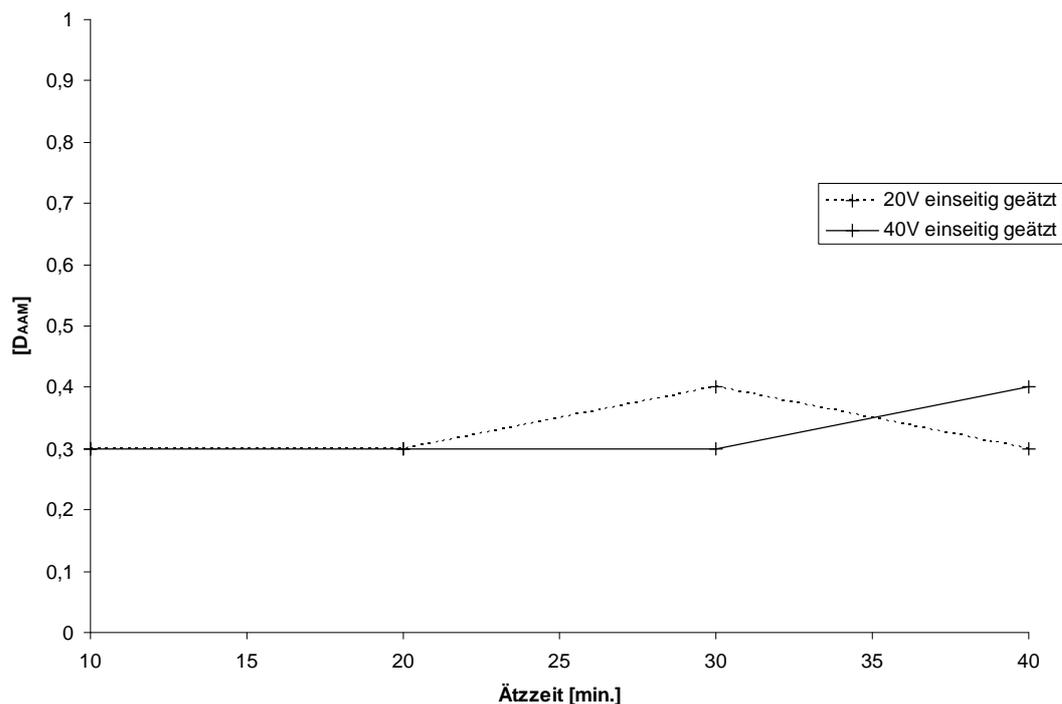


Abb. 19 Einfluß unterschiedlicher Ätzzeiten auf den Deformationsgrad im Falle von einseitig geätzten Membranen. Schichtdicke: 20 V-Membran: 85 µm, 40 V-Membran: 80 µm. Reinheit des anodisierten Aluminiums >99,9%.

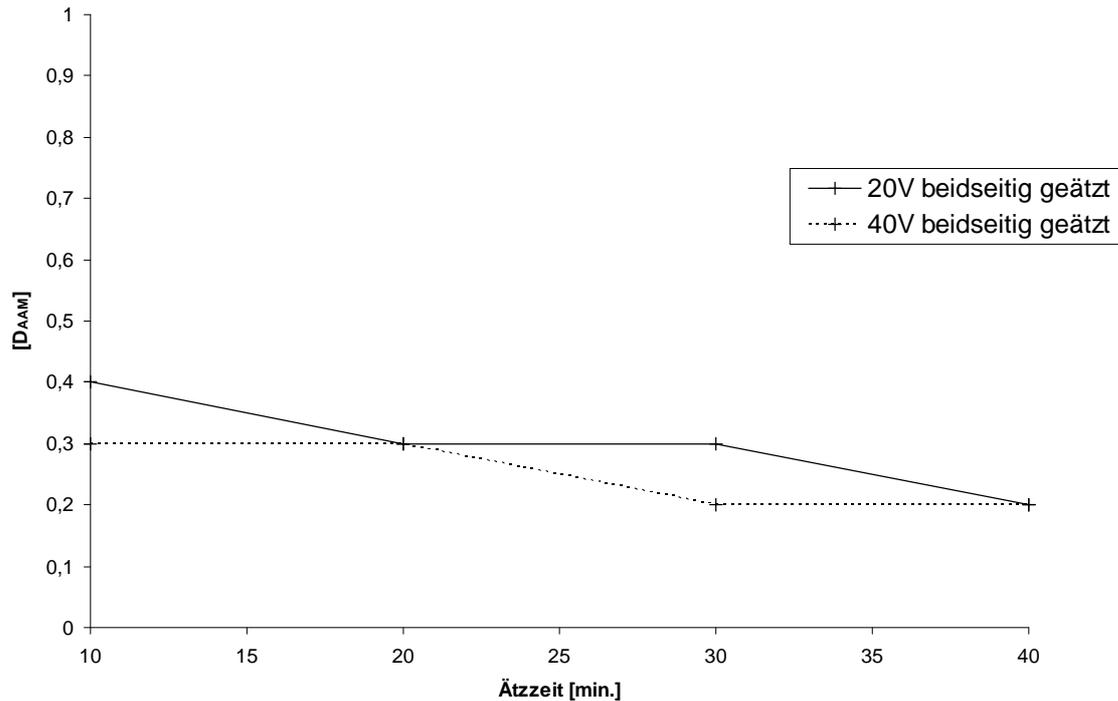


Abb. 20 Einfluß unterschiedlicher Ätzeiten auf den Deformationsgrad im Falle von beidseitig geätzten Membranen. Schichtdicke: 20 V-Membran: 85 μm , 40 V-Membran: 80 μm . Reinheit des anodisierten Aluminiums >99,9%.

4.3.1.2 Heiz- und Abkühlrate

Ein weiterer Lösungsansatz besteht darin, die Membran mit unterschiedlichen Aufheizraten an die benötigten 1000°C heranzuführen und wieder auf Raumtemperatur abzukühlen. Generell stehen sowohl sehr hohe, als auch extrem niedrige Aufheiz-, bzw. Abkühlraten zur Diskussion.

Bei einer sehr niedrigen Aufheizrate wird das Ziel verfolgt, evtl. auftretende Spannungen im Material durch eine entsprechende Temperaturverweilzeit zu reduzieren. Dabei soll dem Gitter des zu tempernden Materials die Möglichkeit gegeben werden, sich zu reorganisieren.

Bei einer hohen Aufheizrate- und Abkühlrate wurde unterstellt, daß diese Reorganisation zu einer Deformation führt und deshalb dieser Zeitraum so kurz wie möglich gehalten werden sollte.

Die Versuche wurden mit 20 V und 40 V-Membranen, jeweils mit einer Stärke von 85 μm bzw. 80 μm . Die Ergebnisse sind in Abb. 21 dargestellt.

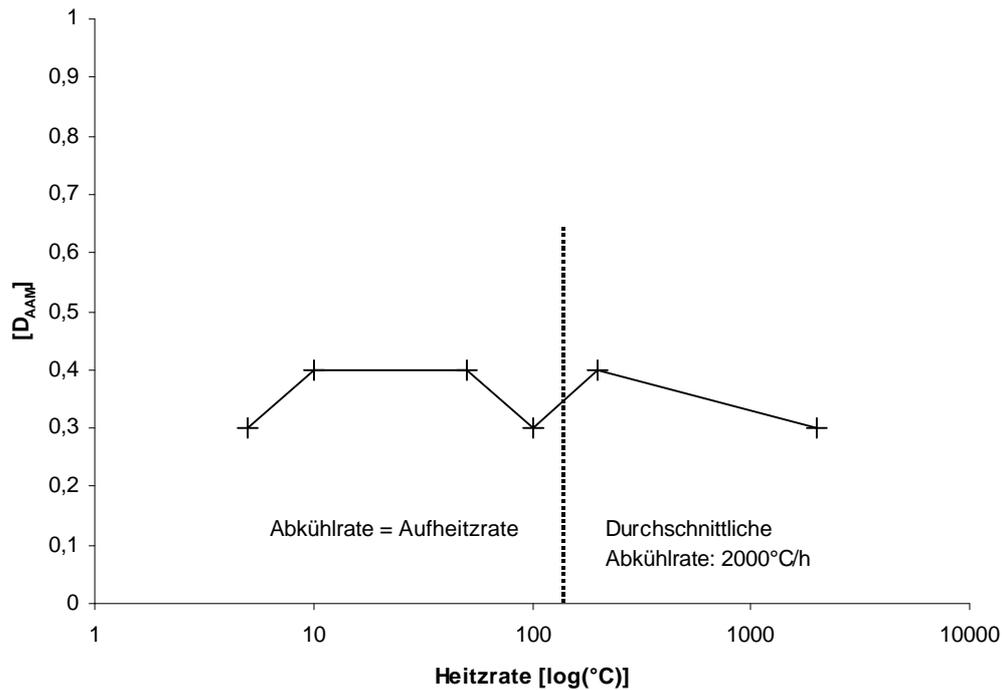


Abb. 21 Deformationsgrad als Funktion der Abkühl- und Aufheizraten. Reinheit des Aluminiums > 99,9%, Schichtdicke der 20V-Membran: 85µm.

Der Deformationsgrad zeigt in keinem der Versuche eine Abhängigkeit von der Aufheiz- bzw. Abkühlrate. Alle Temperversuche führten zu stark deformierten Membranen.

4.3.1.3 Membranschichtdicke

Ein weiteres Membrancharakteristikum ist die Schichtdicke. Sie beeinflusst die mechanische Flexibilität und steht mit ihr in reziprokem Zusammenhang^[49].

Die für diese Versuchsreihe hergestellten Membranen besitzen Schichtdicken von 60, 85, 110, 150, 170 und 195 µm. Die thermische Belastung wird wie bei den übrigen Versuchen durch Tempern der Membran für eine Stunde bei 1000°C hervorgerufen. Nachfolgend ist die Abhängigkeit des Deformationsgrades als Funktion der Schichtdicke für eine 20V-Membran aufgeführt.

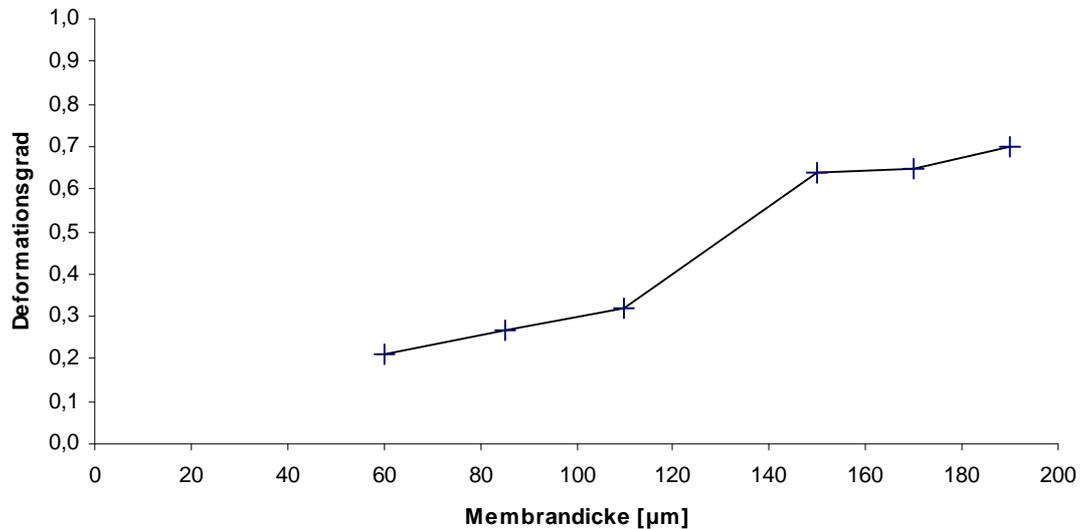


Abb. 22 Deformationsgrad als Funktion verschiedener Membranschichtdicken einer bei 20 V in Schwefelsäure hergestellten Membran. Reinheit des anodisierten Aluminiums >99,9%.

Ab einer Dicke von 150 μm erreicht der Deformationsgrad einen Wert von 0,6, der eine Weiterverarbeitung der hergestellten Membranen zuläßt.

Demnach ist die Abnahme der Flexibilität durch Erhöhung der Schichtdicke ein wichtiger Parameter für die Erzeugung von Membranen, die sich hinsichtlich der Erzeugung eines III/V-Halbleiter-Membran-Komposits eignen.

4.3.1.4 Anodisierzeit

Aufgrund des gezeigten Zusammenhangs zwischen Deformationsgrad und Schichtdicke der nanoporösen Aluminiumoxidmembran wurde versucht, die Flexibilität durch einen Anstieg der Schichtdicke auf mehr als 200 μm weiter zu reduzieren und damit optimierte Werte für den thermischen Deformationsgrad nahe eins zu erreichen.

Die Membranschichtdicke ist bei festgelegten Synthesebedingungen eine Funktion der Anodisierzeit. Mit zunehmender Membrandicke vergrößern sich die Transportwege zwischen der Grenzfläche Elektrolyt/Aluminiumoxid, entlang der Poren bis zur Barrierschicht. Ab einer bestimmten Transportdistanz ist nicht mehr das Porenwachstum geschwindigkeitsbestimmend, sondern der Transportprozeß entlang der Membranporen.

Neben der Membranbildung ist auf der anderen Seite die Auflösung der äußersten Schicht durch den Elektrolyten zu berücksichtigen. Folglich kann die Membranstärke nicht unendlich groß werden. Ab einem bestimmten Wert stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem durch Transportvorgänge gehemmten Porenwachstum und der Auflösung an der dem Elektrolyten zugewandten Porengrenzfläche ein.

Nachfolgend ist die Abhängigkeit zwischen der Anodisierzeit und der Membrandicke für eine 20V Membran aufgeführt.

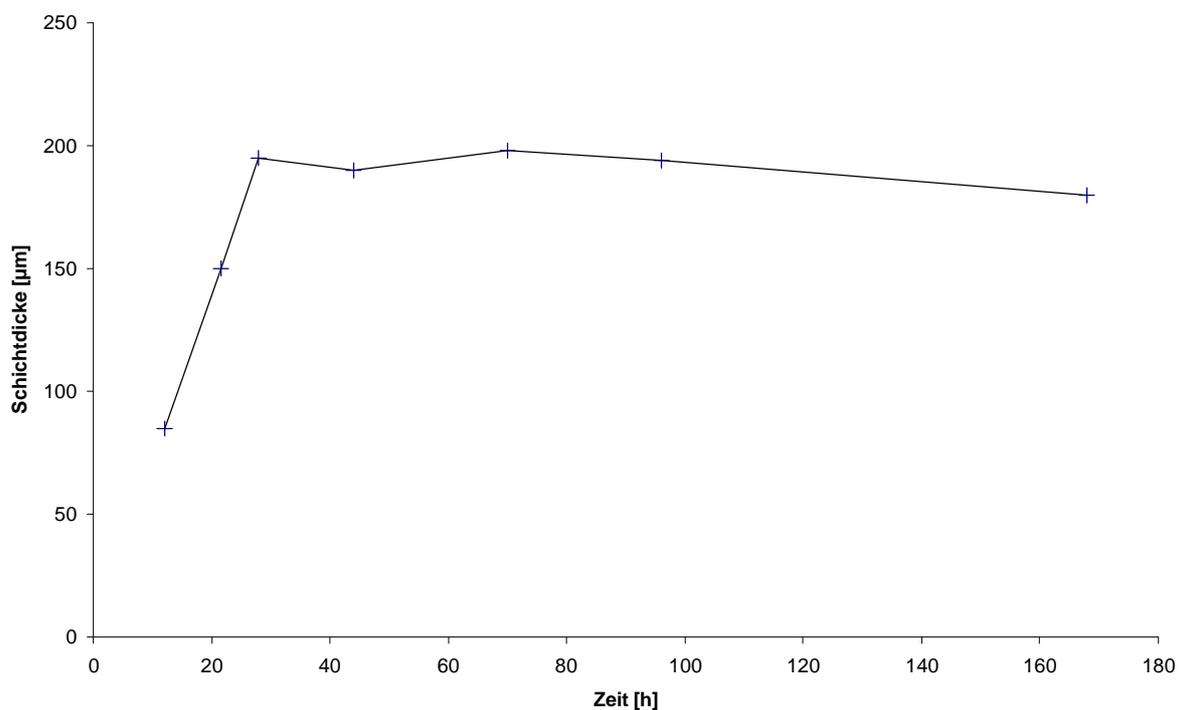


Abb. 23 Membranschichtdicke einer bei 20 V in Schwefelsäure hergestellten Membran in Abhängigkeit von der Anodisierzeit.

Die Versuche wurden in 10 proz. Schwefelsäure, bei 0°C und einer Anodisierspannung von 20V durchgeführt. Der Anodisierzeitraum erstreckt sich dabei bis zu einer Woche. Die Membranschichtdicke erreicht nach einer Zeit von 28 Stunden ein Maximum von 195 µm, und nimmt danach bis zu einer Anodisierzeit von einer Woche in geringem Maße ab. In Abb. 24 ist die AFM-Aufnahme der Porensseite einer Aluminiumoxidmembran dargestellt, die durch einen einwöchigen Anodisierprozeß hergestellt wurde.

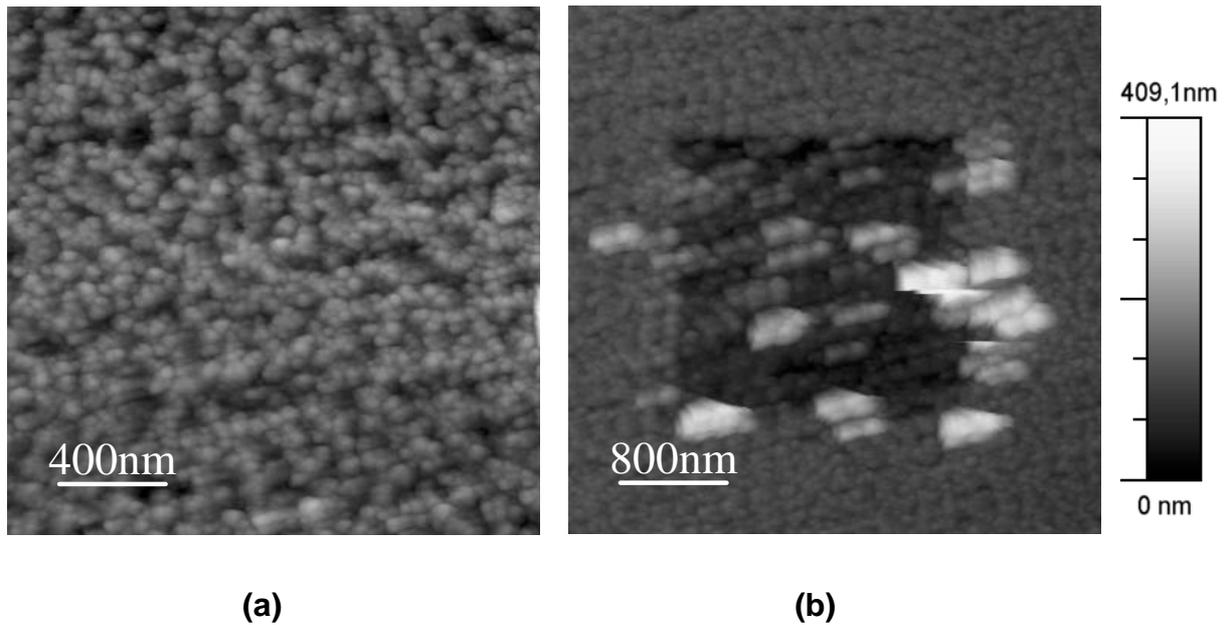


Abb. 24 Porensseite mit lose anhaftendem Oberflächenmaterial (a), das mit der AFM-Spitze entfernt wurde (b). Der Anodisierungsprozess dauert eine Woche und wird in 10proz. H_2SO_4 bei $0^\circ C$ und einer Spannung von 20V durchgeführt.

Die Aufnahmen zeigen auf den Poren befindliches Material (Abb. 24.a), das die Porenöffnungen überdeckt. Diese Schicht kann mit der AFM-Spitze ohne größere Kraftaufwendung abgetragen werden (Mitte der AFM-Aufnahme in Abb. 24.b) und liegt demnach lose auf der Oberfläche auf.

Das auf den Poren liegende Material blockiert den für das Oxidwachstum wichtigen Transportweg zwischen dem Elektrolyten und den Porenfundamenten. Die Auflösung des Oxids an der Oberfläche der Membran wird hingegen nicht durch die Porenlänge beeinträchtigt, und die Gleichgewichtsschichtdicke der Membran nimmt mit zunehmender Anodisierungszeit weiter ab.

4.3.1.5 Reinheit des anodisierten Aluminium

Die Eigenschaften von Festkörpern werden durch inkorporierte Verunreinigungen beeinflusst^[71]. Das Ausmaß der Verunreinigungen in der hergestellten Aluminiumoxidmembran wird durch die Reinheit des anodisierten Aluminiums festgelegt. Aus diesem Grunde ist eine Steigerung der Reinheit des zur Anodisierung verwendeten Aluminiums von $> 99,9\%$ auf $> 99,999\%$ sinnvoll.

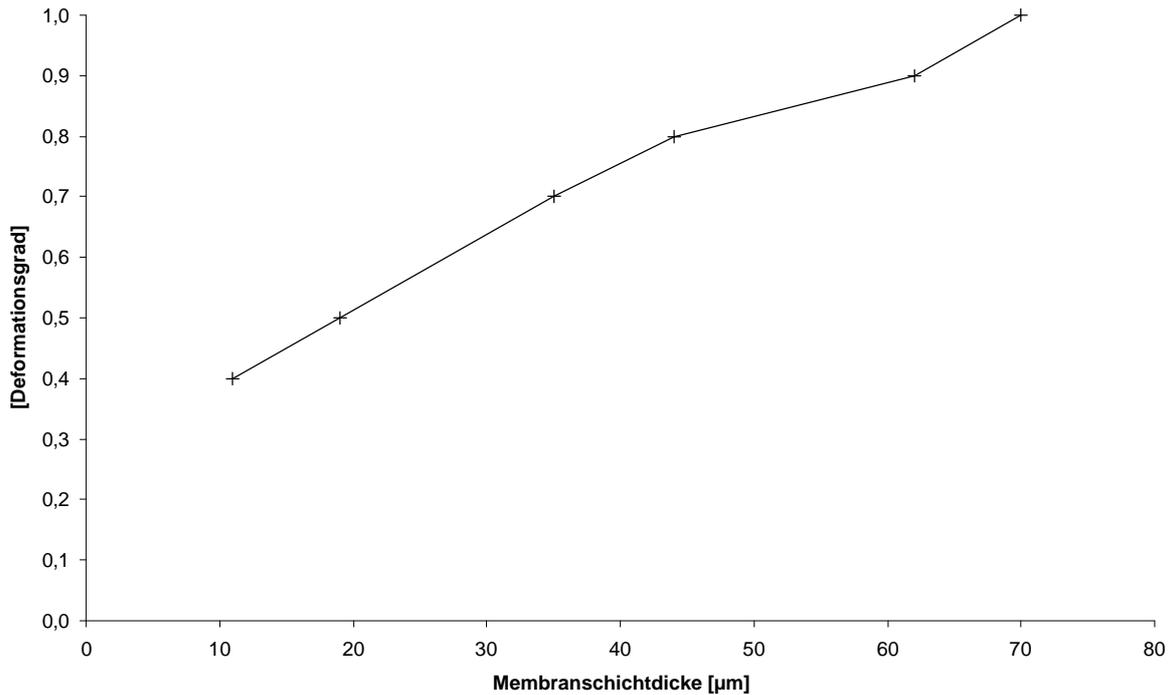


Abb. 25 *Deformationsgrad einer aus Al > 99,999% reinem Aluminium hergestellten Membran als Funktion der Schichtdicke.*

Die in Abb. 25 aufgeführten Deformationsgrade zeigen bereits ab einer Membranstärke von 19 µm einen für die Weiterverarbeitung akzeptablen Wert des Deformationsgrads.

Im Vergleich zu Membranen, die aus Aluminium mit einer Reinheit von Al > 99,9% hergestellt werden, führt die Anodisierung von Aluminium mit einer Reinheit von Al > 99,999% zu Membranen, die bei deutlich geringeren Membranstärken wesentlich bessere Deformationsgrade besitzen (vgl. Abb. 22). 70 µm dicke Membranen, hergestellt aus Aluminium mit einer Reinheit von Al > 99,999%, weisen praktisch keine nennenswerten Deformationen durch die thermische Belastung nach dem Tempern auf.

4.3.1.6 Präparation dünner Membranen

Im Gegensatz zu Membranen, die über einen relativ langen Zeitraum anodisiert werden, beeinflusst die Vorbehandlung des zu anodisierten Aluminiummetalls die resultierende Oberflächenbeschaffenheit der hergestellten Aluminiumoxidmembran wenn die Anodisierzeit im Bereich von mehreren Minuten bis zu einigen Stunden liegt.

Die nachfolgende AFM-Aufnahme zeigt die Poreseite einer im Verlauf von eineinhalb Stunden hergestellten Membran.

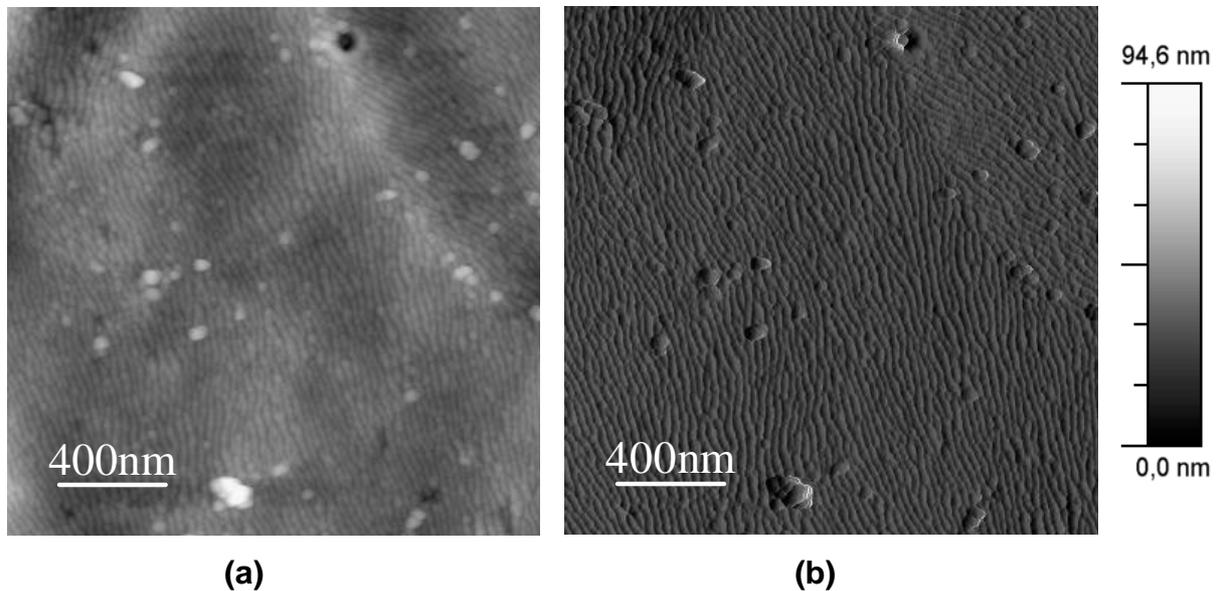


Abb. 26 AFM-Aufnahme der Poreseite einer 90 Minuten in 10 proz. Schwefelsäure bei 0°C und 20 V hergestellten Membran. (a) AFM-Aufnahme, (b) differenzierte Darstellung der AFM-Aufnahme.

Verursacht wird der Effekt durch den Elektropoliervorgang.

Das Polieren ist für die Reduktion der Oberflächenrauigkeit einer zur Darstellung der Membran verwendeten Aluminiummetalloberfläche notwendig. Dabei handelt es sich im Grunde um die Bildung einer Aluminiumoxidschicht, die aufgrund der eingestellten Bedingungen (hohe Temperatur und konzentrierte Säuren als Elektrolyt) sofort durch den Elektrolyten wieder aufgelöst wird. Unvermeidlich ist der Verbleib einer Schicht von nicht gelösten Aluminiumoxiden und -hydroxiden auf der Aluminiumoberfläche^[40]. Während der Membransynthese befindet sich diese Schicht zunächst auf der Poreseite einer entstehenden nanoporösen Aluminiumoxidmembran und führt zu den in Abb. 26 beobachteten Strukturen. Maßgeblichen Einfluß auf diese Nanostrukturen der auf der Poreseite befindlichen Schicht besitzen die Parameter des Elektropoliervorgangs, da diese die Art der zurückbleibenden Reste auf dem Metall bestimmt^[40].

Zum Beweis, daß bei diesem Anodisierprozeß tatsächlich Porenwachstum stattfindet, ist in Abb. 27 eine AFM-Aufnahme der Barrierschicht gezeigt. Diese Schicht der Membran kann durch oxidative Entfernung des anhaftenden Aluminiums freigelegt werden und zeigt die für eine nanoporöse Aluminiumoxidmembran charakteristischen konvexen Ausformungen der Barrierschicht an der Wachstumsgrenze (Abb. 27).

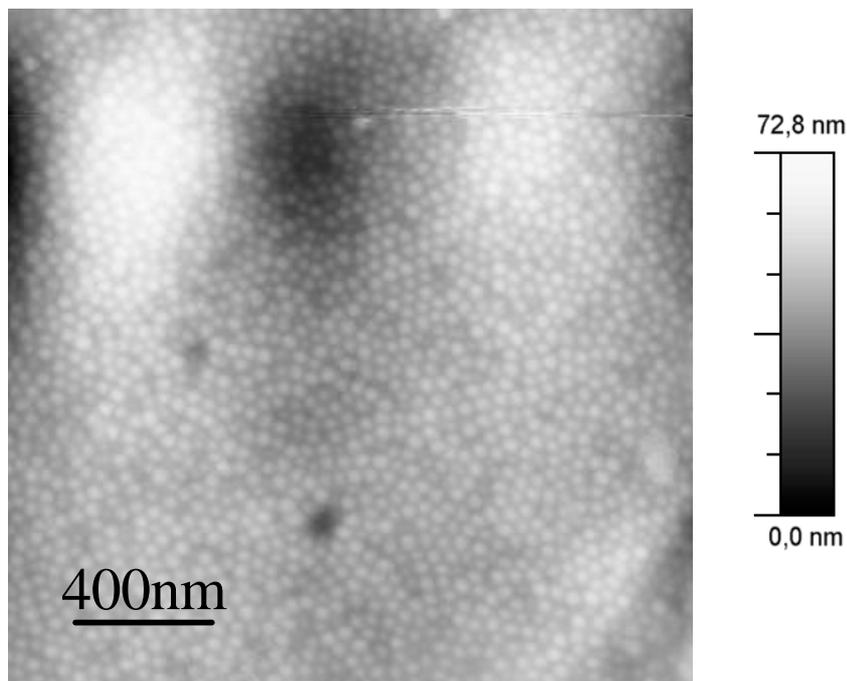


Abb. 27 AFM-Aufnahme der Barriere-seite einer Membran die 90 Minuten in 10 proz. Schwefelsäure bei 0°C und 20V anodisiert wurde.

Für kurze Anodisierzeiten ist eine Entfernung der auf dem Metall befindlichen Rückstände vor dem eigentlichen Anodisierprozeß unerlässlich. Besonders geeignet ist die 30 minütige Behandlung mit 70°C heißer Chrom-Phosphorsäure. Sie erlaubt das selektive Auflösen der aus Aluminiumoxid und -hydroxiden bestehenden Elektropolierreste, wobei das Aluminium selbst nicht angegriffen wird. Die AFM-Aufnahme in Abb. 28 zeigt frei zugängliche Porenstrukturen. Lediglich geringe Rückstandsmengen auf der Porenoberfläche lassen sich feststellen.

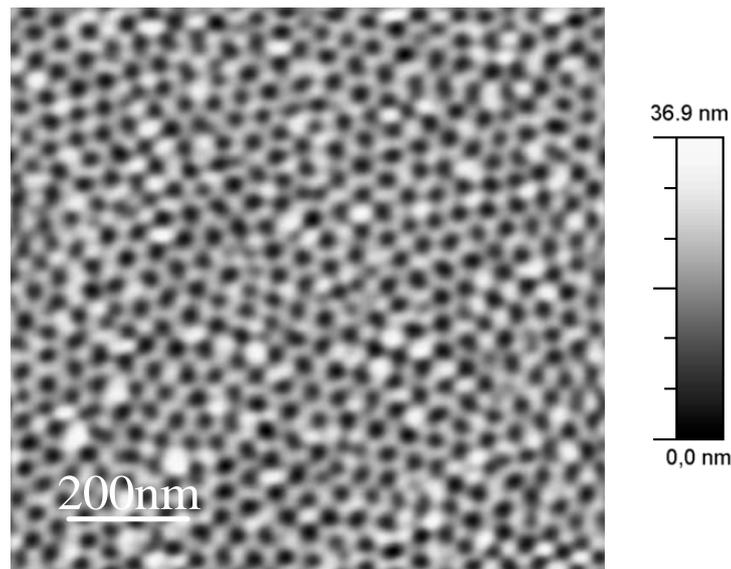


Abb. 28 AFM-Aufnahme der Porensseite einer bei 20V in 10 proz. H_2SO_4 und $0^\circ C$ hergestellten Membran. Die Elektropolierrückstände sind mit Chrom-Schwefelsäure nach dem Polieren und vor der Anodisierung entfernt worden. Anodisierzeit: 110 Minuten.

Eine Erhöhung der Anodisierzeit auf 20 Stunden macht die Vorbehandlung des elektropolierten Aluminiummetalls überflüssig und verringert den präparativen Arbeitsaufwand. Dokumentiert wird die frei zugängliche Porenschicht einer 20V-Membran durch das AFM-Bild in Abb. 29.

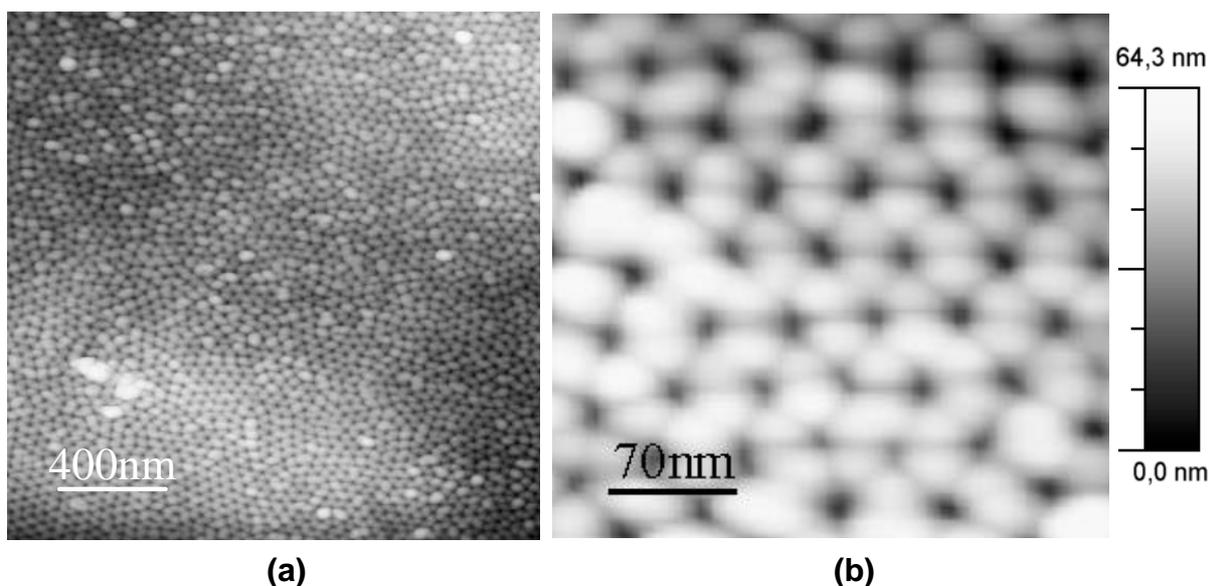


Abb. 29 AFM-Aufnahme der Porensseite einer 20 Stunden bei 20V in 10 proz. H_2SO_4 und $0^\circ C$ hergestellten Membran. Abb. (a) zeigt die AFM-Aufnahme und (b) eine Ausschnitts-Vergrößerung.

Dieser Effekt basiert auf dem Auflösungsvermögen der als Elektrolyt verwendeten Schwefelsäure gegenüber den aus Hydroxiden und Oxiden bestehenden Elektropolierrückständen. Bei einer verlängerten Anodisierzeit reicht die Kontaktzeit für eine vollständige Entfernung dieser Oberflächenverunreinigungen von der Porenschicht aus.

Zusätzlich ist die Neigung, hexagonale Anordnungen der Porenzellen auszubilden, in Abb. 29 zu erkennen. Ein Vergleich mit dem in Abb. 28 gezeigten AFM-Bild einer über 110 Minuten entstandenen Membran verdeutlicht, daß mit erhöhter Anodisierzeit die Tendenz zur Ausbildung von hexagonalen Porenzellenanordnungen zunimmt.

Dies ist zu erwarten, da mit einer ausgedehnten Anodisierzeit eine länger andauernde, den Selbstorganisationsprozeß bedingende, repulsive Interaktion zwischen den Zellenporen stattfindet und demnach in Summe über die Anodisierzeit geordnetere Strukturen resultieren^[72].

4.4 Strukturelle Integrität

Voraussetzung für die Verwendung der Aluminiumoxidmembranen als Templat für die Erzeugung von Nanopartikeln ist der Nachweis, daß die Membranporen nicht durch die beschriebenen Optimierungen kollabieren.

Aufgrund der zuvor beschriebenen optimalen Eigenschaften sowie unter Berücksichtigung, daß die Dekontamination im Fall der 20 V-Membran, verglichen mit der einer 40 V-Membran, eine gravierendere Änderung hervorruft (siehe Kapitel 4.2), soll der Nachweis über den Porenerhalt exemplarisch an einer bei 20 V hergestellten Membran geführt werden.

Neben der Rasterkraftmikroskopie werden die Charakteristika der 20 V-Membran durch die Aufnahme einer Sorptionsisotherme vervollständigt.

Nachfolgend ist die AFM-Aufnahme einer 20 V-Membran abgebildet. Die Membran ist von ihren Sulfatanionen durch das Dekontaminationsverfahren befreit und besitzt eine Stärke von 195 µm.

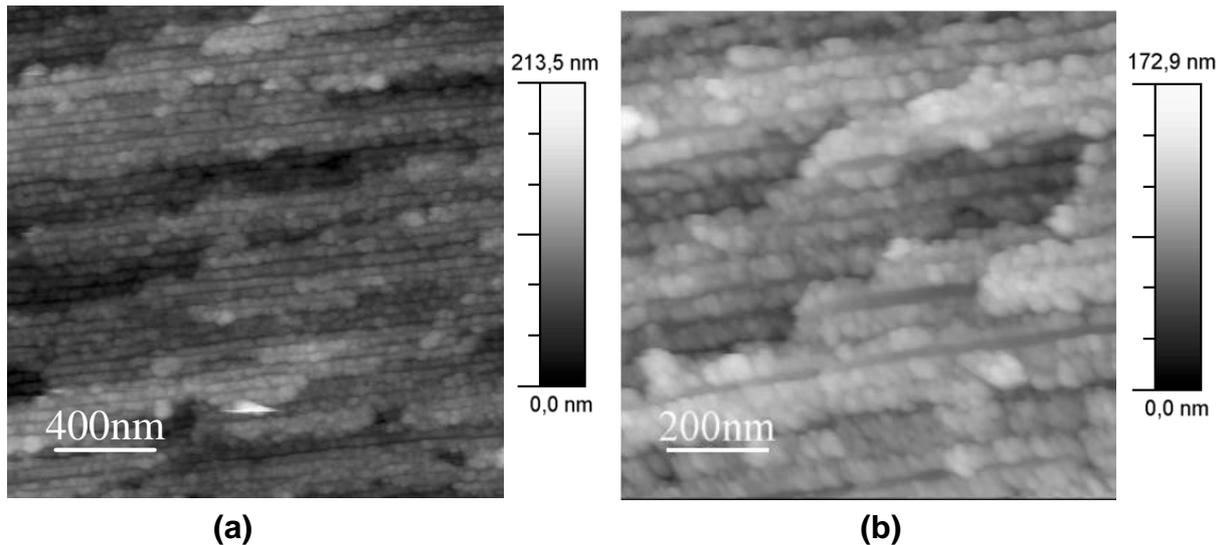


Abb. 30 AFM-Querschnittaufnahmen einer dekontaminierten 20V-Membran. Aufnahme (a) zeigt eine Übersicht und (b) einen vergrößerten Ausschnitt.

Die Bruchkante der Membran ist dem Porenverlauf nicht vollständig parallel angeordnet und ermöglicht auf diese Weise den Einblick in verschiedene Porenebenen. Die Übersicht in Abb. 30.a zeigt den nicht beeinträchtigten, parallelen Verlauf der Poren. Ein vergrößerter Ausschnitt in Abb. 30.b verdeutlicht den Erhalt der Porengeometrie und der engen Porenradienverteilung. Thermische Belastung und vorherige Dekontamination der Membran beeinträchtigt demnach weder den Verlauf der Poren noch die Porengeometrie.

Bei einer 20 V-Membran liegt der zu erwartende Porendurchmesser bei ca. 25 nm^{[39][42][46]}. Für die Aussagekraft der in dieser Arbeit erstellten AFM-Aufnahmen muß in diesem Durchmesserbereich der geometrische Einfluß der Sonde berücksichtigt werden^[73].

Aus der Ebene herausragende Objekte wechselwirken mit den seitlichen Begrenzungen der AFM-Spitze. Bei der Untersuchung einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran sind die Porenwände als aus der Ebene herausragende Objekte zu verstehen, wie in Abb. 31 schematisch dargestellt wird.

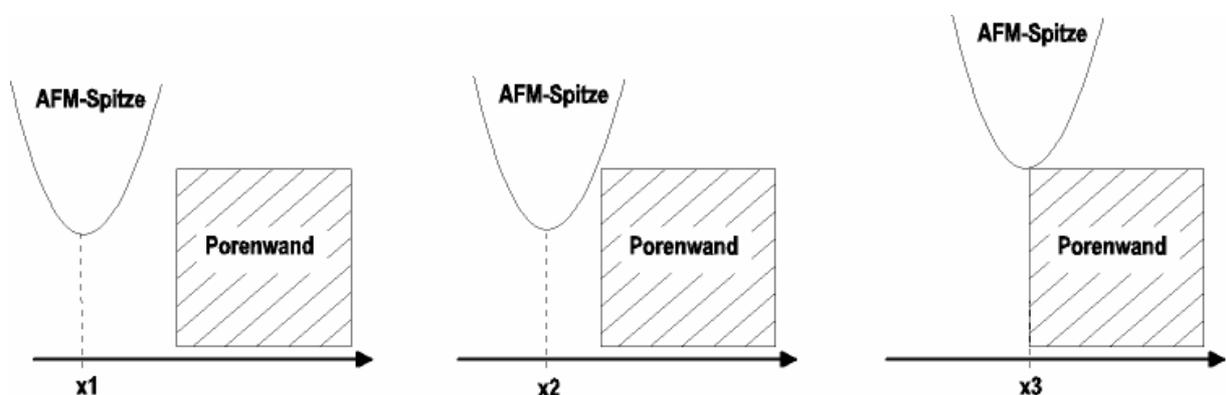


Abb. 31 Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und dem aus der Ebene herausragendem Objekt.

Die Wechselwirkung zwischen Objekt und Spitze setzt ab der halben Spitzenbreite ein (siehe Abb. 31, x2). Gekennzeichnet ist dieser Punkt durch eine vertikale Positionsänderung der Spitze. Diese Änderung der Höhe, wird bis die Spitzenmitte die Höhe des Objektes erreicht, fort dauern (siehe Abb. 31, x3). Die Höhe einzelner Objekte wird aus diesem Grund korrekt abgebildet.

Übertragen auf die geometrische Situation einer Pore bedeutet dies, daß das Ende der Pore durch die Aufwärtsbewegung, und daß der Anfang durch die Abwärtsbewegung der AFM-Spitze gekennzeichnet ist.

Zur Abschätzung des tatsächlichen Porendurchmessers einer dekontaminierten 20V-Membran wird die erste Ableitung des Höhenprofils verwendet, in der die Anfangsbewegungen der AFM-Spitze bei Erreichen der Porenwände deutlich als Wendepunkte zu erkennen sind.

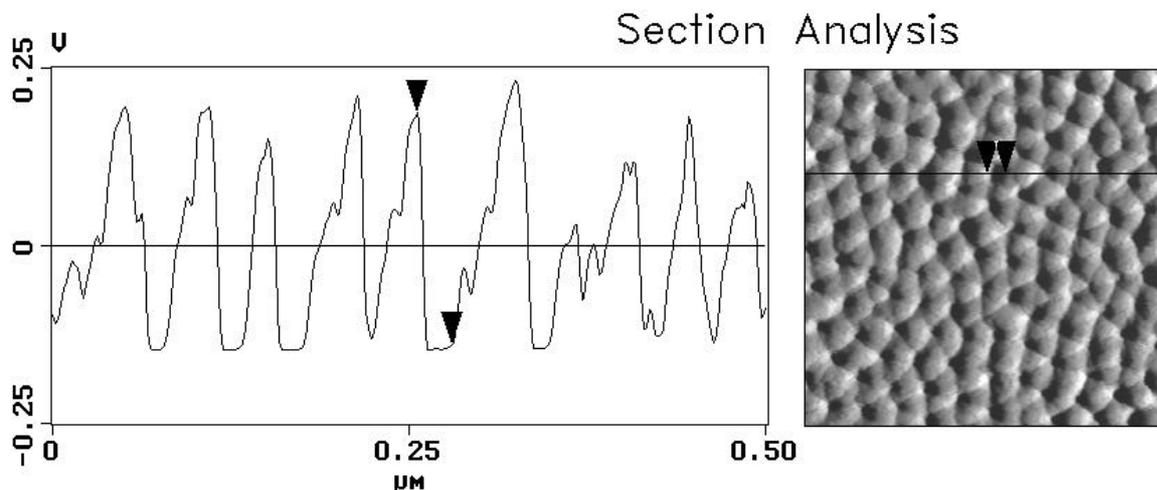


Abb. 32 1. Ableitung des AFM-Höhenprofils einer bei 20 V in Schwefelsäure hergestellten, dekontaminierten Membran. Die den Porenanfang und das Porende kennzeichnenden Wendepunkte sind in der AFM-Aufnahme in Form von Pfeilspitzen dargestellt.

Die Bestimmung des Porendurchmessers anhand der Distanz zwischen dem gekennzeichneten Maximum zum Minimum im Höhenprofil der Membranoberseite, und damit der abgeschätzte Porendurchmesser, liegt im Bereich von 24,5 nm.

Die Raster-Kraft-Mikroskopie stellt Oberflächentopologien dar, die der Sonde zugänglich sind. Demnach ist eine simultane Erfassung aller Poren und damit eine Aussage über das Porenkollektiv nicht möglich. Die oftmals zur Charakterisierung von Membranen herangezogene Transmissionselektronenmikroskopie ist in der Lage, unterschiedliche Kontraste innerhalb der Poren abzubilden. Diese deuten lediglich auf unterschiedliche chemische oder strukturelle Konsistenzen hin ^{[49][53]}. Im Gegensatz hierzu erlaubt die Aufnahme einer Sorptionsisotherme auch die Registrierung von Kavitäten bis hinunter zu 1 nm.

Die Verteilung des Nanoporenvolumens in Bezug auf den Porendurchmesser wird nach Barrett, Joyner und Halenda (BJH) ermittelt ^[74]. Hierfür wird zunächst eine Adsorptionsisotherme nach der von Brunauer, Emmet und Teller ^{[75][76]} entwickelten Methode (BET-Methode) von der 20 V Leermembran erstellt.

Die BET-Isotherme wird mit Stickstoff als Adsorptiv bei 77,3 K (Siedepunkt des Stickstoffs) aufgezeichnet. Dabei wird unter isothermen Bedingungen der Gasdruck p , ausgehend vom Vakuum bis zum Sättigungsdampfdruck p_0 erhöht und die vom porösen Festkörper adsorbierte Menge des Adsorptivs ($V_{\text{Ads.}}$) gemessen. Der Adsorptionsast der Isotherme resultiert aus der Auftragung des Relativdrucks (p/p_0) gegen die verbrauchte Menge des Adsorptivs Stickstoff. Durch Umkehrung des Prozesses wird der Desorptionsast erfaßt. Die Reduzierung des Drucks führt dabei zum Verdampfen des Stickstoffs, der im Adsorptionsschritt in den Poren kondensierte. Liegt der Porendurchmesser unter 100 nm, so tritt die in Abb. 33 zu beobachtende Hysterese der Adsorptions- Desorptionsisothermen auf.

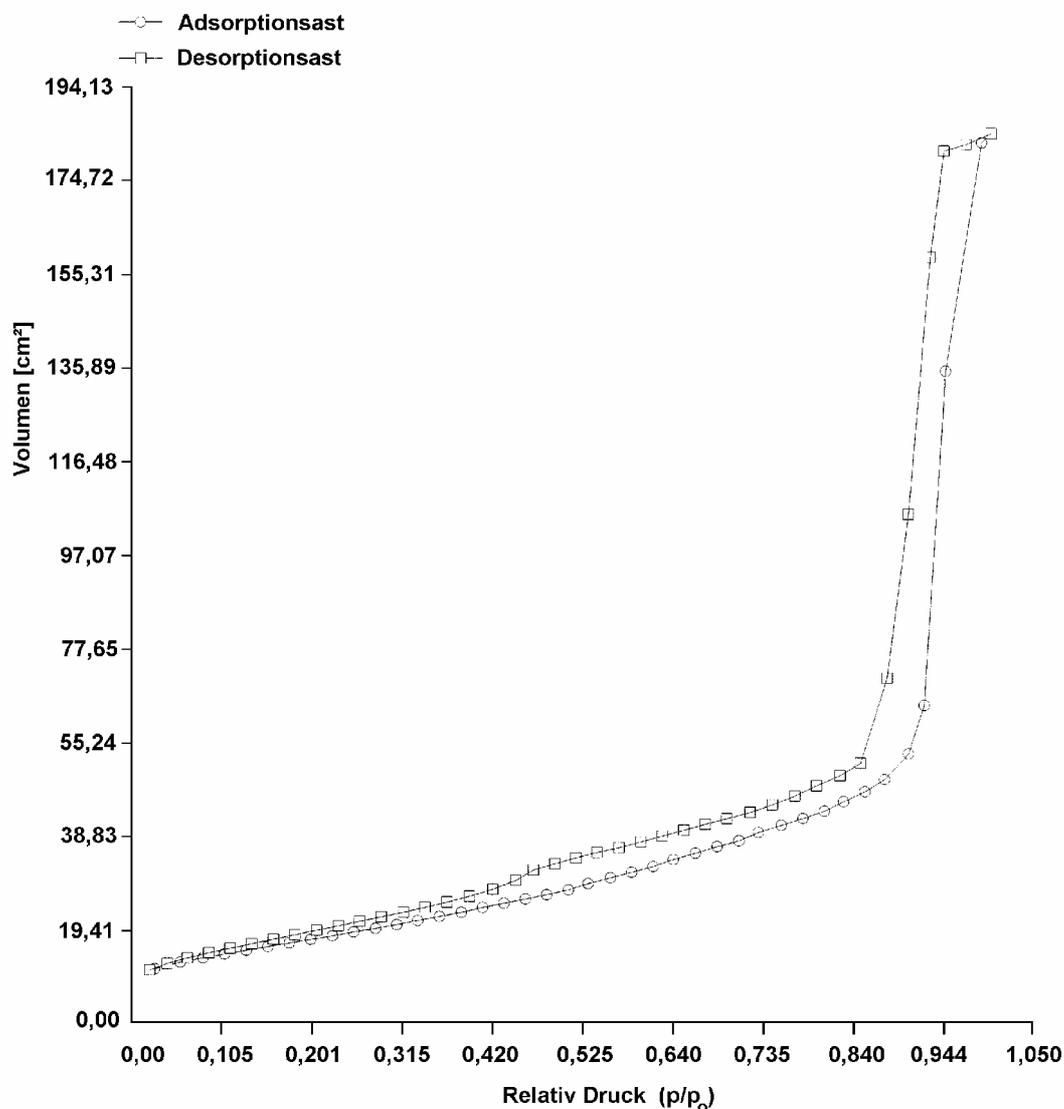


Abb. 33 BET-Isotherme einer dekontaminierten, bei 20 V in Schwefelsäure hergestellten Aluminiumoxidmembran, Schichtdicke 195 µm.

Aus dem Desorptionsast wird mit Hilfe der BJH-Methode die Verteilung des Porenvolumens in Abhängigkeit des Porendurchmesser errechnet. Zugrunde liegt diesem Ansatz die Kelvin-Gleichung ^[77].

$$r_K = \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_{N_2,l}}{\log\left(\frac{p}{p_0}\right) RT} \quad \text{Gleichung 4}$$

r_K = Porendurchmesser nach Kelvin, γ = Oberflächenspannung des Stickstoffs (855 nJ/cm²), V_{N_2} = Molvolumen des flüssigen Stickstoffs (34,7cm³/mol). p/p_0 = Relativ Druck, R = Allgemeine Gaskonstante (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T = Meßtemperatur in Kelvin.

Sie stellt einen Zusammenhang zwischen dem Porenradius und dem jeweiligen Druck her. Das desorbierte Volumen ist proportional zur Stoffmenge und über das Molvolumen des flüssigen Adsorptivs ($V_{N_2,l}$) mit dem Porenvolumen des Durchmessers ($2r_K$) korreliert. Voraussetzung der Kelvin-Gleichung ist eine rückstandlose Entleerung dieser Poren.

Bei der BJH-Methode wird hingegen die Adsorption einer Schicht an allen Porenwänden zugelassen und neben der Kapillarkondensation berücksichtigt. Diese Schichtdicke des Adsorptivs ist gemäß der BET-Theorie abhängig vom eingestellten Druck. Demnach korrigiert die BJH-Theorie das nach Kelvin berechnete Porenvolumen um den Betrag der Schichtdicke des Adsorbats, das nach der Entleerung innerhalb der Poren zurück bleibt. Zum Anderen wird berücksichtigt, daß diese adsorbierte Schicht in bereits geleerten Poren im Druckintervall der Kapillarentleerung ebenfalls einen Beitrag zum desorbierten Volumen leistet.

Die von Barrett, Joyner, und Halenda entwickelte Methode zur Bestimmung des Porenvolumens beim eingestellten Druck berücksichtigt diesen Sachverhalt mittels des folgenden mathematischen Zusammenhangs:

$$V_{P,n} = R_n \Delta V_n - R_n c \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{P,j} \quad ; \quad R_n = \frac{r_{P,n}^2}{(r_{K,n} + \Delta t_n)} \quad \text{Gleichung 5}$$

$r_{P,n}$ = Porenradius der Poren n , $r_{K,n}$ = Porenradius der Poren n nach Kelvin, $V_{P,n}$ = Porenvolumen, Δt_n = Änderung der Schichtdicke des Adsorbats, ΔV_n = Desorbiertes Volumen, c = Konstante für das jeweilige Druckintervall, in dem die Kapillarentleerung erfolgt. A_p Porenfläche aller bereits geleerten Poren.

Der erste Term gibt das aus der Kapillardesorption stammende Adsorptivvolumen wieder, der zweite Term berücksichtigt das Desorptionsvolumen aus den Adsorptivschichten bereits entleerter Poren.

Bei der Entwicklung dieser Gleichung eingebrachte und notwendige Näherungen führen zu Fehlern bei Poren mit einem Durchmesser von mehr als 17 nm^[74]. Dieser Fehler ist durch eine Unterschätzung des bestimmten Porendurchmessers gekennzeichnet^[78].

Die nach der BJH-Methode ermittelte Porenvolumenverteilung ist für eine dekontaminierte 20 V-Membran ist in Abb. 34 gezeigt.

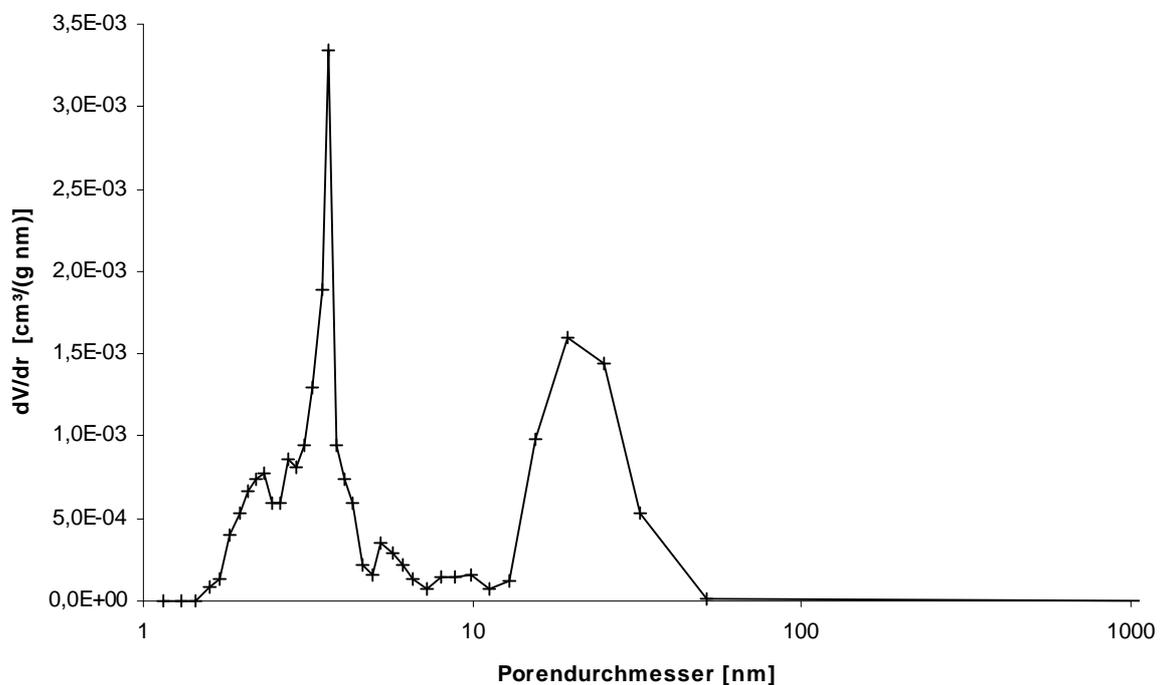


Abb. 34 Verteilung des Porenvolumens als Funktion des Porendurchmessers nach der BJH-Methode für eine dekontaminierte, bei 20 V in Schwefelsäure hergestellte Aluminiumoxidmembran.

Die BJH-Auswertung zeigt zwei Maxima der Porendurchmesser. Das erste relativ scharfe Maximum liegt bei 3,6 nm, während das zweite breitere Maximum im Bereich von 20 bis 25 nm angeordnet ist.

Das zweite, relativ breite Maximum im Bereich von 20 bis 25 nm liegt im Bereich des für eine bei 20 V anodisierten Membran zu erwartenden und durch die AFM-Untersuchungen bestimmten Porendurchmessers.

Aufgrund der verhältnismäßig geringen Meßpunktdichte für Porendurchmesser im Bereich von 15 bis 50 nm kann ein zwischen den Meßpunkten 20 und 25 nm liegendes Maximum

durch die Porenradienverteilung nicht korrekt widergespiegelt werden. Zum Anderen werden die Poren mit Durchmessern von mehr als 17 nm durch die BJH-Methode systematisch bedingt bei kleineren Werten registriert und hierdurch eine Verlagerung des Maximums hervorgerufen.^[78]

Unter Berücksichtigung dieser beiden Einflüsse liegt das relativ breite Hauptmaximum der BJH-Porenvolumenverteilung im Bereich des aus der AFM-Untersuchung ermittelten Wertes von 24,5 nm und bestätigt grundsätzlich den mit Hilfe einer AFM-Untersuchung ermittelten und erwarteten Porendurchmesser.

Die AFM-Untersuchungsmethode behauptet sich für Poren im Bereich von 15 bis 50 nm gegenüber der BJH-Methode als die günstigere Charakterisierungsmethode zur Porendurchmesserbestimmung.

Hingegen verbessert sich die Aussagekraft der BJH-Porenvolumenverteilung bei der Erfassung von Kavitäten mit einem Durchmesserbereich von 1 bis 15 nm. Zum Einen sorgt die relativ hohe Dichte der Meßpunkte für eine genauere Erfassung des Maximums. Zum Anderen kann der durch die Methode verursachte maximale Fehler für den Porendurchmesserbereich des zweiten Maximums bei 3,6 nm mit 5% abgeschätzt werden und ist somit zu vernachlässigen.^[74]

Eine Abschätzung über das Volumenverhältnis der Poren mit einem kleinen Durchmesser zu denen im Bereich des erwarteten Durchmessers ist durch das Verhältnis der Integrale über die entsprechenden Bereiche gegeben.

Tab. 3 *Volumenverhältnis von Mikrokavitäten zu Hauptporen.*

Integrationsgrenzen	Integral [cm ³ /(g)]	Volumenanteil [%]
Poren von 2,9 bis 4,3 nm	0,023	6,2
Poren von 6,6 bis 51,3 nm	0,348	94,8

Mit einem Anteil am Gesamtvolumen der Poren von 6% ist der Beitrag des Mikrokavitätenanteils mit einem Durchmesser von 3,6 nm nicht zu vernachlässigen. Zudem beträgt die für eine Verteilung kennzeichnende Halbwertsbreite (FWHM) nur 0,6 nm und weist die enge Porenradienverteilung aus.

Generell kommt für den Entstehungsprozeß dieser Poren die im Dekontaminationsschritt hervorgerufene Änderung der chemischen Zusammensetzung in Verbindung mit der Dehydratation der Membran bei hohen Temperaturen, oder die während Membranherstellung durchgeführte Spannungsreduktion, in Betracht.

Die Spannungsreduktion^[48] wird gegen Ende der Membransynthese durchgeführt. Ausgehend vom Zustand des stationären Porenwachstum wird die anliegende Spannung schrittweise um jeweils 5%, bzw. ab 6 V in 0,3 V Schritten abgesenkt. Kriterium für jeden weiteren Reduktionsschritt ist der Stromstärkenverlauf. Durch diesen Prozeß entstehen fortwährend immer kleinere Kavitäten in der Barrierschicht.

Die nach diesem Prozeß verursachte Porenvolumenverteilung sollte demnach, ausgehend von der zu Beginn der Reduktion vorliegenden Anodisierspannung - und den damit zusammenhängenden Porendurchmesser - bis hinunter zu der als letztes anliegenden Reduktionsspannung eine relativ gleichmäßige Porenvolumenverteilung über den gesamten Bereich zeigen.

Das diese Mikroporen nicht ausschließlich auf den Barrierschichtbereich beschränkt sein können, wird zudem durch den Vergleich des Volumenanteils der Barrierschicht zum Mikroporenvolumen gestützt:

Mit dem aus der AFM-Untersuchung ermittelten Porendurchmesser $d_{\text{Pore}} = 24,5 \text{ nm}$ und $d_{\text{Hexagon}} = 55,6 \text{ nm}$ (Siehe Abb. 9) errechnet sich ein Flächenverhältnis Pore zu Hexagon von 0,176. Dieses Verhältnis wird als Porosität (η) bezeichnet.

$$h = \frac{A_{\text{Pore}}}{A_{\text{Hexagon}}} = \frac{d_{\text{Pore}}^2}{2\sqrt{3}d_{\text{Hexagon}}^2} \quad \text{Gleichung 6}$$

Für eine kritische Betrachtung wird zugunsten der Barrierschicht die Verdünnung durch eine Spannungsreduktion vernachlässigt, und daß gesamte Volumen der Barrierschicht in das Verhältnis zum Porenvolumen einer 180 μm dicken Membran gesetzt. Die Barrierschicht besitzt bei einer Anodisierspannung von 20 V eine Schichtdicke von 21 nm (Siehe Abb. 9)

Das Volumenverhältnis Barrierschicht zu Porenvolumen wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben.

$$\frac{V_{\text{Barrierschicht}}}{V_{\text{Porenvolumen}}} = \frac{A \cdot h_{\text{Barrierschicht}}}{A \cdot h_{\text{Membran}} \cdot h} \approx 0,07\% \quad \text{Gleichung 7}$$

V = Volumen, A = Grundfläche, h = Schichtdicke der Barrierschicht, bzw. Membran

Dieser Vergleich verdeutlicht, daß ein Volumenanteil von 6% der Poren mit einem Durchmesser von 3,6 nm nicht ausschließlich auf den Bereich der Barrierschicht beschränkt sein kann, da das Gesamtvolumen der Barrierschicht im Verhältnis zum Porenvolumen erst bei einer hypothetischen ~ 2000 nm dicken Membran einen Volumenanteil von 6% erreicht.

Laut Literatur^{[49][53][79]} sind die zum Elektrolyten gerichteten Bereiche der Porenwände für Transportvorgänge während der Anodisierung verantwortlich. Bei in Schwefelsäure hergestellten Membranen ziehen sich diese für Transportvorgänge geeigneten Schichten durch das gesamte Membranmaterial^[49]. Außerdem wird auf die mögliche Existenz von Mikrokavitäten innerhalb dieser Region hingewiesen^[49].

Die zufällige Entstehung von Kavitäten in diesem nicht zu vernachlässigendem Ausmaß und mit einer relativ engen Radienverteilung ist unwahrscheinlich. Ein Mechanismus, der eine engere Porenradienverteilung der Mikroporen erklärt, existiert jedoch in der Literatur nicht. Unter dem Gesichtspunkt, die nanoporöse Aluminiumoxidmembran als Templat zur Erzeugung von Nanopartikeln zu verwenden, ergibt sich aus der nachgewiesenen Existenz der Mikrokavitäten, daß in ein und der selben Membran unterschiedliche größenlimitierende Effekte zu Partikeln verschiedener Größe führen können. Abgesehen von quantenmechanischen Auswirkungen muß in Betracht gezogen werden, daß aufgrund des geometrischen Effektes^[4] der Anteil der Oberflächenatome mit abnehmender Partikelgröße zunimmt und die direkte Wechselwirkung mit dem Templatmaterial vergrößert wird^[80]. Das heißt, Partikel die in einer Mikrokavität (Durchmesser 3,6 nm) erzeugt werden, können andere Eigenschaften besitzen, als größere Partikel, die außerhalb der Mikrokavitäten entstehen.

4.5 Modifikation der Porenstruktur

Unter dem Gesichtspunkt, die Eigenschaften der Aluminiumoxidmembran zu modifizieren und damit Einfluß auf die zu erzeugenden Halbleiterpartikel auszuüben, wurde das aus Aluminiumoxid bestehende Porenmaterial einer dekontaminierten 20 V-Membran bei einer Temperatur von 1150°C mit Ammoniak zu Aluminiumnitrid umgesetzt.



In Abb. 35 ist eine AFM-Kantenaufnahme der modifizierten Membran dargestellt. Sie zeigt den unbeeinträchtigten, parallelen Verlauf der Poren.

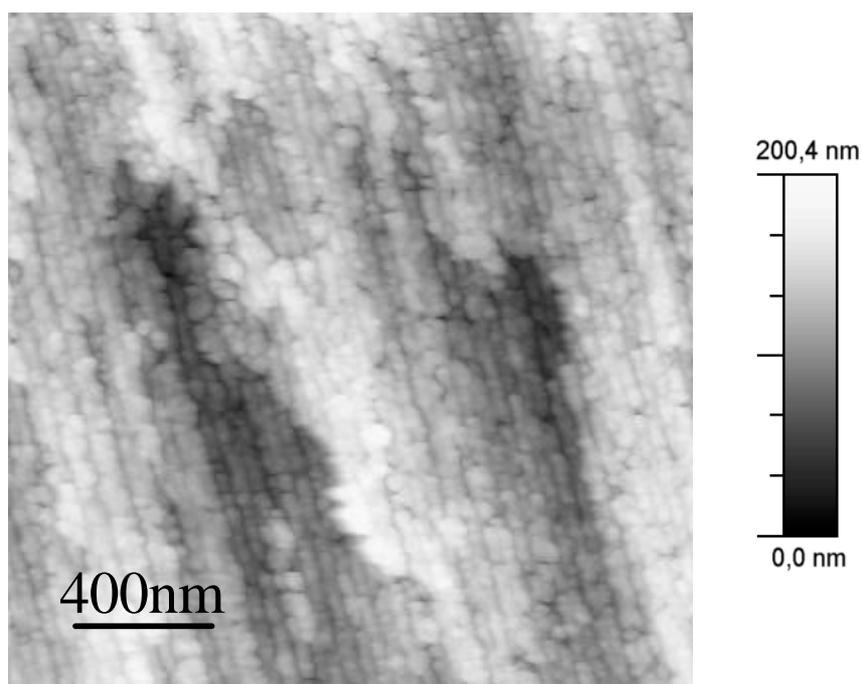


Abb. 35 AFM-Querschnittaufnahme einer dekontaminierten und anschließend bei 1150°C in NH_3 getemperten 20V Membran, hergestellt in Schwefelsäure.

Zudem wird sichtbar, daß das Membranmaterial im Vergleich zu den in Abb. 30 gezeigten Kantenaufnahmen gleichmäßig entlang des Porenverlaufs aufgequollen erscheint. Ursächlich für diesen Effekt ist eine Dichteänderung, die durch Umwandlung des Membranmaterials Aluminiumoxid ($3,89 \text{ g/cm}^3$) zu Aluminiumnitrid ($3,25 \text{ g/cm}^3$) hervorgerufen wird^[81].

Der elementaranalytisch bestimmte Stickstoffgehalt von 11,1% zeigt aber, daß das Aluminiumoxid nur zu 34% zu Aluminiumnitrid umgesetzt wurde

Unter Berücksichtigung der Porenwandbeschaffenheit wäre eine vollständige Umsetzung zu Aluminiumnitrid zu erwarten, da Transportwege in den Porenwandregionen existieren, die eine Verteilung der Sulfatanionen während der Anodisierung über das gesamte Aluminiumoxid erlauben (vgl. Abb. 11). Folglich sollte in einer dekontaminierten Membran jede Stelle des Aluminiumoxids von den kleineren Ammoniakmolekülen erreichbar sein und eine vollständige Umsetzung der Membran zu Aluminiumnitrid beobachtet werden.

Die partielle Umsetzung wird nur dann beobachtet, wenn die genannten Transportpfade während der Reaktion mit Ammoniak zu quellen und folglich die Reaktion zum Stillstand kommt. Konsequenz ist, daß eine partiell zu Aluminiumnitrid umgesetzte Membran eine veränderte Porenstruktur - zu der auch Mikrokavitäten gehören - im Vergleich zur dekontaminierten 20V-Aluminiumoxidmembran besitzt.

Partikel die gerade auf diese besondere Porenstruktur während ihres Entstehungsprozesses angewiesen sind, werden unter Umständen in der partiell zu Aluminiumnitrid umgewandelten

Membran nicht gebildet. Der Vergleich von Kompositen, die unter Verwendung einer dekontaminierten Membran hergestellt werden mit solchen, die durch Einsatz einer partiell zu Aluminiumnitrid umgesetzten Membran synthetisiert werden, läßt eine Differenzierung anhand typischer Compositeigenschaften zu, welche Partikel für ihre Bildung auf die Porenstruktur angewiesen sind und welche nicht.

4.6 Zusammenfassung der Membranoptimierung

Hinsichtlich der Erzeugung eines niederdimensionalen, auf Galliumnitrid basierenden III/V-Halbleitersystems erfüllt die bei 40V in Oxalsäure sowie die bei 20 V in Schwefelsäure hergestellte Membran die geforderte Transparenz im Emissions- und Anregungsbereich. Die Löschung der Eigenlumineszenz kann durch Tempern der Membranen bei 1000°C erreicht werden, wodurch die optischen Voraussetzungen für das Templat erfüllt sind.

Das entwickelte Dekontaminationsverfahren reduziert den durch Anionenkontamination verursachten Kohlenstoffgehalt bei in Oxalsäure hergestellten Membranen um 96%. In Schwefelsäure hergestellte Membranen werden mit der entwickelten Dekontaminationsstrategie völlig von dem durch Elektrolytanionen eingetragenen Schwefelgehalt befreit und eignen sich aus diesem Grund besonders als Templat zur Herstellung eines Halbleiterkomposits.

Membrandeformationen werden durch die bei der Halbleitersynthese und Membranoptimierung notwendige hohe thermische Belastung hervorgerufen. Die Deformation hängt von der Reinheit des anodisierten Aluminiums und vor allem von der Membranschichtdicke ab. Unter Verwendung von Aluminium mit einer Reinheit von $Al > 99,999\%$ für den Anodisierprozeß gelingt die Herstellung von Membranen mit einer Schichtdicke von 70 μm bei denen keine nennenswerten Deformationen auftreten. Die hierfür eingestellten Synthesebedingungen führen überdies zu einer verbesserten hexagonal dichtesten Anordnung der Porenzellen.

Mittels AFM-Untersuchungen der dekontaminierten Membran konnte eindeutig bewiesen werden, daß der Durchmesser der Membrankavitäten und deren paralleler Verlauf von den Optimierungsschritten unberührt bleiben und sich die nanoporöse Aluminiumoxidmembran als Templatmaterial selbst bei hohen Temperaturen in einer Ammoniak-Atmosphäre qualifiziert.

Ein besonderes Merkmal der von Schwefel befreiten 20 V-Membran zeigt die BJH-Porenvolumenverteilung, durch die ein Anteil von 6 Vol.% Mikroporen im Bereich von 3,6 nm mit einer extrem kleinen Porenradienverteilung festgestellt wird. Die Mikroporen

erstrecken sich aufgrund ihres hohen Volumenanteils nicht ausschließlich auf die Barrierschicht.

Das Aluminiumoxid einer dekontaminierten Membran kann mit Ammoniak bei 1150°C partiell zu Aluminiumnitrid umgesetzt werden. Aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Aluminiumoxid und Aluminiumnitrid wird eine Änderung der Porensubstruktur unter Erhalt der Hauptporen hervorgerufen. Damit ist die Möglichkeit gegeben, Einfluß auf die Bildung von Partikeln zu nehmen, die während ihrer Entstehung auf diese Substruktur angewiesen sind.

5 Grundlagen Halbleiter

Chemische und physikalische Eigenschaften von Festkörpern werden durch die Anordnung ihrer Energiebänder bestimmt und können durch ihre Ausdehnung beeinflusst werden. Liegt diese im Bereich von wenigen Nanometern, so führt dies zu einer Umverteilung der im Volumenhalbleiter existierenden Energiebänder. Die dabei auftretenden größeninduzierten Quantisierungseffekte werden durch quantenmechanische Ansätze beschrieben^[3]. Ein quantenmechanischer Ansatz ist die „Near Free Electron Approximation“ (NFEA)^{[3][71][82]}.

Die Energie eines Elektrons im potentialfreien Raum mit unendlicher Ausdehnung wird gemäß der folgenden Gleichung beschrieben und entspricht den klassischen von Kontinuität geprägten Gesetzen der Physik^[3]:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2 \qquad \text{Gleichung 9}$$

E = Energie, p = Impuls, m = Masse, v = Geschwindigkeit

Zur Beschreibung der kinetischen Energie eines Elektrons wird häufig der Wellenvektor „k“ verwendet. Er ist proportional zum Impuls und damit umgekehrt proportional zur Wellenzahl des Elektrons^[3].

$$k = \frac{p}{\hbar} = \frac{2p}{l} \quad \text{Gleichung 10}$$

$\hbar = h/2\pi$, h = Planksches Wirkungsquantum, λ = Wellenlänge, π = Kreiskonstante

Die Beschränkung des Aufenthaltsraums mit unendlich hohen Potentialbarrieren führt zur Quantisierung erlaubter Energiezustände des Elektrons. Beschrieben wird das Verhalten von Elektronen in Abhängigkeit von der Raumausdehnung durch die Schrödinger-Gleichung. Nachfolgend ist die Lösung der Schrödinger Gleichung für ein Teilchen im eindimensionalen Raum gezeigt^[3]:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad \text{Gleichung 11}$$

n = Quantenzahl, h = Planksches Wirkungsquantum, m = Masse des Elektrons,
 a = Ausdehnung des Raumes

Delokalisierung von Elektronen ist nach Gleichung 11 gleichbedeutend mit einer Absenkung der Energieniveaus und einer Reduzierung der Distanz zwischen den Niveaus. Veranschaulicht wird dies für zwei unterschiedliche Raumausdehnungen in Abb. 36.

In einem Festkörper sind die Elektronen über dessen gesamte Ausdehnung delokalisiert. Folglich nimmt die Energie sowie die Distanz zwischen den Energieniveaus innerhalb des Festkörpers mit der Anzahl von Atomen ab, die am Aufbau des Festkörpers beteiligt sind. Die Distanz zwischen den Niveaus liegt für einen Volumenfestkörper im Bereich von 10^{-20} eV^[83] so daß dies dem Verhalten von (fast) freien Elektronen entspricht.

Die NFEA berücksichtigt keine Energiepotentiale des Gitters. In einem realen Festkörper verursachen positiv geladene Atomrümpfe diese Potentiale. Berücksichtigt werden periodisch auftretenden Potentiale ($U(x)$) für ein freies Elektronengas durch das Blochsche Theorem^{[3][71][82]}.

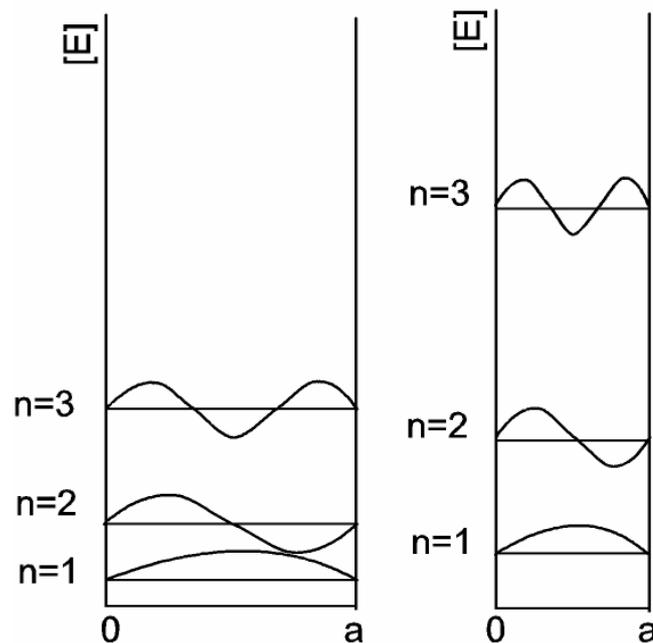


Abb. 36 Abhängigkeit zwischen der Ausdehnung des Raumes und den Energieniveaus sowie der Abstände der Niveaus zueinander. ($n =$ Hauptquantenzahl).

Stellt $\Psi(x)$ die Lösung der Schrödinger Gleichung eines sich frei bewegenden Elektrons im eindimensionalen Raum dar, so ist die gitterperiodische Modulation nach dem Blochschen Theorem eine Lösung der Form:

$$\Psi(x) = \Psi_0(x)u(x-a) \quad \text{Gleichung 12}$$

a ist die Periode des Potentials $U(x)$, und gleicht der Periode von $u(x-a)$.

Die Lösung der Schrödingergleichung ($\Psi_0 = e^{ikx}$) führt unter Anwendung des Blochschen Theorems zu einer so genannten Blochfunktion:

$$\Psi(x) = e^{ikx}u(x-a) \quad \text{Gleichung 13}$$

Idealisiert stellt das von den Atomrümpfen verursachte Potential eine Parabel dar und ist in Abb. 37 schematisch dargestellt.

Die jeweilige Breite der Energiebänder hängt von dem Ausmaß ab, mit dem die am Aufbau des Kristallverbandes beteiligten Atomorbitale untereinander wechselwirken können. Festgelegt wird die Intensität der Interaktion durch die von Atomrümpfen verursachten Potentialbarrieren (U).

Elektronen die sich auf den unteren Niveaus des Kerns befinden, liegen weit unterhalb des Maximums der Potentialbarriere ($U \gg E$). Die zugehörigen Energieniveaus werden durch den Kristallverband kaum beeinflusst, und die Elektronen sind am Kern lokalisiert. Die Breite des entsprechenden Energieniveaus ist entsprechend schmal. Bei höher liegenden Energieniveaus nimmt die Wechselwirkung mit anderen Atomrümpfen und deren Orbitale zu, wodurch eine Verbreiterung der Energieniveaus resultiert. Liegt die Energie der Niveaus wesentlich über der Potentialbarriere ($U \ll E$), dominiert die Wechselwirkung mit den Orbitalen des Kristalls. Die Folge ist ein Energieband mit dicht aufeinanderfolgenden erlaubten Energiezuständen. Elektronen in diesem Band verhalten sich wie fast freie Elektronen.

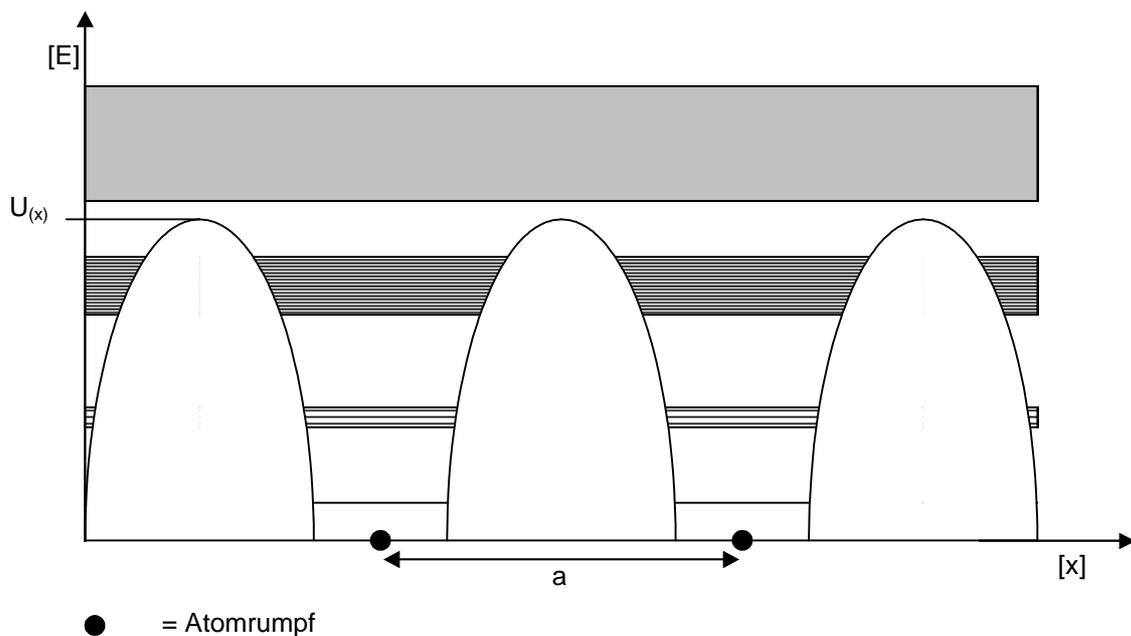


Abb. 37 Auswirkungen des periodisch auftretenden Potentials in einem Kristall auf die Energieniveaus. Die grauen Zonen deuten die jeweilige Breite erlaubter Energieniveaus an. a = Abstand der Atomrümpfe zueinander, U = Potentialbarriere^[3].

In Abb. 37 sind die erlaubten Energiebänder durch Bereiche voneinander getrennt, in der keine erlaubten Zustände existieren. Diese Diskontinuität in der Abfolge der Energiezustände

wird immer dann beobachtet, wenn die Wellenlänge eines Elektrons λ einem ganzzahligen Vielfachen des Atomabstandes entspricht (Gleichung 14).

$$n \frac{a}{\lambda} = 1 \quad \text{Gleichung 14}$$

Aufgrund der direkten Proportionalität des Wellenvektors k zur Wellenlänge und zur Energie (vgl. Gleichung 10) kann die Bedingung in Gleichung 14 direkt auf den Wellenvektor übertragen werden.

$$k = \pm n \frac{\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Gleichung 15}$$

Elektronen, die einen solchen Wert für den k -Vektor besitzen, haben eine kritische Energie und können den Kristall nicht durchdringen. Statt dessen werden sie an den Gitterpotentialen reflektiert, wodurch eine stehende Welle resultiert.

5.1 Brillouin-Zone

Der Verlauf erlaubter Energiebänder wird in Abhängigkeit des Wellenvektors durch Brillouin-Zonen^{[3][71][82]} beschrieben. Die erste Brillouin-Zone umfaßt das Intervall der erlaubten k -Werte von $-\pi/a$ bis $+\pi/a$. Entsprechend liegt die zweite Brillouin-Zone in den beiden Intervallen für erlaubte k -Werte von $-2\pi/a$ bis $-\pi/a$ und $+2\pi/a$ bis $+\pi/a$. Gleichbedeutend ist dies mit dem nächst höheren Energieband. An den Grenzen der jeweiligen Brillouin-Zonen werden die Elektronenwellen - gemäß der Bedingung in Gleichung 15 - reflektiert.

Die Erweiterung der Brillouin-Zonen auf den dreidimensionalen Raum führt zu Volumina im k -Raum, die von Ebenen begrenzt sind. Dieses Volumenelement ist exemplarisch für das hexagonale Galliumnitrid in Abb. 38 gezeigt.

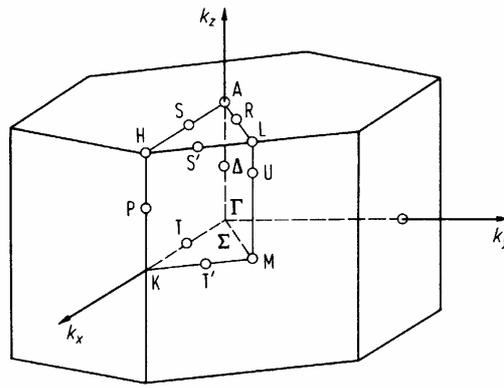


Abb. 38 Erste Brillouin-Zone für die hexagonale Modifikation des Galliumnitrids^[84].

Die Darstellung des Energieverlaufs der Bänder in Abhängigkeit vom Wellenvektor erfolgt zwischen zwei Punkten hoher Symmetrie innerhalb der Brillouin-Zone und ist in Abb. 39 für das hexagonale Galliumnitrid dargestellt.

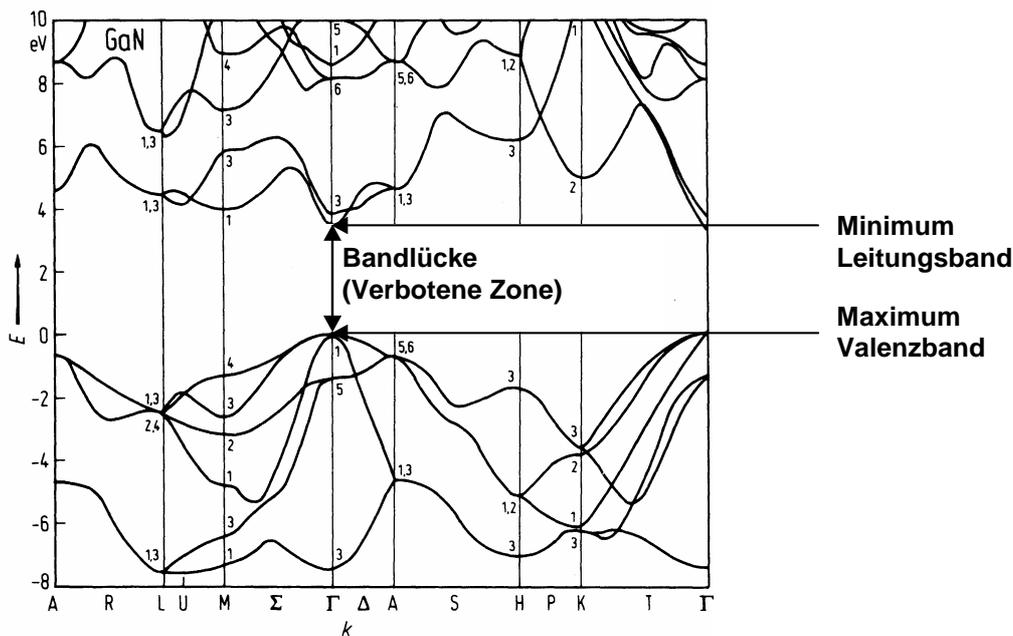


Abb. 39 Bandstruktur von hexagonalem Galliumnitrid der ersten Brillouin-Zone. Die Bandlücke befindet sich bei $k = \mathbf{G}$ ^[84].

5.2 Auswahlregeln des Wellenvektors

Der Energieerhaltungssatz fordert, daß bei der Promotion eines Elektrons vom Valenzband in das Leitungsband der Wellenvektor k keiner Änderung unterliegen darf^[3]. Aus diesem Grunde sind nur senkrechte Übergänge erlaubt.

Ausgehend von einer Promotion eines Elektrons im Maximum des Valenzbandes (bei Γ in Abb. 39) erfolgt ein senkrechter Übergang entsprechend der zugeführten Energie in das Leitungsband. Dort findet innerhalb kürzester Zeit (bis zu 10^{-14} s) aufgrund einer Wechselwirkung mit Phononen (Gitterschwingungen) die Relaxation des Elektrons zum Minimum des Leitungsbandes statt. Hierbei entsteht ein Elektron-Loch-Paar. Für die Rekombination des Elektrons mit dem zugehörigen Loch muß sich - aufgrund der Forderung des senkrechten Übergangs - das Minimum des Leitungsbandes senkrecht über dem Maximum des Valenzbandes befinden. Die Distanz zwischen Minimum und Maximum entspricht dabei der Bandlücke des Halbleiters.

Halbleiter mit einer Bandstruktur, in der sich das Maximum des Valenzbands direkt unterhalb des Minimums des Leitungsbandes befindet, gehören zur Gruppe der „direkten Halbleiter“ (Abb. 40.a). Folglich ist die Übergangswahrscheinlichkeit sehr hoch. Gleichzeitig erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, eine lumineszierende Rekombinationen zwischen Elektron und Loch zu beobachten. Zu dieser Kategorie^[84] zählen z.B. Galliumarsenid, Galliumnitrid (siehe Abb. 39) und Aluminiumnitrid.

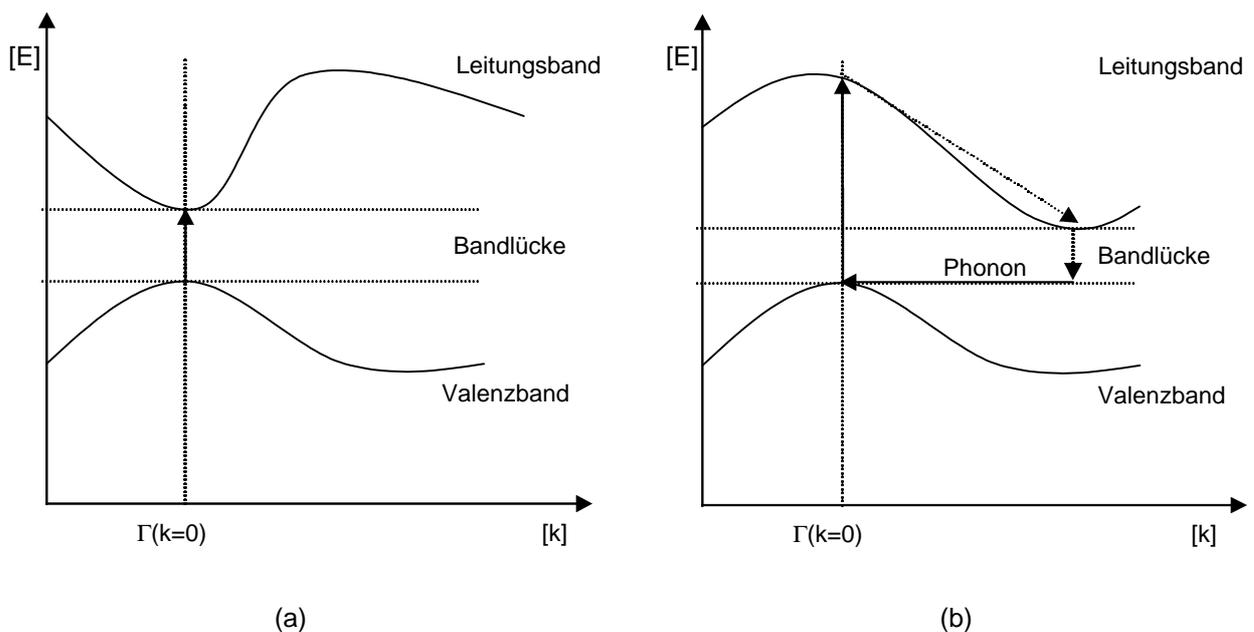


Abb. 40 Energie des Valenzbandes und des Leitungsbandes als Funktion des Wellenvektors. (a) Situation bei direkten Halbleitern, (b) Situation bei indirekten Halbleitern

Hingegen ist bei den indirekten Halbleitern das Minimum des Leitungsbandes gegenüber dem Maximum des Valenzbandes versetzt angeordnet (Abb. 40.b). Erlaubte Übergänge können nur erfolgen wenn der Übergang mit einem Phonon (Gitterschwingung) gekoppelt ist. Dieser Prozeß ist im Vergleich zum direkten Übergang unwahrscheinlicher. Aufgrund dessen ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes, im Vergleich zu den direkten Halbleitern, verlängert, und die Wahrscheinlichkeit für einen strahlungslosen Rekombinationsprozeß nimmt zu. Konsequenz ist eine Reduzierung der stattfindenden Lumineszenzprozesse bei indirekten Halbleitern, wie z.B. dem Silizium.

5.3 Quantum-Confinement

Zwischen positivem Elektronenloch und angeregtem Elektron besteht eine Coulombsche attraktive Wechselwirkung, wodurch sich die Situation eines Quasi-Teilchens (Exciton), analog dem klassischem Wasserstoffatom-Modell ergibt^{[21][85][86]}. Ein Maß für die Ausdehnung des Excitons ist der Bohrsche Excitonenradius r_{BExc} .

$$r_{BExc} = \frac{e \cdot r_B}{m_{Red.Exc}} \quad \text{Gleichung 16}$$

ϵ = statische Dielektrizitätskonstante (10), r_B = Bohrscher Radius (53 pm), $m_{Red.Exc}$ = reduzierte Masse des Excitons^[84].

Für Galliumnitrid ergibt sich mit einer reduzierten Masse des Excitons von 0,12^{[84][87]} der Bohrsche Excitonenradius von 4,4 nm.

Unterschreitet die Partikelausdehnung diesen Wert, so werden für den Quantum-Confinement-Bereich typische größeninduzierte Effekte beobachtet. Augenfälligster Quantisierungseffekt ist bei Halbleitern eine Vergrößerung der Bandlücke (s.o.) und damit eine Blauverschiebung der aus Lumineszenzprozessen emittierten Photonen^[21].

Das Exciton als Quasi-Teilchen läßt sich mit quantenmechanischen Ansätzen beschreiben. Diese Ansätze zeigen, daß die Partikeleigenschaften von seinen Abmessungen abhängen. Gemäß dem NFEA-Ansatz ist für eine Veränderung der Energieniveaus, und damit für die Blauverschiebung der aus Lumineszenzprozessen emittierten Photonen, eine umgekehrte Proportionalität zum Quadrat der Partikelabmessung zu erwarten (Abb. 36 und Gleichung 11). Diese Abhängigkeit zwischen der Blauverschiebung emittierter Photonen und Ausdehnung der Halbleiterpartikel wird von AL. L. ÉLFROS und A. L. ÉLFROS et. al. hergestellt^[85]:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m a^2} \quad ; \quad m = \frac{m_E m_0 \cdot m_D m_0}{m_E m_0 + m_D m_0} \quad \text{Gleichung 17}$$

Masse Elektron $m_E = 0,27m_0$, Masse des Defektelektrons $m_D = 0,8m_0$, m_0 = Ruhemasse des Elektrons ($9,1095 \cdot 10^{-31}$ Kg), h = Planksches Wirkungsquantum 6,6262 J·s, a = Durchmesser des Halbleiterpartikels

Reale Proben besitzen in der Regel eine Größenverteilung des Partikeldurchmessers. Diese Dispersion wirkt sich auf die Blauverschiebung aus und wird durch einen Proportionalitätsfaktor in Gleichung 18 berücksichtigt.

$$\Delta E = \frac{h^2}{8m^2} \cdot 0,67 \quad \text{Gleichung 18}$$

Anstelle des Partikeldurchmessers muß der mittlere Partikeldurchmesser für den Term a eingesetzt werden^[85].

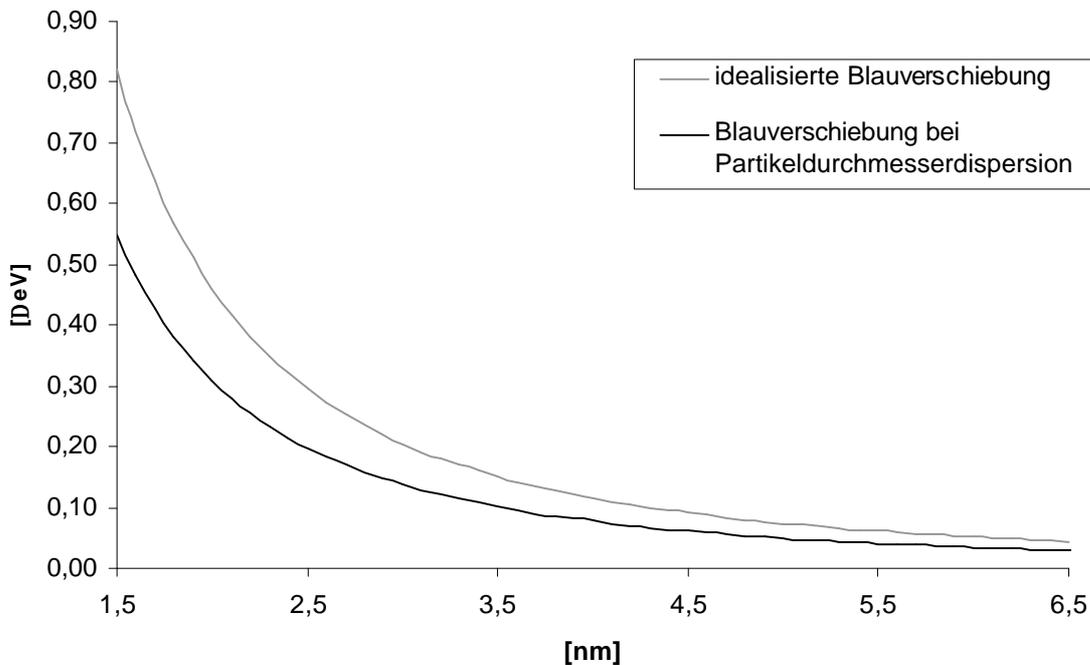


Abb. 41 Blauverschiebung als Funktion des Partikeldurchmessers^[85].

5.4 Dotierung

Dotierung stellt eine weitere Möglichkeit dar, die Eigenschaften von Halbleitern zu beeinflussen. Hierbei werden durch den Dopant Energieniveaus in die „Verbotene Zone“ eingetragen und ermöglichen energieärmere Übergänge zwischen den zusätzlich eingebrachten Energieniveaus. Energieniveaus von Elektronendonatoren befinden sich nur wenig oberhalb der Valenzbandkante, hingegen sind von Elektronenakzeptoren stammende

Energieniveaus knapp unterhalb des Leitungsbandes angeordnet^[3]. Folglich wird eine rotverschobene Emission vor den bandkantennahen Übergängen beobachtet.

Zudem erweitert das Dotieren die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Excitonen, da Elektronen in der Nähe einer Dotierungsstelle den eventuell benötigten Differenzbetrag des Wellenvektors k kompensieren können^[3].

Die zusätzlichen Energie-Niveaus werden nicht ausschließlich durch in das Wirtsgitter eingetragene Fremdatome verursacht, sondern auch durch Kristallbaufehler oder Fehlstellen, die mit einer Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung zusammenhängen^[88].

Die Abweichung der stöchiometrischen Zusammensetzung liegt speziell im Falle von Galliumnitrid in der schwachen Gallium-Stickstoffbindung begründet^[89]. Bereits ab einer Temperatur von 600°C äußert sich dies in einer Stickstoffeffusion aus der Halbleiterverbindung.

Eine Herausforderung im Bereich der epitaktischen Methoden zur Erzeugung von Galliumnitridschichtsystemen liegt gerade in der Kontrolle einer relativ hohen Dotierung aufgrund von Fehlstellen, die durch Abweichungen in der Stöchiometrie verursacht werden^[90].

Im Vergleich zu Schichtsystemen besitzt ein Halbleiterpulver relativ viele Korngrenzen. Dies ist gleichbedeutend mit einer erhöhten Anzahl koordinativ ungesättigter Oberflächenatomen und damit Fehlstellen. Der Anteil von Atomen, die sich an der Oberfläche der Partikel befinden, nimmt aufgrund des geometrischen Effektes^[4] mit sinkender Partikelgröße zu.

Entgegen der Tendenz des geometrischen Effektes und den damit verbundenen Konsequenzen hinsichtlich der Dotierung konnten 2-3 nm große, photolumineszierende Galliumnitridpartikel in einer Aluminiumoxidumgebung erfolgreich hergestellt und ein Quantum-Confinement im Lumineszenzverhalten beobachtet werden^[91]. Gerade in jüngster Zeit wächst die Erkenntnis, daß speziell solche Quantenpunkte für Lumineszenzprozesse verantwortlich sind. Begründet wird dies neben einer optimierten Gitterstruktur^[92] mit der Beschränkung des Excitons auf die Ausdehnung des Quantenpunktes. Eine Abwanderung des Excitons zu einer Störstelle und der damit verbundenen strahlungslosen Rekombination des Elektron-Loch-Paares wird auf diese Weise verhindert^{[16][18][93]}.

Der Zugang zu solchen Nanometer großen III/V-Halbleitern-Quantenpunkten beschränkt sich nicht alleine auf Synthesestrategien, die auf den größenlimitierenden Effekt eines Templates angewiesen sind. Speziell die Entstehung von Galliumnitridquantenpunkten auf Oberflächen wird in der kürzlich erschienen Literatur mit Selbstorganisationsprozessen begründet^{[19][23][24]}.

5.5 Charakterisierung der Komposite

Primär sollen die Halbleiter-Aluminiumoxidmembran-Komposite durch zwei voneinander unabhängige Verfahren charakterisiert werden. Sowohl die elektronische Umgebung der untersuchten Kerne, als auch die Kristallinität des resultierenden Komposits sind hierbei von primärer Bedeutung. Die wichtigsten Proben werden durch weitere Methoden genauer differenziert^[94].

Die NMR-Spektroskopie ist sensitiv bezüglich der elektronischen Umgebung des betrachteten Kerns, und liefert damit Informationen über dessen chemische Umgebung. Zudem erlaubt die NMR-Spektroskopie eine separate Untersuchung der am Halbleiteraufbau beteiligten Galliumkerne^{[30][95-100]}, sowie die am Membranaufbau beteiligten Aluminiumkerne

Hinsichtlich der Photolumineszenz spielt die Kristallinität des Halbleiters eine entscheidende Rolle (vgl. Kapitel 5). Aus diesem Grunde ist die Röntgendiffraktometrie eine geeignete und von der NMR-Spektroskopie unabhängige zweite Analyseverfahren. Galliumnitrid kann anhand typischer Reflexe der Ebenen [100], [002], und [101] identifiziert werden^[101].

Die Halbwertsbreite der Reflexe ändert sich, wenn die Kristallite kleiner als 100 nm sind. Aus den Halbwertsbreiten des beobachteten Reflexes kann die Partikelgröße berechnet werden. Der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Halbwertsbreite wird über die Scherrer-Gleichung hergestellt^[102].

$$D = \frac{k_{Scherrer} \cdot \lambda \cdot 180}{\sqrt{H_P^2 - H_R^2} \cdot \rho} \quad \text{Gleichung 19}$$

In die Berechnung der Teilchengröße (D) fließt die Proportionalitätskonstante $k_{Scherrer}$ ein. Für Galliumnitrid beträgt sie 0,9^[103]. λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (hier : Cu- $k_{\alpha 1}$ -Übergang: 154,06 pm).

Aufgrund von instrumentellen Einflüssen ist eine Korrektur der beobachteten Halbwertsbreite (H_P) um die systematisch verursachte Halbwertsbreite (H_R) notwendig. Für die Feststellung der systematisch verursachten Halbwertsbreite muß eine Referenzprobe vermessen werden.

Die wichtigsten Proben werden zudem durch Untersuchungen mittels HED (High Energie Diffraction) charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse sollten mit Hilfe von Rietveld-Simulationen interpretiert werden.

6 Erzeugung von III/V-Halbleiter-Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran

Im Vordergrund dieser Arbeit steht das Erzeugen von Galliumnitrid-Nanopartikeln in den Kavitäten einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran.

Die Möglichkeit, gezielt charakteristische Eigenschaften der Halbleiterpartikel durch Variation der Versuchsparameter zu manipulieren, ist ein weiterer Aspekt dieser Arbeit.

Für die Herstellung^{[15][27][104][116]} und Optimierung der stöchiometrischen Zusammensetzung, sowie der Kristallinität^{[15][105][106]} von Galliumnitrid wird - bis auf wenige Ausnahmen - Ammoniak als Stickstoffquelle verwendet. Aufgrund der hohen Stabilität des Ammoniakmoleküls sind für dessen Aktivierung hohe Temperaturen notwendig^{[90][107]}. Mit zunehmender Temperatur steigt jedoch gleichzeitig die Dissoziationsgeschwindigkeit des Galliumnitrids an. Herstellungsbedingt weicht Galliumnitrid deshalb - selbst bei bestmöglichen Synthesebedingungen - von der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung ab^[110]. Dies ist gleichbedeutend mit einer Dotierung. Photolumineszenzspektren zeigen aus diesem Grund bei 2,2 eV eine breite, sogenannte Defektlumineszenz^{[108][109]}.

Zwangsläufig ist für die Synthese von Galliumnitridpartikeln in den Kavitäten einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran zunächst der Einfluß der Ammoniakatmosphäre auf die Eigenschaften des Galliumnitrids als Funktion der Temperatur zu untersuchen.

Die Verbesserung der stöchiometrischen Zusammensetzung führt nicht nur zu einem Rückgang der Dotierung, sie ist gleichzeitig eine Voraussetzung für die Erzeugung eines regelmäßigen Kristallgitters. Beide Faktoren zusammen führen zu einer Abnahme der Defektlumineszenz. Entsprechend sind optimale Versuchsparameter durch eine nahezu stöchiometrische Zusammensetzung des Galliumnitrids bei gleichzeitiger Abnahme der Defektlumineszenz gekennzeichnet.

In den folgenden Experimenten wurde der Stickstoffgehalt von Galliumnitrid als Funktion der Temperatur elementaranalytisch bestimmt. Bei diesen Experimenten kam kommerziell erhältliches Galliumnitrid zum Einsatz. Die eingestellten Temperaturen orientierten sich an Synthesen, bei denen Galliumnitrid erfolgreich hergestellt wird^{[106][110][111]}. Die Temperzeit wurde auf neun Stunden festgesetzt^{[104][111]}.

Zum Nachweis der Wirkung des Ammoniak ist in Abb. 42 der Stickstoffgehalt von in Ammoniak getemperten Proben, einer unter Schutzgas (N₂) getemperten Probenserie gegenübergestellt.

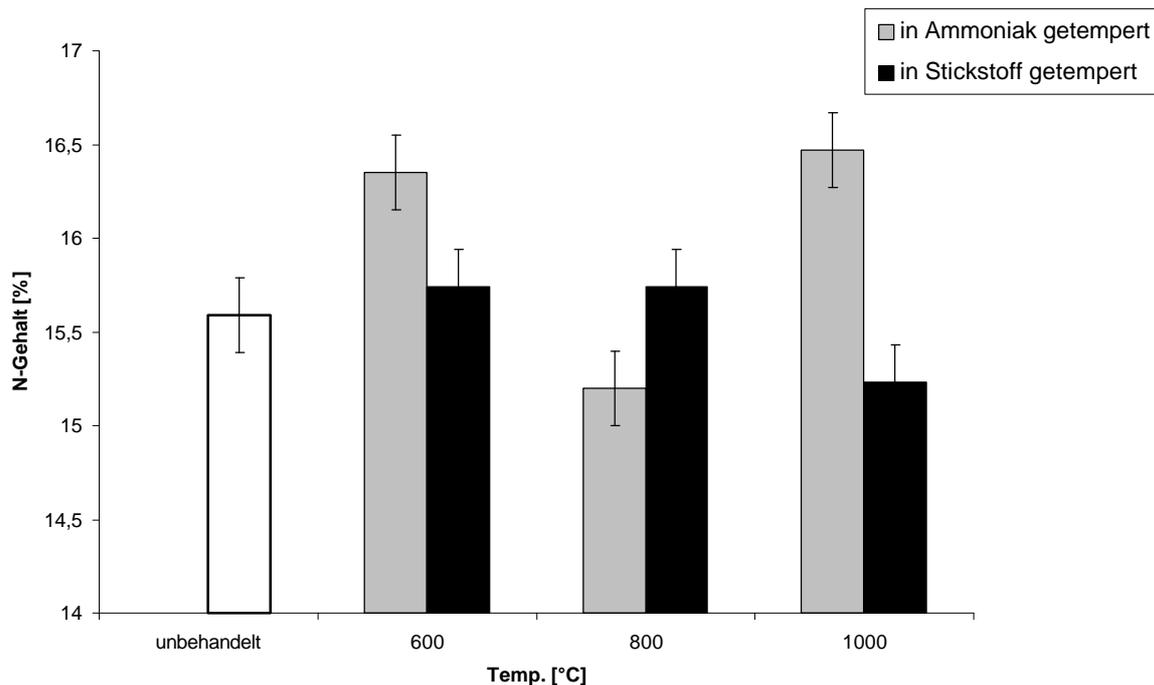


Abb. 42 Stickstoffgehalt von kommerziell erhältlichem Galliumnitrid als Funktion der Temperatur und Reaktionsatmosphäre. Temperzeit beträgt neun Stunden.

Der Stickstoffgehalt kann im Falle der in Ammoniak getemperten Proben sowohl bei einer Temperatur von 600°C, als auch 1000°C verbessert werden. Bei einer Temperatur von 1000°C und dem Einsatz von Ammoniak liegt die Zusammensetzung (N = 16,5%) nahe dem Theoriewert von 16,7%. Anhand dieses Ergebnisses zeigt sich, daß die Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Galliumnitrids in die Elemente bei dieser hohen Temperatur nicht vernachlässigt werden kann und eine Abweichung des Stickstoffwertes von der idealen Zusammensetzung bedingt^[110].

Der Vergleich von in Ammoniak getemperten mit den unter Schutzgas erhitzten Proben verdeutlicht den positiven Einfluß des Ammoniaks auf den Stickstoffgehalt des Galliumnitrids.

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die gleichzeitige Reduzierung der Defektlumineszenz, die in den folgenden Photolumineszenzspektren der getemperten Proben im Bereich von 2,2 eV zu erkennen ist^{[108][109]}.

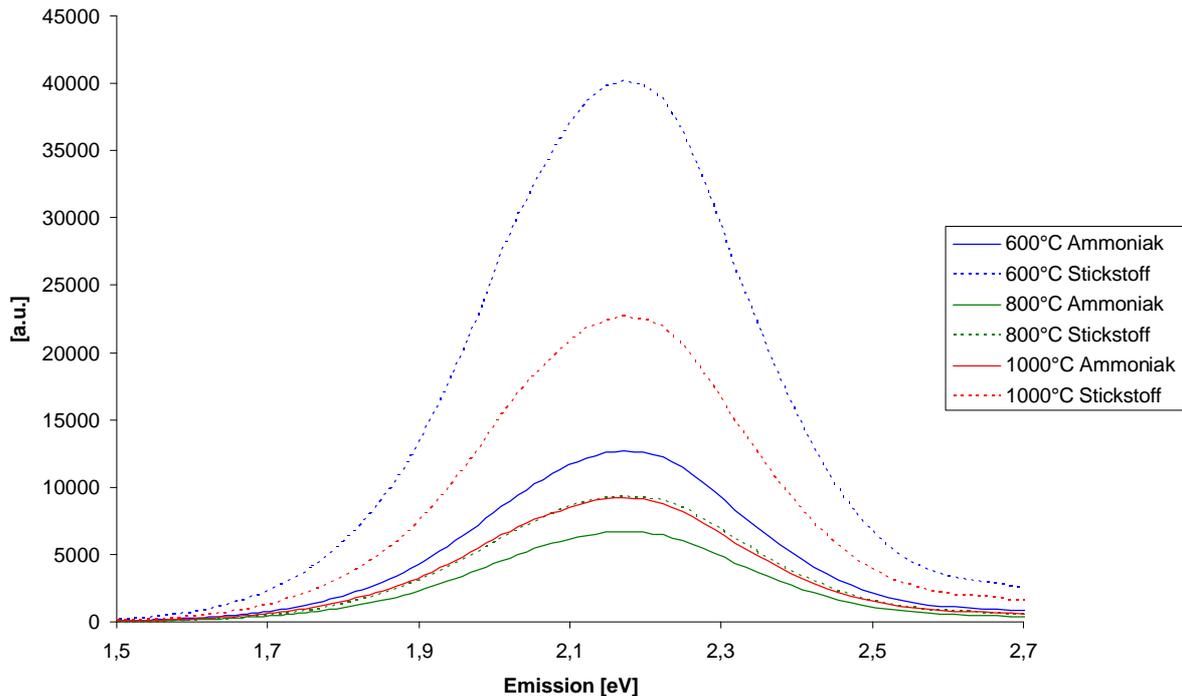


Abb. 43 Photolumineszenzspektren von getempertem Galliumnitrid.

Temperatmosphäre: Stickstoff bzw. Ammoniak. Temperzeit: 9 Stunden.

Im Vergleich zu den in Stickstoff getemperten Proben ist in jedem Fall - wie erwartet - die Defektlumineszenz bei den jeweiligen in Ammoniak getemperten Proben geringer. Die größten Intensitätsdifferenzen zwischen den in Ammoniak und Stickstoff getemperten Proben wurden bei den Temperaturen 600 und 1000°C beobachtet. Unter Berücksichtigung der beiden Eingangskriterien, eine möglichst geringe Abweichung von der Stöchiometrie des Galliumnitrids und gleichzeitig die Defektlumineszenz zu minimieren, stellt sich vor allem die Behandlung des Halbleiters mit Ammoniak bei einer Temperatur von 1000°C als besonders günstig heraus.

6.1 Versuche zum Eintrag von Galliumnitridpartikeln in eine nanoporöse Aluminiumoxidmembran

Das einfachste Konzept zur Etablierung von Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran ist das Eintragen von Partikeln, die außerhalb der Membran hergestellt und anschließend in die Membran mit Hilfe einer Flüssigkeit eingetragen werden. Diese Strategie wurde erfolgreich mit Metallclustern im Arbeitskreis von G. SCHMID durchgeführt^{[2][112]}.

Eine thermische Vorbehandlung der Membran würde bei diesem Vorgehen entfallen und den Herstellungsaufwand für das Komposite verringern.

Zur Überprüfung, ob dieses Konzept eine grundsätzliche Möglichkeit darstellt, ein Galliumnitrid-Aluminiumoxid-Komposit herzustellen, wurde als Halbleiterquelle Galliumnitridpulver verwendet. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß Galliumnitridpartikel mit einem Durchmesser von weniger als 200 nm zu beobachten sind und sich aus diesem Grunde eignet, in die 250 nm Poren der verwendeten (käuflich erworbenen) Membran einzubringen.

Für den Eintrag des Galliumnitrids in die Poren wurde das Pulver in Ethanol mittels Ultraschall dispergiert. Nach 10 Minuten wurden von der oberen, klaren Phase einige Milliliter abgenommen und mittels Unterdruck durch die Membran gesaugt^[112].

Die in Abb. 44 gezeigten TEM-Aufnahmen einer ionenstrahlgeätzten Membranen gaben jedoch keinen Hinweis auf in den Poren eingelagerte Galliumnitridpartikel. Eine Verfolgung dieser Synthesestrategie schien aus diesem Grunde nicht gerechtfertigt.

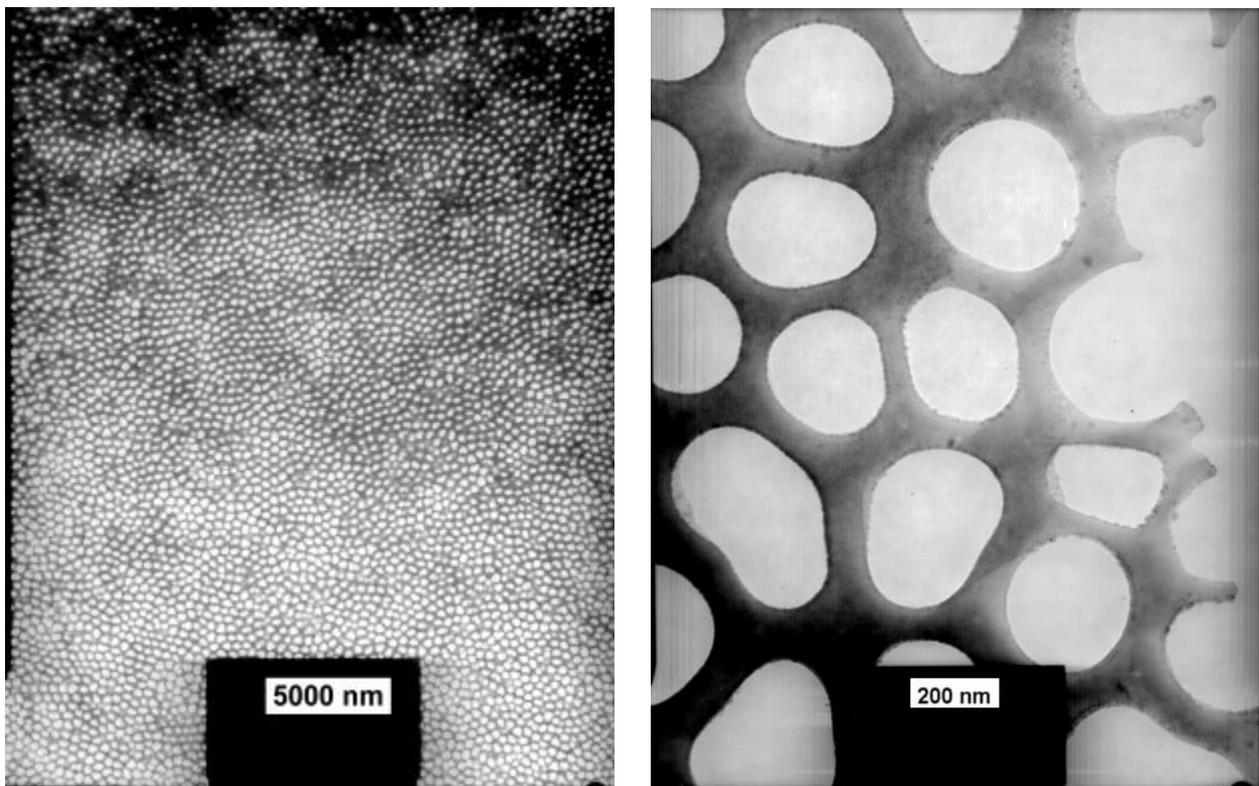


Abb. 44 TEM-Aufnahmen einer ionenstrahlgeätzten Anotopmembran. Die schwarzen Partikel an den Porenwänden werden durch Kupfer verursacht, das aus dem Ionenätzprozeß stammt.

Dieser Versuch zeigt, daß für eine erfolgreiche Herstellung eines Galliumnitrid-Komposits die Halbleiterkristallite direkt in den Poren erzeugt werden müssen.

Alternative Methoden wie das Schmelzen oder die unzersetzte Überführung des Galliumnitrids in den Gaszustand, gefolgt von einer Abscheidung in den Poren der Aluminiumoxidmembran ist aufgrund der geringen freien Gibbs-Energie nicht möglich^[90]. Deshalb sollte versucht werden, Galliumnitrid in den Poren zu erzeugen.

Grundsätzlich sind die folgenden Verbindungsklassen als Precursoren für die Herstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln in den Poren einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran geeignet:

- III/V-Halbleiter Galliumarsenid
- Metallorganische Single-Source-Precursoren
- Rein anorganische Precursoren

6.2 Versuche zur Erzeugung von Galliumarsenid-Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran

Die Herstellung von Galliumarsenid war, neben der Möglichkeit Galliumarsenid in Galliumnitrid zu überführen^[104], vor allem durch die Aussicht auf den breiten Emissionsbereich motiviert, der mit den erzeugten Galliumarsenid-Kompositen in Kombination mit Galliumnitrid-Kompositen hätte abgedeckt werden können. Zudem wären partielle Umsetzungen des Galliumarsenids zum Galliumnitrid eine lohnenswerte Forschungsbemühung in Bezug auf das optische Verhalten der gebildeten Systeme.

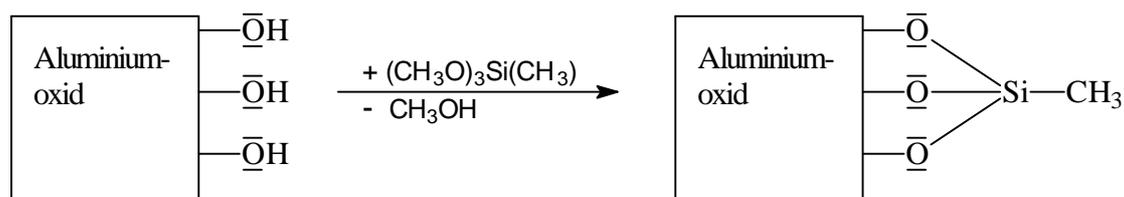
Die Darstellung des Galliumarsenids sollte durch die gemeinsame Thermolyse zweier Verbindungen erfolgen. Als Galliumkomponente diente die Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-diisopropyl-gallium (im Folgenden als Cp*Ga(i-pr)₂ abgekürzt) und als Arsenquelle Pentamethylcyclopentadienyl-(1,1-dimethylethyl)-arsenhydrid (im Folgenden als Cp*As(H)(tert.-butyl) abgekürzt). Beide Precursoren sind bei Raumtemperatur flüssig und besitzen den Vorteil, daß sie ohne Lösungsmittel direkt in die Membrankavitäten eingebracht werden können. Mögliche Störungen durch Lösungsmittelreste während der Thermolyse werden hierbei ausgeschlossen.

Für die Versuche wurden äquimolare Mischungen beider Substanzen verwendet. Aufgrund der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit dieser Verbindungen wurden alle Schritte unter Schutzgas durchgeführt. Als Templat kam eine bei 20 V in Schwefelsäure hergestellte Membran zur Anwendung, die zur Trocknung eine Stunde bei 1000°C unter Schutzgas getempert und auch unter Schutzgas aufbewahrt wurde.

Die Thermolyse der Arsenid-Komponente findet oberhalb von ca. 350°C statt. Basierend auf dieser Temperatur wurden die Thermolysetemperaturen auf 400, 450, 500 und 550°C festgelegt und dauerten jeweils vier und zehn Minuten.

Photolumineszenz-Vorversuche mit einer Anregungswellenlänge von 266 und 354 nm (9W-UV-Lampe) wiesen bei den Thermolysetemperaturen 500 und 550°C auf eine mögliche Lumineszenz hin. Hinsichtlich einer Optimierung wurden für die beiden Thermolysetemperaturen die Temperzeiten auf 15 Minuten ausgedehnt. Anschließend aufgenommene Photolumineszenzspektren bestätigten diese Hinweise jedoch nicht.

Ein nach der Durchführung der Versuche aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigte, daß sich die Precursormischung durch den Kontakt mit der Aluminiumoxidmembran zersetzt hatte. Eine Möglichkeit, die Interaktion zwischen Precursor und Membran einzuschränken, besteht in der Derivatisierung der Porenoberfläche. Unter Berücksichtigung, daß eine frisch hergestellte Membran neben dem Aluminiumoxid auch aus Aluminiumhydroxiden aufgebaut ist, bietet sich für die Oberflächenderivatisierung eine Kondensationsreaktion mit Methoxysilanen an^[112].



Schema 1 Derivatisierung einer ungetemperten Aluminiumoxidmembranoberfläche.

Die eingeführten Silylgruppen schränken den Kontakt des Galliumprecursors mit dem Aluminiumoxidgitter ein.

Eine Wiederholung der Versuche zeigte, daß die Methoxysiloxane nicht hinreichend gegen die bei der Thermolyse erforderlichen Temperaturen stabil sind und für eine Schwarzfärbung der Membran verantwortlich waren.

Die verwendete Precursormischung erlaubte demnach nicht die Erzeugung des Halbleiters Galliumarsenid in den Poren der Aluminiumoxidmembran. Hauptsächlich verhinderte die Zersetzung der Galliumkomponente aufgrund der hohen Oxophilie des Galliums dieses Vorhaben.

Folglich stellt diese Synthese keine Zugangsmöglichkeit für die Erzeugung von Galliumarsenid bzw. Galliumnitrid in den Poren der Aluminiumoxidmembran dar.

6.3 Metallorganische Galliumnitrid-Precursoren

Metallorganische Single-Source-Precursoren verfügen über eine vorgebildete Gallium-Stickstoff-Bindung innerhalb des Moleküls und können unter geeigneten Bedingungen bei relativ niedrigen Temperaturen zum Galliumnitrid thermolysiert werden. So sind Synthesen in einem Temperaturbereich von 200 bis 600°C in der Literatur^{[111][113][114][115]} beschrieben. Auf diese Weise kann Galliumnitrid unterhalb seiner Zersetzungstemperatur hergestellt werden.

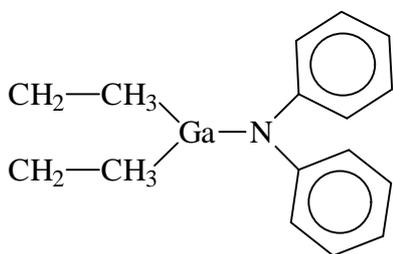
Ein weiterer Vorteil metallorganischer Precursoren liegt in den Variationsmöglichkeiten der organischen Substituenten. Diese beeinflussen die Eigenschaften des Precursors und ermöglichen eine gezielte Anpassung an die jeweiligen Bedingungen.

Hinsichtlich der Erzeugung von Galliumnitrid in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran sind zwei Kriterien von der zum Einsatz kommenden metallorganischen Verbindung zu erfüllen: Zum Einen sollten die organischen Substituenten bei der Thermolyse möglichst als

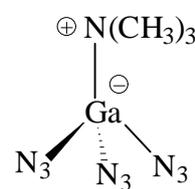
flüchtige und bzw. oder stabile Fragmente abgespalten werden. Damit wird die Gefahr, entstehendes Galliumnitrid durch Verunreinigungen zu belasten, reduziert.

Zum Anderen darf der verwendete Precursor nicht mit der als Templat verwendeten Aluminiumoxidmembran reagieren. Die hohe Oxophilie der Elemente der dritten Hauptgruppe ist bekannt^[43] und damit ein in Frage kommender Auslöser für die Zersetzung des galliumhaltigen Precursors in der Membran (vgl. 6.2).

Aufgrund dieser Aspekte wurden zur Erzeugung von Galliumnitrid in den Membranporen die beiden Galliumnitrid-Precursoren Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid und Galliumtriazid-trimethylamin als Precursoren eingesetzt.



Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid



Galliumtriazid-trimethylamin

6.3.1 Versuche zur Erzeugung von Galliumnitrid-Nanopartikeln unter Verwendung des Precursors Diethyl-N,N-diphenylgalliumamid

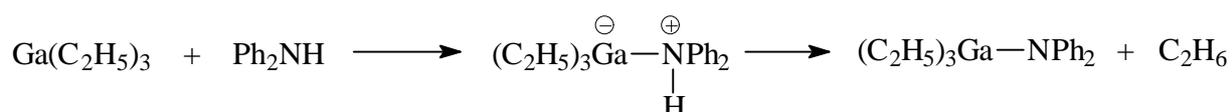
Der Precursor Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid (nachfolgend mit DEG abgekürzt) basiert auf dem literaturbekanntem^[116] Methyl-Derivat Dimethyl-N,N-diphenyl-galliumamid. Dieser Precursor ist zur Erzeugung von Galliumnitridpartikeln in einer sauerstoffhaltigen Umgebung (Xerogel-Matrix) zum Einsatz gekommen^[111]. Die Resistenz des Precursors gegen eine mögliche Umsetzung mit dem Xerogel wird mit einem sterisch gehindertem Gallium-Stickstoff-Zentrum begründet. Ursächlich für den sterischen Effekt sind die Phenylsubstituenten am Stickstoffatom^[116].

Hinsichtlich einer möglichst rückstandsfreien Eliminierung der organischen Substituenten am Gallium wurden die Methylgruppen durch Ethylsubstituenten ersetzt. Diese können durch eine β -Eliminierung als flüchtiges Ethen abgespalten werden^[90].

Das Ethylderivat wird in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Im ersten Schritt wird Triethylgallium aus Triethylaluminium und Galliumchlorid synthetisiert^[117]. Im zweiten Reaktionsschritt wird das Triethylgallium mit Diphenylamin in einem Additions-Eliminierungsschritt zum DEG umgesetzt.



Gleichung 20



Gleichung 21

Der Abspaltungsmechanismus über eine β -Eliminierung erfordert in der Regel weniger Energie als die Eliminierung eines vergleichbaren Substituenten bei dem dieser Mechanismus nicht zur Verfügung steht (z.B. Methylsubstituenten)^[118]. Aus diesem Grunde mußte die optimale Thermolysetemperatur für diesen neuen Precursor zunächst ermittelt werden.

Das thermische Verhalten des Precursors wurde mittels einer DSC-Messung (**Differential Scanning Calorimetry**) untersucht. Sie stellt eine Weiterentwicklung der DTA (**Differential Thermo Analyse**) dar, bei der die zu untersuchende Substanz zusammen mit einer Referenzsubstanz erhitzt und anschließend abgekühlt wird. Findet während des Prozesses in der Probe eine Phasenumwandlung oder eine Zersetzung statt, so ruft dies eine Temperaturdifferenz in Bezug auf die Referenzsubstanz hervor. Die gemessenen Differenzen werden gegen die Temperatur aufgetragen. Bei der DSC-Messung wird anstelle der Temperaturdifferenz die zur Probe fließende Wärmemenge direkt bestimmt^[119].

Das in Abb. 45 abgebildete DSC-Spektrum des Precursors DEG zeigt den für eine Thermolyse typischen irreversiblen Verlauf mit der Temperatur. Ein signifikantes exothermes Signal liegt in der Aufheizphase bei 339°C (siehe Abb. 45, Punkt a), und ein weiteres endothermes Signal bei 384°C (siehe Abb. 45, Punkt b).

Basierend auf dem durch DSC-Messung bestimmten Temperaturverhalten und unter Berücksichtigung der Literaturdaten über das Methylderivat^[111] des Precursors wurden 20 mg DEG bei 350, 400, 500 und 600°C durch Einbringen in einen vorgeheizten Ofen unter Schutzgas thermolysiert. Die Zusammensetzung des Thermolyseproduktes wurde

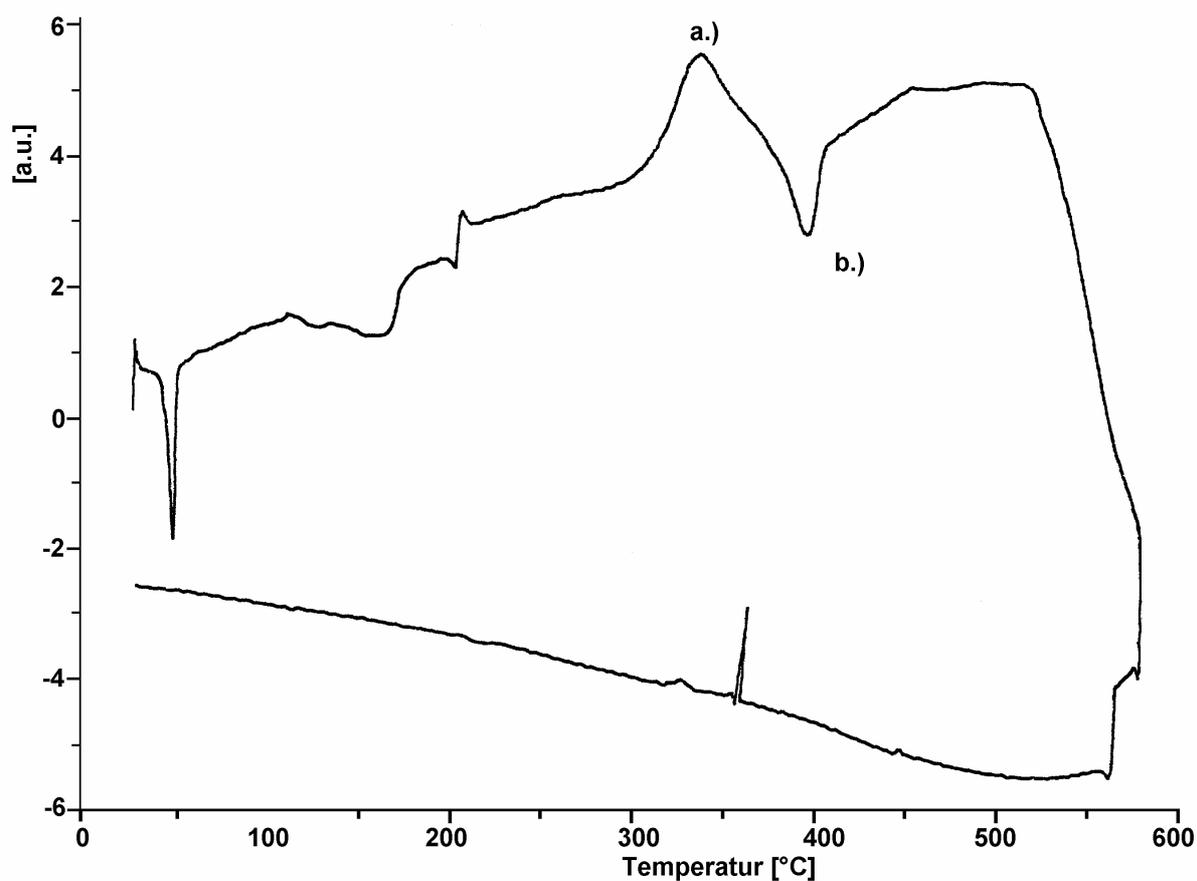


Abb. 45 DSC-Spektrum des Precursors DEG.

elementaranalytisch bestimmt. Gekennzeichnet ist die erfolgversprechendste Thermolysetemperatur durch einen hohen Stickstoff-, sowie niedrige Kohlenstoff-, und Wasserstoffwerte. Gemäß der in Tab. 4 aufgeführten Werte werden die genannten Kriterien am besten bei einer Temperatur von 400°C und durch Einbringen der Probe in einen vorgeheizten Ofen realisiert.

Tab. 4 Elementaranalytische Ergebnisse der Thermolyseprodukte des Precursors DEG durch Einbringen in einen vorgeheizten Ofen. Temperzeit: Eine Stunde.

Temperatur	N [%]	C [%]	H [%]
Ausgangswerte	4,65	65,34	6,11
350	7,1	22,8	1,4
400	9,6	9,9	0,7
500	9,0	13,7	0,7
600	9,0	32,1	0,8

Für die Bewertung der elementaranalytischen Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß die Thermolyse ohne die nanoporöse Aluminiumoxidmembran durchgeführt wurde und damit eine möglicher Weise zu berücksichtigende Gast-Wirt-Beziehung nicht auftreten kann.^[30] In Anlehnung an das literaturbeschriebene Methylderivat wurde ein mehrstündiges Tempern in Ammoniak im Rahmen der Vorversuche ebenfalls nicht durchgeführt^[111]. Das nachträgliche Tempern in Ammoniak ist jedoch für viele Verfahren ein essentieller Schritt zur Erzeugung von Galliumnitrid^[104].

Aus diesem Grunde stellt dieser Vorversuch eine äußerst kritische Betrachtung des Precursors dar, woraus sich aufgrund der erzielten Ergebnisse eine Fortführung der Versuche rechtfertigt.

Für die Herstellungsversuche des Galliumnitrid-Aluminiumoxidmembran-Komposits wurden trockene und dekontaminierte 20V-Membranen (in Schwefelsäure hergestellt) jeweils mit frischer 34 proz. DEG-Toluol-Lösung überschichtet. Die Imprägnierung der Membran wurde durch kurzes Anlegen eines Vakuums vervollständigt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

In Anlehnung an die durchgeführten Vorversuche betragen die Thermolysetemperaturen 400, 600 und 800°C und wurden im Stickstoffstrom durchgeführt. Anschließend wurde für jede der Thermolysetemperaturen bei Temperaturen von 600, 800, und 1000°C mit trockenem Ammoniak nachgetempert. Die Temperzeit betrug 12 Stunden.

Die ⁷¹Ga-NMR-Spektren in Abb. 46 geben bei den Kompositen, hergestellt bei 400 N₂/800 NH₃, 400 N₂/1000 NH₃, 600 N₂/1000 NH₃ und 800 N₂/600 NH₃, einen schwachen Hinweis auf eine stickstoffhaltige Umgebung des Galliums (mit „ ↓ “ in Abb. 46 gekennzeichnet), die möglicher Weise auf geringe Mengen Galliumnitrid zurück zu führen sind. Von einem Galliumnitrid-Aluminiumoxidmembran-Komposit zu sprechen ist jedoch nicht möglich.

Demnach thermolysiert der Precursor entweder in der gewählten Matrix nicht oder nur in geringem Maße zu Galliumnitrid. Eine weitere Möglichkeit ist die Zersetzung des Precursors durch die Aluminiumoxidmembran. Beide Ansätze würden die Unabhängigkeit des Auftretens eines NMR-Signals von den Synthesebedingungen erklären.

^{71}Ga -NMR

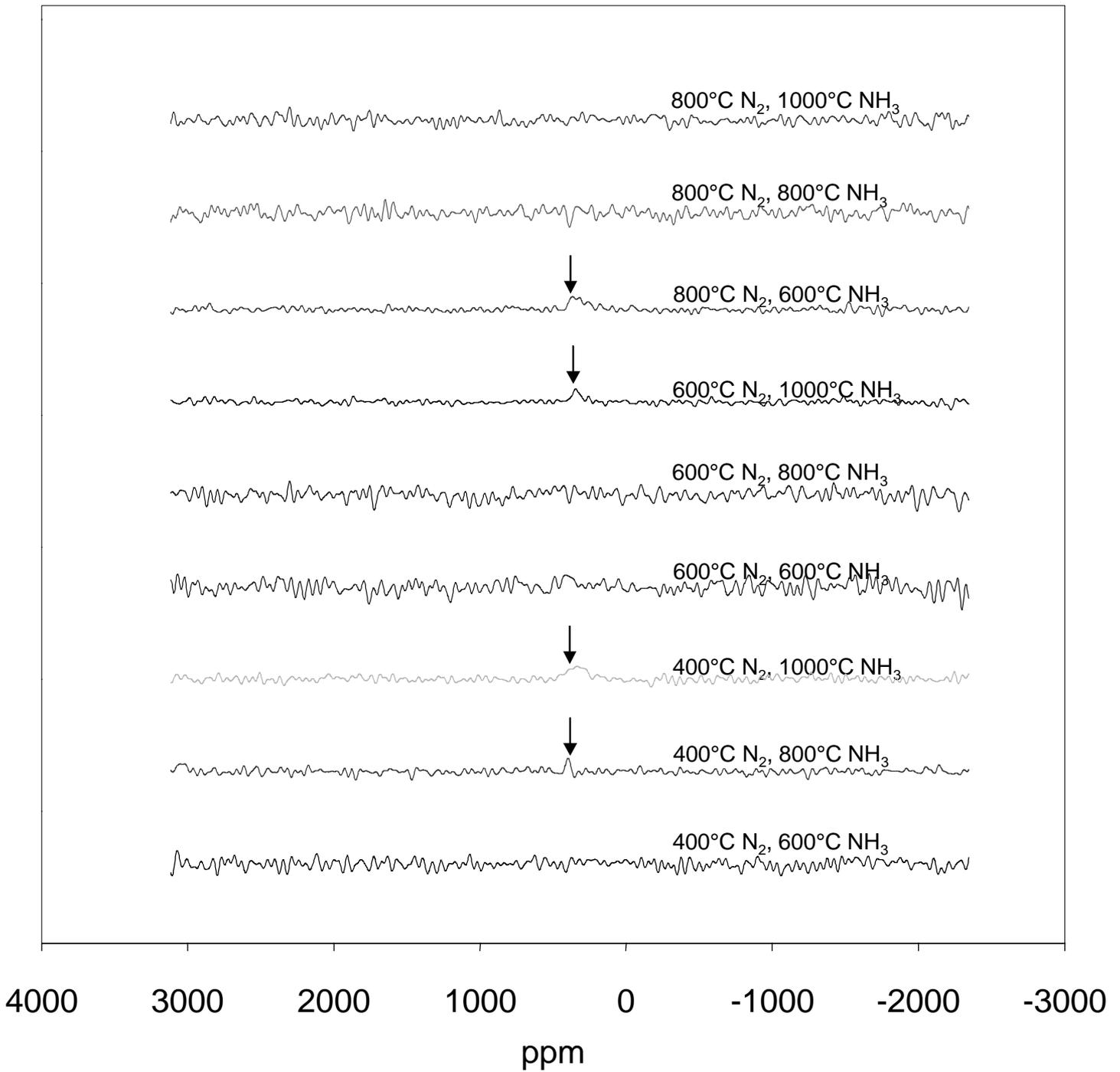


Abb. 46 ^{71}Ga -NMR-Spektren DEG imprägnierter, thermolysierter und mit Ammoniak nachgetemperter 20V-Aluminiumoxidmembranen (\downarrow = Signal weist auf Galliumnitrid hin)

6.3.2 Herstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln unter Verwendung von Galliumtriazid-trimethylamin

Grundsätzlich besteht bei der Verwendung metallorganischer Precursoren die Gefahr, daß Thermolyseprodukte nicht vollständig flüchtig sind und die Produktbildung dadurch beeinflussen. Zur Reduktion dieser Kontaminierungsgefahr ist ein Single-Source-Precursor mit reduziertem Kohlenstoffanteil anzustreben^[120].

Der von FISCHER *et. al.*^{[107][121],[122][123]} entwickelte Triazid-Precursor verfügt über drei Azidgruppen. Die Thermolyse der Azidgruppen führt zur Abspaltung von inertem Distickstoff.

Das leere Valenzorbital des Galliums wird durch das lone-pair des Trimethylamin-Substituenten besetzt. Eine Wechselwirkung mit einer sauerstoffhaltigen Matrix wird auf diese Weise erschwert. Die Tendenz, die Elektronenlücke des Galliums abzusättigen ist derart gering, daß der Precursor monomer vorliegt.

Neben den genannten hervorragenden Eigenschaften spricht für diesen Precursor der erfolgreiche Einsatz zur Erzeugung von Galliumnitrid-Nanopartikeln in dem als Templat verwendeten Zeolithen MCM-41.

In Anlehnung an diese Synthese^[30] wurde ein 1 : 1 Gewichtsverhältnis von Templat zu Precursor eingesetzt (jeweils 500 mg). Als Lösungsmittel diente Toluol. Nach 24 stündiger Imprägnierung wurden die Precursorreste mit frischem Toluol von der Membranoberfläche gespült und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt.

Der Precursor ist in Gegenwart von Feuchtigkeit explosiv. Die Thermolyse des Precursors erfolgt aus Sicherheitsgründen im Ammoniakstrom und unter Verwendung absolut trockener Membranen. Zur Trocknung werden diese im Stickstoffstrom auf 1000°C für eine Stunde unter Schutzgas aufgeheizt und aufbewahrt.

Die Thermolysezeit betrug 10 Stunden bei einer maximalen Temperatur von 500°C. Aufgrund dieser relativ niedrigen Temperatur der Ammoniak-Atmosphäre kam eine 40 V-Membran, in Oxalsäure hergestellt, als Templat zur Anwendung.

Die Charakterisierung des Komposits mit Hilfe der ⁷¹Ga-NMR-Spektroskopie zeigte ein deutliches Signal, das mit der Galliumnitridreferenz übereinstimmt und auf eine stickstoffhaltige Umgebung des Galliumkerns hinweist.

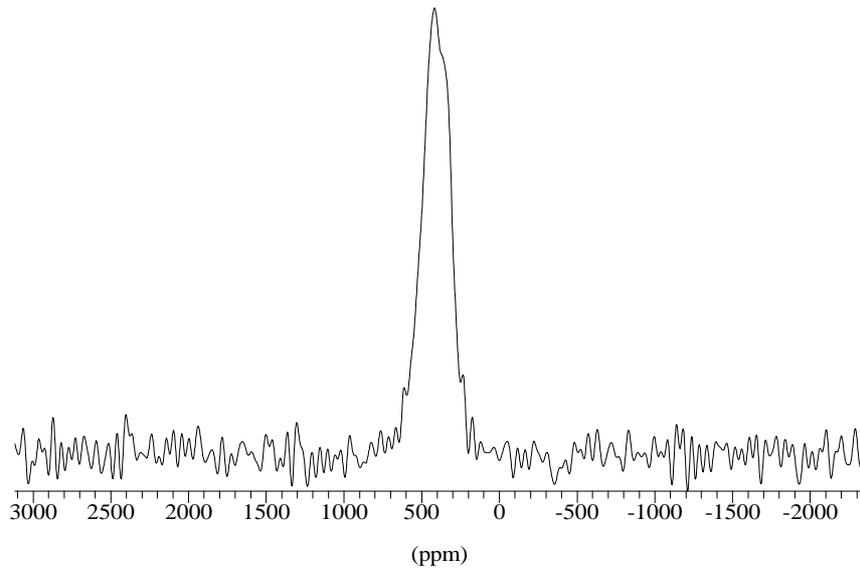


Abb. 47 ^{71}Ga -NMR-Spektrum einer mit Triazidgallium-trimethylamin imprägnierten 40V-Membran. Temperatur: 500°C, Temperzeit: 10 Stunden.

Die zur weiteren Charakterisierung des Komposits zur Anwendung kommende Röntgendiffraktometrie zeigt die für Galliumnitrid charakteristischen Reflexe der Ebenen [100], [002] sowie [101] und weist damit die für Lumineszenz vorausgesetzte Kristallinität nach.

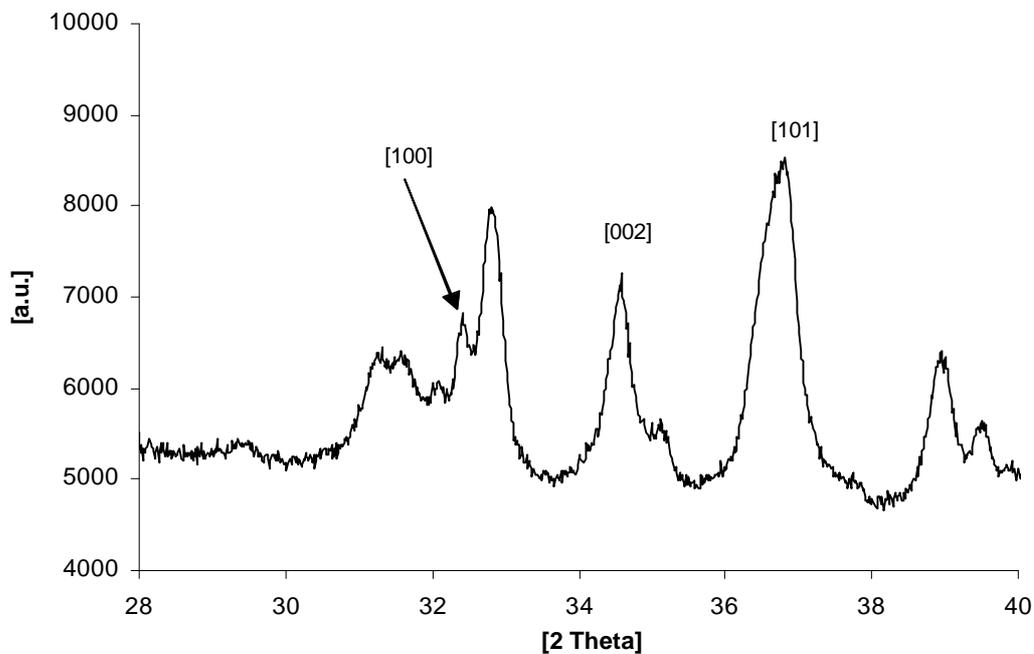


Abb. 48 Röntgendiffraktogramm einer mit Triazidgallium-trimethylamin imprägnierten und thermolysierten 40 V-Membran.

Auffallend ist der bei höheren 2Θ -Werten zu beobachtende intensive Reflex in direkter Nachbarschaft zum Galliumnitrid [100]-Signal. Möglicherweise wird dieser durch eine partielle Zersetzung des Precursors während der Membranimprägnierung oder die während der Thermolyse entstehenden Produkte verursacht.

Trotz der nachgewiesenen Kristallinität des Galliumnitrids gaben Photolumineszenzuntersuchungen keinen Hinweis auf lumineszierende Zentren innerhalb des Halbleiterkomposits. Unter Umständen werden Lumineszenzprozesse durch die im Röntgendiffraktogramm ausgewiesenen Verunreinigungen oder Thermolyseprodukte des Trimethylamin-Substituenten unterbunden.

Zur Optimierung des Halbleiters wurde das Komposit, gemäß den in Abb. 42 dargestellten Versuchsergebnissen, bei 1000°C in Ammoniak getempert. Die Temperzeit betrug 24 Stunden. Bei dieser Temperatur sollte zudem eine Reduzierung etwa vorhandener Thermolyseprodukte des kohlenstoffhaltigen Precursorsubstituentens, in Analogie zum Membrandekontaminationsschritt, möglich sein.

Die bereits dekontaminierte, bei 40V in Oxalsäure hergestellte Aluminiumoxidmembran verfärbte sich bei einer Temperatur von 1000°C in Ammoniak aufgrund eines geringen Kohlenstoffrestgehalts grau/schwarz. Eine Entfärbung wurde durch 15 minütiges Erhitzen der Membran im Luftstrom bei 900°C erzielt.

Das ^{71}Ga -NMR-Spektrum gibt nach dem Oxidationsschritt keinen Hinweis auf Galliumnitrid (Abb. 48). Ein relativ schwaches und breites Signal mit einem Maximum bei ca. 0 ppm weist auf Galliumoxid hin.

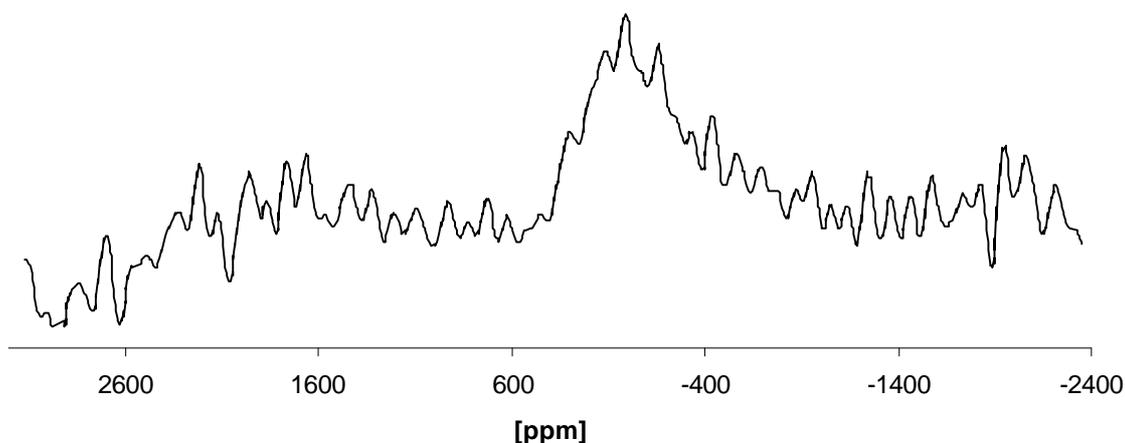


Abb. 49 ^{71}Ga -NMR-Spektrum des Komposits nach 24 stündigem Tempern in Ammoniak und einer anschließenden 15 minütigen Oxidation bei 900°C im Luftstrom.

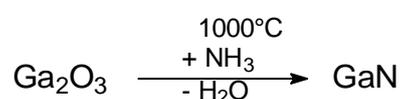
Eine Optimierung der Kompositeigenschaften ist auf diese Weise nicht möglich.

6.4 Anorganische III/V-Halbleiter-Precursoren

Mit Hilfe des metallorganischen Single-Source-Precursors Galliumtriazid-trimethylamin läßt sich im Gegensatz zum DEG Galliumnitrid in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran herstellen. Kennzeichnend für diesen Precursor sind anorganische Substituenten direkt am Galliumatom, die das Kontaminationsrisiko mit Thermolyseprodukten der organischen Substituenten herabsetzen. Konsequenter Weise sollte eine erfolgreiche Synthese von Galliumnitrid in einer nanoporösen Membran dann zu erwarten sein, wenn ein rein anorganischer Precursor verwendet wird.

In Vorversuchen wurden mit Gallium(III)chlorid imprägnierte und zuvor thermisch dekontaminierte 20 V-Membranen mit Ammoniak direkt bei einer Reaktionstemperatur von 1000°C zum Galliumnitrid umgesetzt. Die hohe Reaktionstemperatur führt jedoch dazu, daß sich ein Großteil des Galliumchlorids vor der eigentlichen Reaktion aus der Membran verflüchtigt. Eine kontrollierte Hydrolyse des in der Membran befindlichen Galliumchlorids über kalt gesättigter NaHCO₃-Lösung zum Galliumhydroxid konnte diesen Effekt unterbinden. Das entstandene Galliumhydroxid wurde dann entweder direkt in Ammoniak aufgeheizt oder zunächst durch Tempern in Stickstoff zum Galliumoxid umgesetzt, das anschließend bei 1000°C mit Ammoniak zum Galliumnitrid reagierte.

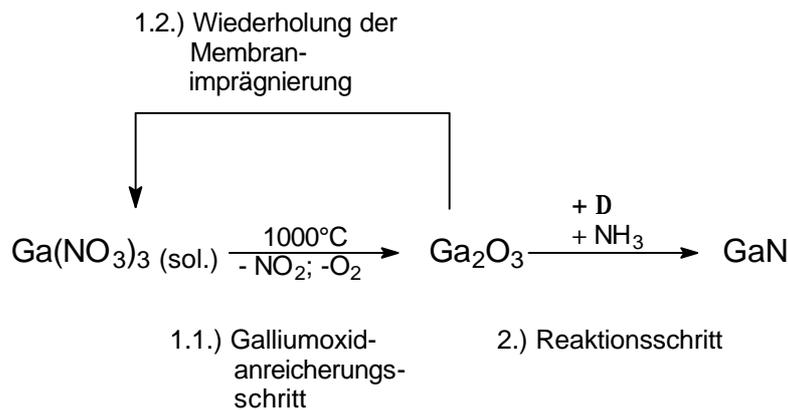
Die Erzeugung von III/V-Halbleiternanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Galliumoxid erfolgt nach SCHOONMAKER *et. al.*^[124]. Das Galliumoxid kann bei einer Reaktionstemperatur von 1000°C in einer Ammoniak-Atmosphäre zum Galliumnitrid umgesetzt werden^{[110][125]}.



Gleichung 22

Ein idealer Precursor zur Erzeugung von Galliumoxid in den Poren der Aluminiumoxidmembran ist Galliumnitrat^{[104][126]}. Galliumnitrat kann, im Gegensatz zu den metallorganischen Verbindungen in Form einer wäßrigen Lösung ohne die Gefahr einer Nebenreaktion in die Membrankavitäten eingebracht werden. Das als Lösungsmittel verwendete Wasser wird rückstands- und zersetzungsfrei entfernt, während Galliumnitrat in flüchtige Stickoxide, Sauerstoff und Gallium(III)oxid thermolysiert wird.

Im Galliumoxidanreicherungsschritt (siehe Schema 2 Punkt 1.1) wurde die Thermolysetemperatur der galliumnitrat-haltigen Membran auf eine Temperatur von 1000°C, und eine Dauer von einer Stunde festgelegt. Die hohe Temperatur gewährleistet die vollständige Umsetzung des Galliumnitrats zum Galliumoxid. Die flüchtigen Nebenprodukte werden durch einen Stickstoffstrom kontinuierlich aus dem Reaktionsraum getragen. In den Versuchen betrug die Galliumnitratkonzentration in der wässrigen Galliumnitratlösung 50%.



Schema 2 Erzeugung von Galliumnitrid.

Zur Vermeidung von auf der Oberfläche entstehendem Galliumoxid wird grundsätzlich nach jeder Imprägnierung der Membran mit einer Galliumnitrat-Wasser-Lösung die Membranoberfläche mit Zellstoff poliert.

Ein besonderer Vorteil der angewendeten Synthesestrategie basiert auf der Unlöslichkeit des Galliumoxids in dem als Lösungsmittel für Galliumnitrat verwendeten Wasser. Die Gefahr, bereits abgelagertes Galliumoxid durch das als Lösungsmittel verwendete Wasser aus der Membran auszutragen, besteht nicht.

Aufgrund dessen kann die in den Membranporen bereitgestellte Galliumoxidgebietung durch mehrfaches Wiederholen des Imprägnierungs- Anreicherungszyklus verändert werden (siehe Schema 2, Punkt 1.2). Die Variation des Füllungsgrades beeinflusst die maximal in den Poren bereitgestellte Gallium-(III)-oxidgebietung und limitiert damit die entstehende Galliumnitridmenge. Dies ist ein wichtiger Syntheseparameter, den die Arbeitsgruppe um CHENG^[27] nicht berücksichtigen kann, weil das für seine Reaktion benötigte Gallium außerhalb der Membran bereitgestellt und durch nicht steuerbare Kapillarkräfte in die Poren eingebracht wird.

Nach abgeschlossener Anreicherung kann das in den Membranporen befindliche Galliumoxid unter Feuchtigkeitsausschluss im hochreinem, trockenem Ammoniakstrom zu Galliumnitrid

umgesetzt werden (Schema 2 Punkt 2). Durch den Abtransport des Reaktionswassers wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Produkte verschoben.

Für die Herstellung des Komposits wurden ausnahmslos zuvor dekontaminierte, bei einer Anodisierspannung von 20 V in Schwefelsäure hergestellte Membranen verwendet.

In Oxalsäure hergestellte Aluminiumoxidmembranen eignen sich nicht als Halbleitertemplat, da sie sich unter den Synthesebedingungen grau verfärben. Eine Verfärbung kann bei in Schwefelsäure hergestellten Membranen ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 4.2).

In den folgenden Abschnitten wird der Einfluß des Galliumoxid-Füllungsgrads für die jeweils festgelegte Temperatur im Reaktionsschritt diskutiert. Die Reaktionstemperaturen betragen 1000°C und 1150°C. Zur übersichtlichen Darstellung der Ergebnisse wird das folgende Nomenklatursystem zur Kennzeichnung der Aluminiumoxidmembran-Halbleiterkomposite verwendet:

AnoPrec T,[G]

AnoPrec = Halbleiterkomposite, die nach Schema 2 hergestellt werden.

T = Temperatur im Reaktionsschritt (vgl. Schema 2) = T · 10°C.

G = Anzahl der Galliumoxidfüllungen (G = Galliumoxidanreicherungsgrad)(vgl. Schema 2),
wenn G nicht angegeben wird, ist die gesamte Kompositserie gemeint die bei der Temperatur T im Reaktionsschritt synthetisiert wurde.

6.4.1 Umsetzung bei 1000°C

Die Reaktionstemperatur von 1000°C entspricht der Originalvorschrift nach SCHOONMAKER *et. al.* ^[124] für die Umsetzung von Galliumoxid mit Ammoniak zum Galliumnitrid. Aus diesem Grunde wurde neben der Reaktionstemperatur auch die Temperzeit von einer Stunde aus den Vorschriften übertragen.

6.4.1.1 Einfach Galliumoxid-gefülltes Halbleiterkomposit

6.4.1.1.1 NMR- Untersuchungen

Eine Reaktionstemperatur von 1000°C führt bei einer einmaligen Abscheidung von Galliumoxid in der Aluminiumoxidmembran nach einstündiger Reaktionsdauer zu gelben, durchscheinenden Kompositen. Nachfolgend sind die ⁷¹Ga- und ²⁷Al-NMR-Spetren in Abb. 50 und Abb. 51 gezeigt.

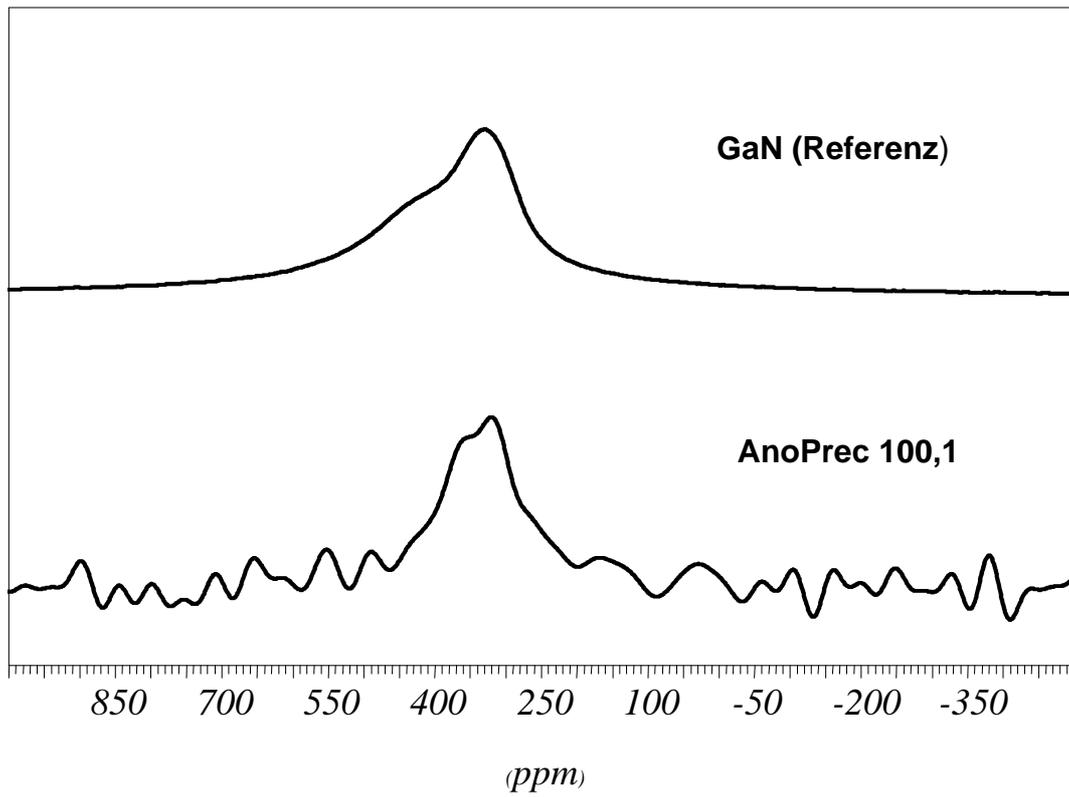


Abb. 50 ^{71}Ga -NMR-Spektrum einer Galliumnitrid-Referenz sowie des Komposits AnoPrec 100,1.

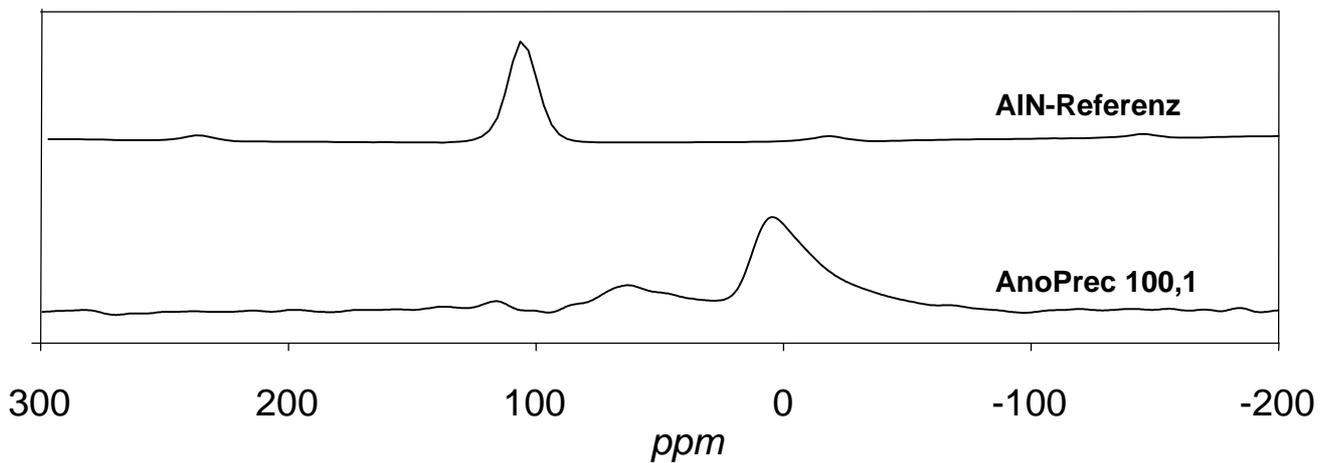


Abb. 51 ^{27}Al -NMR-Spektrum einer Aluminiumnitrid-Referenz sowie des Komposits AnoPrec 100,1.

Für das Komposit Anoprec 100,1 wird ein Signal im ^{71}Ga -NMR-Spektrum beobachtet, das mit dem der Galliumnitrid-Referenz übereinstimmt und auf eine Stickstoffumgebung des betrachteten Galliumnitrid-Kerns zurück zu führen ist.

Das erhöhte Grundrauschen im ^{71}Ga -NMR-Spektrum wird durch die relativ geringe Galliumnitridkonzentration innerhalb des Komposits verursacht.

Die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie liefert für diese Reaktionsparameter nur ein signifikantes Signal, das dem Aluminiumoxid der Membran zugeordnet wird. Folglich reagiert bei dieser Temperatur das Aluminiumoxid nicht mit Ammoniak zu Aluminiumnitrid.

6.4.1.1.2 Röntgendiffraktometrie

Das NMR-Spektrum liefert keine Informationen über die Kristallinität des entstandenen Komposits. Aus diesem Grunde wurde auf die Röntgendiffraktometrie als eine zweite, von der NMR-Spektroskopie unabhängige Charakterisierungsmethode zurückgegriffen. Nachfolgend ist das Diffraktogramm von Anoprec 100,1 abgebildet.

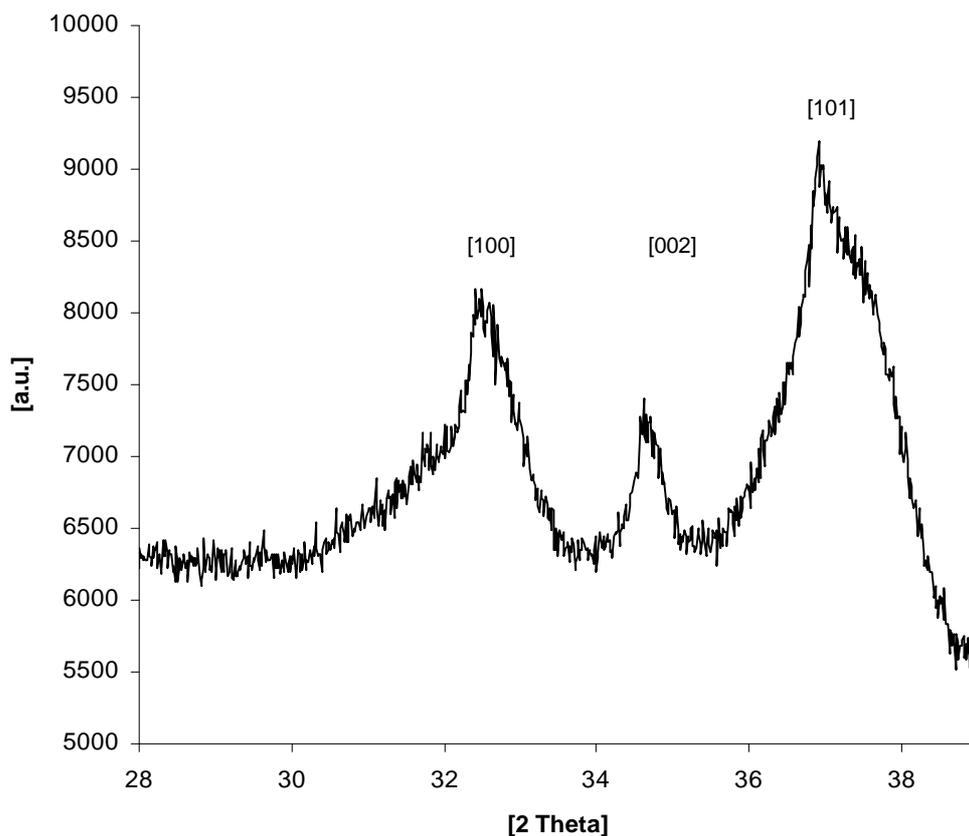


Abb. 52 Röntgendiffraktogramm des Komposits Anoprec 100,1.

Das Diffraktogramm zeigt in Übereinstimmung mit der Literatur^[101] die für Galliumnitrid typischen Reflexe der Kristallebenen [100], [002], und [101]. Durch das Auftreten der

beobachteten Reflexe wird die für eine Photolumineszenz notwendige Kristallinität des Halbleiters nachgewiesen.

Im Gegensatz zu Umsetzungen ausgehend vom metallorganischen Triazid-Precursor wird das Diffraktogramm von AnoPrec 100,1 nicht durch weitere, von Verunreinigungen stammenden Reflexen gestört (vgl. Abb. 48).

Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (Gleichung 19) kann die Partikelgröße aus den zugeordneten Interferenzlinien und der Halbwertsbreite errechnet werden. Für die Korrektur der systematisch bedingten Halbwertsbreite wird – wie in den Vorversuchen – kommerziell erhältliches Galliumnitrid als Referenzsubstanz verwendet. In Tab. 5 sind die für die Berechnung verwendeten Daten und Ergebnisse aufgeführt.

Tab. 5 Reflexlagen und Halbwertsbreiten für die Partikeldurchmesserberechnung nach Scherrer

hkl	2Θ [Grad]	Halbwertsbreite [Grad]	Kristallgröße [nm]
[100]	32,49	0,88	18,8
[002]	34,61	(4)	(4)
[101]	36,88	1,53	11,0

Die durchschnittliche Partikelgröße des Halbleiters wird nach der Scherrer-Gleichung zu 14,9 nm bestimmt.

6.4.1.1.3 Porenvolumenverteilung

Für weitergehende Informationen über die Besetzung der Kavitäten ist in Abb. 53 die Porenvolumenverteilung in Abhängigkeit des Porendurchmessers nach der BJH-Methode für AnoPrec 100,1, der einer dekontaminierten Leermembran gegen übergestellt. Hier zeigt sich, daß der Volumenanteil von Kavitäten im Durchmesserbereich von 20 nm deutlich ab-, und der Volumenanteil von Poren mit einem Durchmesser von 11 nm stark zunimmt.

^{4.)} Die Basislinie im XRD verläuft nicht eindeutig. Deshalb ist aufgrund der geringen Signalintensität die Ermittlung der Halbwertsbreite mit einem zu hohen Fehler behaftet.

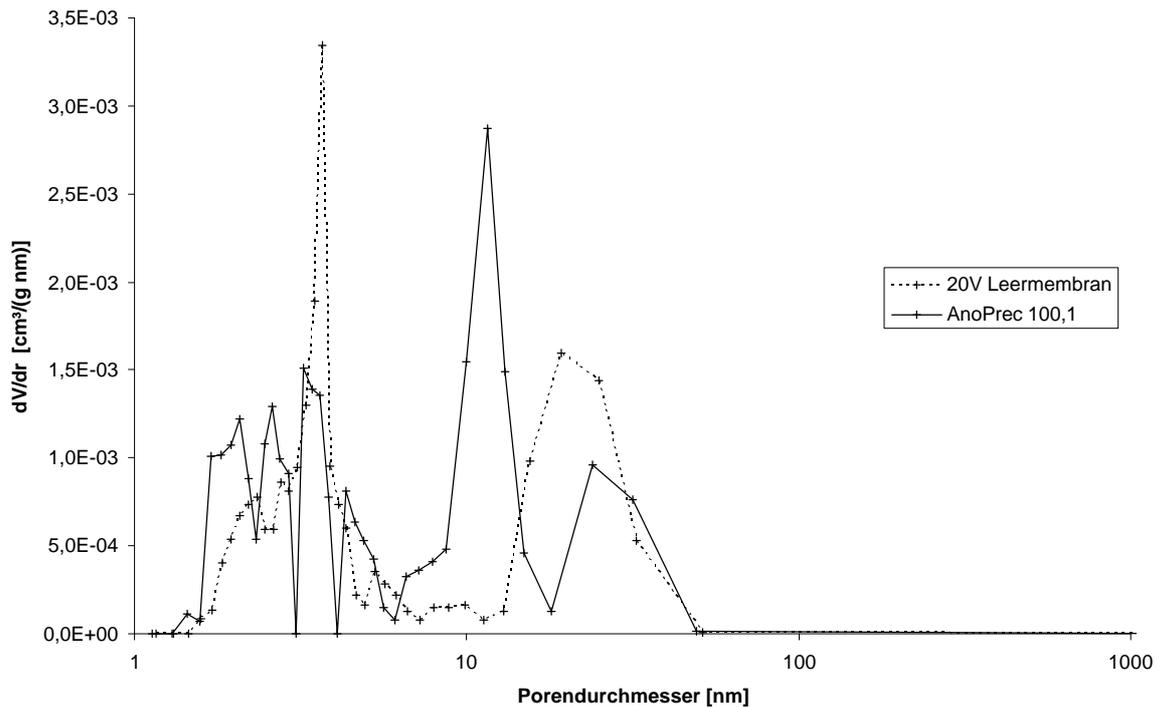


Abb. 53 BJH-Porenvolumenverteilung des Komposits AnoPrec 100,1 und einer dekontaminierten Leermembran.

Aus der Scherrer-Gleichung wird für die Galliumnitridpartikel ein Durchmesser von ca. 15 nm errechnet. Der Porendurchmesser der eingesetzten dekontaminierten 20 V-Leermembran lag bei ca. 25 nm. Folglich führt die Einlagerung von Partikeln mit einem Durchmesser von 15 nm zu Poren mit einem verbleibenden Restdurchmesser von etwa 10 nm, was dem BJH-Maximum entspricht. Die Abweichung von einem Nanometer liegt im Bereich der Meßgenauigkeit der verwendeten Charakterisierungsmethoden.

Die Verschiebung des Verteilungs-Maximums hin zu kleineren Porenvolumina bestätigt sowohl den Einbau von Halbleiternanopartikeln in die Poren der Membran als auch die aus der Scherrer-Gleichung ermittelte Partikelgröße.

Zudem ist eine deutliche Abnahme des Porenanteils mit einem Durchmesser von 3 bis 4 nm im einfach gefüllten Komposit zu verzeichnen. Dies ist ein Hinweis auf Galliumnitridpartikel, die innerhalb dieser Mikrokavitäten entstehen.

Die geringfügige Zunahme des Kavitätenvolumens für Poren mit Durchmessern unterhalb von 2 nm ist wahrscheinlich auf die Paßgenauigkeit von Partikeln zurück zu führen. Je nach Form und Orientierung der Nanopartikel in den Poren resultiert ein Restdurchmesser und führt zu der beobachteten minimalen Zunahme des Kavitätenanteils unterhalb von 2 nm.

6.4.1.1.4 Photolumineszenzuntersuchung

Excitonische Übergänge sind ein spezielles Charakteristikum von Halbleitern und können durch Photolumineszenzspektren nachgewiesen werden.

Für Photolumineszenzuntersuchungen wurde ein Laser verwendet, der das Komposit mit einer Wellenlänge entsprechend 3,82 eV anregt. Photolumineszenzsignale wurden mit einem stickstoffgekühlten 255-Zeilen-CCD-Detektor aufgezeichnet. Die Kühlung des Detektors mit flüssigem Stickstoff gewährleistete dabei eine rauscharme Messung.

Das Photolumineszenzspektrum in Abb. 54 zeigt das Lumineszenzverhalten von AnoPrec 100,1. Die Temperatur der Probe lag während der Messung bei ca. 295 K.

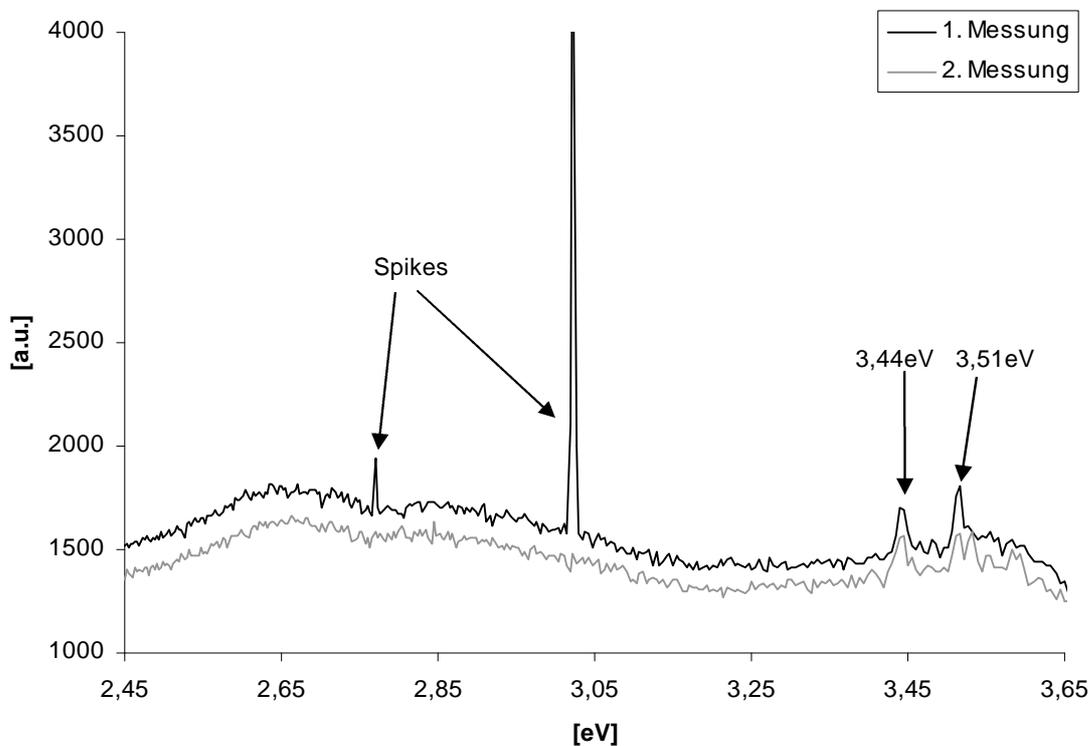


Abb. 54 Photolumineszenzspektrum von AnoPrec 100,1, aufgenommen bei Raumtemperatur.

Im Spektrum sind statistisch verteilte s.g. „Spikes“ zu erkennen. Diese werden durch den Einschlag von Myonen aus der kosmischen Hintergrundstrahlung in den CCD-Detektor verursacht. Durch mehrere Vormessungen ist gewährleistet, daß die gekennzeichneten Signale von der Probe stammen und nicht den Myonen zuzuordnen sind. Zur Veranschaulichung sind hier jeweils zwei nicht gemittelte Spektren dargestellt.

Hingegen treten zwei als Photolumineszenz des Komposits identifizierte Signale bei jeder Messung auf. Das erste liegt bei 3,44 eV, das zweite bei 3,51 eV.

Im hexagonalen Galliumnitrid existieren drei excitonische Übergänge (A, B und C in Abb. 55). Diese resultieren aufgrund einer Aufspaltung der Valenzbandoberkante durch eine Spin-Bahn-Wechselwirkung und durch das Kristallfeld^{[87][127]}.

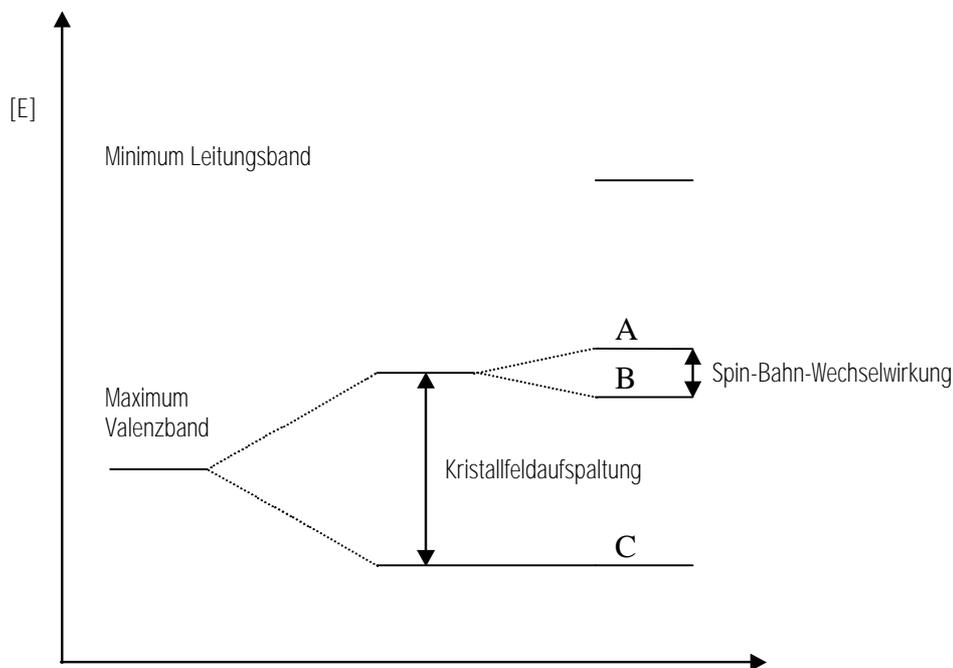


Abb. 55 Excitonische Übergänge A,B und C im hexagonalen Galliumnitrid, resultierend aus der Aufspaltung des Valenzbandmaximums durch das Kristallfeld und Spin-Bahnwechselwirkung^[87].

Die Größe der Aufspaltung liegt für die Kristallfeldaufspaltung bei $\Delta E_{BC} = 37 \text{ meV}$, für die Aufspaltung durch Spin-Bahn-Wechselwirkung bei $\Delta E_{AB} = 6 \text{ meV}$ ^[87].

Bei Raumtemperatur führt die Absättigung der unteren beiden Zustände dazu, daß das A-Exciton dominiert. Temperaturbedingt erhöht sich die Phononen-Excitonen-Wechselwirkung innerhalb des Galliumnitridgitters und verursacht eine Verbreiterung sowie eine Rotverschiebung bandkantennaher Übergänge^[94]. Bei Raumtemperatur wird deshalb nur ein Signal des excitonischen Übergangs bei 3,41 eV registriert^{[128][129]}. Damit liegen die

beobachteten Signale von AnoPrec 100,1 um 0,03 und 0,10 eV über dem erwarteten Wert.

Die BJH-Porenvolumenverteilung von AnoPrec 100,1 zeigt im Vergleich zur Leermembran eine starke Abnahme des zur Verfügung stehenden Mikrokavitätenvolumens in einem Durchmesserbereich von 3,6 nm (siehe Abb. 53). Unter der Voraussetzung, daß diese Abnahme durch die Bildung von sphärischen Galliumnitridpartikeln in diesen Mikrokavitäten erfolgt und die entstehenden Kristallite aufgrund des größenlimitierenden Effektes der Mikrokavitäten einen vergleichbaren Durchmesser besitzen, ist ein typisches Quantum-Confinement-Verhalten für die Galliumnitridpartikel zu erwarten, da der Halbleiterpartikeldurchmesser unterhalb des Bohrschen Excitonenradius von 4,4 nm liegt.

Die Berechnung der Blauverschiebung erfolgt nach Gleichung 18. Hierbei wird ein mittlerer Partikeldurchmesser von 3,6 nm zugrundegelegt. Der berechnete Wert der Blauverschiebung beträgt 0,1 eV. Somit ist das Signal bei 3,51 eV 3,6 nm großen Galliumnitridquantenpunkten zuzuordnen.

Die Emission bei 3,44 eV weist aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Komposits, der nachgewiesenen Löschung der Membraneigenlumineszenz und der Lage des Photolumineszenzsignals in erster Näherung auf Galliumnitridpartikel hin, deren Durchmesser im Quantum-Confinement-Bereich liegt. Wegen der geringeren Blauverschiebung von 0,03 eV müssen die bei 3,44 eV lumineszierenden Galliumnitridpartikel einen größeren Partikeldurchmesser besitzen als Galliumnitridquantenpunkte, die für eine Emission bei 3,51 eV verantwortlich sind.

Aufgrund der guten Korrelation zwischen der Lage des berechneten Photolumineszenzsignals in Abhängigkeit des zugrundegelegten mittleren Partikeldurchmessers und der experimentell bestimmten Signallage im Fall der 3,6 nm großen Galliumnitridquantenpunkte eignet sich Gleichung 18 für eine Abschätzung des Partikeldurchmessers anhand der ermittelten Blauverschiebung von 0,03 eV. Demnach wird die Emission bei 3,44 eV durch Galliumnitridpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 5,2 nm verursacht.

Gekennzeichnet ist die mit 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkte auftretende Lumineszenz bei 3,44 eV durch eine für diese Meßtemperatur relativ geringe Halbwertsbreite. Sie entspricht der Breite des Signals bei 3,51 eV. Dies ist nur möglich, wenn eine ähnlich begrenzte Dispersion der Partikeldurchmesser wie bei 3,6 nm großen Quantenpunkten vorliegt.

Die BJH-Porenvolumenverteilung einer Leermembran weist nur einen relativ geringen Volumenanteil von Kavitäten mit einem Durchmesser von 5,2 nm aus. Unter Berücksichtigung, daß die Oberflächen der Porenwände während der Anodisierung in Kontakt mit dem Elektrolyten stehen und deshalb nicht völlig eben sind^[53], wird der Volumenanteil von 5,2 nm großen Mikrokavitäten verursacht, die durch ein geringes Verhältnis von Länge zu Durchmesser gekennzeichnet sind und eine Art „Oberflächenrauigkeit“ der inneren Porenoberfläche darstellen.

Die kleine Halbwertsbreite des Lumineszenzsignals bei 3,44 eV zeigt, daß 5,2 nm große Mikrokavitäten in gleicher Weise das Partikelwachstum limitieren wie 3,6 nm große Kavitäten.

Basierend auf den Ergebnissen der Beugungsexperimente und der Photolumineszenzspektren läßt sich die Situation der Halbleiterpartikel im Komposit AnoPrec 100,1 wie folgt beschreiben:

In den Hauptkavitäten der Membran entstehen ca. 15 nm große Galliumnitrid-Halbleiterpartikel (Abb. 56, I.). Ihre Ausdehnung liegt signifikant oberhalb des Bohrschen Excitonenradius'. Das heißt, die Eigenschaften sind nicht durch ein typisches Quantum-Confinement-Verhalten geprägt und können eher mit dem Bulk-Halbleiter verglichen werden (Nanometer großer Partikel deren Durchmesser oberhalb von 15 nm liegt werden im Folgenden als bulkähnliche Halbleiterpartikel bezeichnet). Für die 15 nm großen Galliumnitridpartikel wäre demnach eine für den Bulk-Halbleiter typische Lumineszenz bei 3,41 eV zu erwarten. In den Photolumineszenzspektren (siehe Abb. 54) existiert jedoch kein Hinweis auf eine Emission in diesem Bereich. Folglich sind die bulkähnlichen Halbleiterpartikel nicht an Lumineszenzprozesse beteiligt.

Zudem entstehen in den Mikrokavitäten der Aluminiumoxidmembran 3,6 nm und 5,2 nm große Galliumnitridquantenpunkte (Abb. 56, II. und III.) Ihre Ausdehnung liegt unterhalb bzw. im Bereich des Bohrschen Excitonenradius' und ein für den Quantum-Confinement charakteristisches Verhalten ist zu erwarten. Dem entsprechend ist die Photolumineszenzsignallage dieser Quantenpunkte durch eine Blauverschiebung gekennzeichnet. Die 3,6 nm großen Galliumnitridquantenpunkte emittieren bei 3,51 eV und 5,2 nm große Quantenpunkte zeigen eine Lumineszenz bei 3,44 eV.

Für die Reorganisation von Galliumnitridkristalliten wird eine reversible Reaktion vorausgesetzt^{[19][130]}. Übertragen auf die Erzeugung von Galliumnitrid in den Poren einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran wird die Rückreaktion durch die bei 1000°C gleichzeitig stattfindende Thermolyse des bulkähnlichen Galliumnitrids realisiert^{[110][90]}.

Grundvoraussetzung für eine erneute Galliumnitridbildung in der Aluminiumoxidmembran ist der Verbleib des elementaren Galliums in den Poren. Nach Literaturangaben ist der hohe Siedepunkt des Galliums von ca. 2000°C, in Verbindung mit Kapillarkräften dafür verantwortlich, daß elementares Gallium bei der gewählten Reaktionstemperatur in den Kavitäten lokalisiert bleibt^{[27][131]}.

Dies wird in eigenen Versuchen durch gezielte Thermolyse des in den Poren befindlichen Galliumnitrids bei einer Temperatur von 1150°C bestätigt. Anschließend wird unter Beibehaltung der Temperatur kontinuierlich ein Gasstrom (N₂) über die Probe geleitet, so daß eventuell außerhalb der Membran befindliches Gallium abtransportiert wird. Trotz dieser hohen Temperatur wird nach der Thermolyse eine graue, auf elementares Gallium hinweisende Färbung der Membran beobachtet, die nicht durch mechanisches Polieren der Oberfläche entfernt werden kann.

Für die Bildungsreaktion von Galliumnitrid aus elementarem Gallium in den Poren der Aluminiumoxidmembran kommen zwei Reaktionswege in Frage.

Der erste mögliche Reaktionsweg geht davon aus, daß sich durch die Thermolyse von bulkähnlichem Galliumnitrid freigesetztes elementares Gallium in Form von Tropfen an geeigneten Stellen auf der Porenoberfläche, wie z.B. Startpunkte für eine Abscheidung (Keime), freie Oberflächenvalenzen, Partialladungen etc. niederschlägt. Diese Metalltropfen sind geeignete Stellen für die Absorption von Ammoniak^[132]. Das elementare Gallium reagiert bei einer Temperatur von 900-1000°C direkt mit Ammoniak zu kristallinem Galliumnitrid.



Limitiert wird die Partikelgröße des entstehenden III/V-Halbleiters durch die Gleichgewichtsausdehnung des Galliumtropfens.

Das mit Hilfe dieser Synthese erstmalig 1932 hergestellte Galliumnitrid stellt bis zum heutigen Tage die Referenz für kristallines, hexagonales Galliumnitrid dar^[101].

Die zweite alternative Bildungsmöglichkeit^[131] von Galliumnitrid geht von Gallium(III)oxid aus, das mit Gallium zu Gallium(I)oxid reagiert.



Analog zum elementaren Gallium bleibt das bei diesen Reaktionsbedingungen flüchtige Gallium(I)oxid aufgrund von Kapillarkräften in den Poren lokalisiert^[27] und kann mit Ammoniak wiederum zu Galliumnitrid reagieren.



Die Menge des entstehenden Galliumnitrids ist durch das abgeschiedene Gallium(I)oxid begrenzt.

Eine Thermolyse von bulkähnlichem Galliumnitrid im Zusammenhang mit den beiden beschriebenen Bildungsmechanismen von Galliumnitridquantenpunkten zeigt, daß nicht nur die für eine Reorganisation der Halbleiterpartikel vorausgesetzte reversible Reaktion in den Poren der Aluminiumoxidmembran möglich ist, sondern zudem der in den Kavitäten ablaufende Bildungsmechanismus Grundlage für die Entstehung von kristallinem, hexagonalem Galliumnitrid beinhaltet.

Entstehen die Galliumnitridquantenpunkte nach einer der beiden aufgeführten Reaktionswege in den Mikrokavitäten, so wird das Aufwachsen von weiterem Halbleitermaterial verhindert.

Eine Verifizierung der Partikelgröße solcher 3,6 bzw. 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkte aus den Halbwertsbreiten eines Röntgendiffraktogramms durch Anwendung der Scherrer-Gleichung ist für das Halbleiterkomposit nicht möglich. Hiergegen spricht die für solch kleine Partikel zu erwartende extreme Halbwertsbreite der Reflexe^[133], die zudem von Reflexen größerer Partikel überlagert werden. Außerdem ist die Konzentration der Halbleiterquantenpunkte relativ gering. Der Volumenanteil der Quantenpunkte läßt sich aus den Differenzen der BJH-Porenvolumenverteilungsintegrale mit weniger als 10%, bezogen auf das Gesamte durch Halbleiterpartikel verdrängte Volumen, abschätzen.

Aus diesen Gründen muß für die im Folgenden dargestellten Röntgendiffraktogramme berücksichtigt werden, daß diese ausschließlich Informationen über die Eigenschaften der bulkähnlichen Halbleiterpartikel in den hergestellten Halbleiter-Membran-Kompositen liefern.

6.4.1.1.5 HED-Untersuchungen

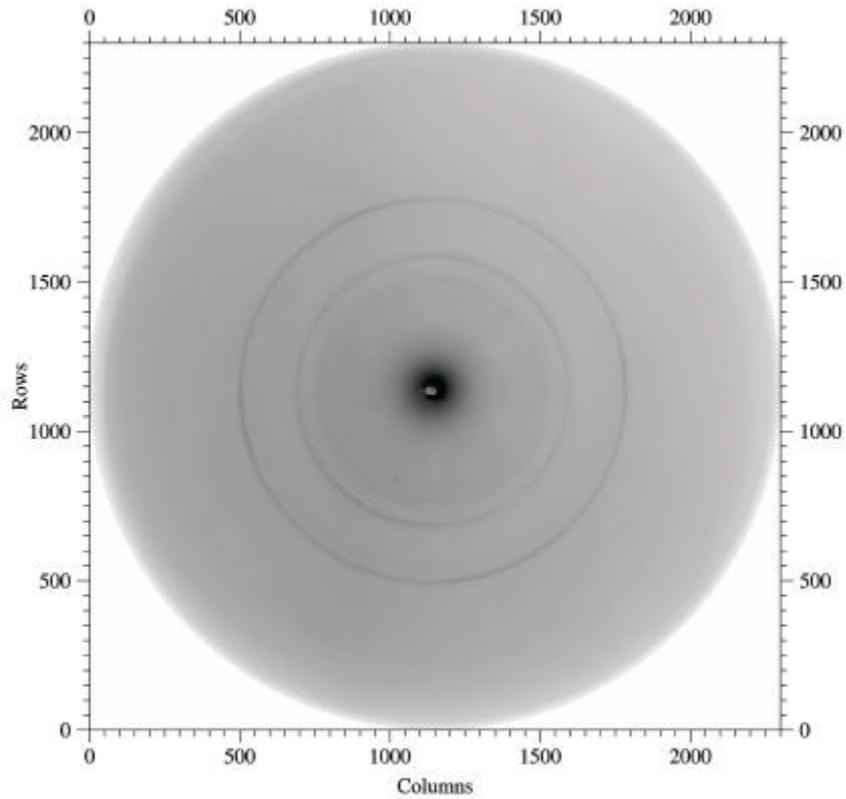
Unter Verwendung von besonders energiereicher Synchrotronstrahlung wurden HED-Messungen (**H**igh-**E**nergie-**D**iffraction) an den Kompositen für eine genauere Differenzierung durchgeführt.

Zur Ermittlung von Vorzugsorientierungen innerhalb des Komposits wurde die Membran als Ganzes in den Strahlengang zur Aufnahme des HEDs gebracht. Die Detektion der Interferenzstrahlung erfolgte zu diesem Zweck zweidimensional (Abb. 57.a).

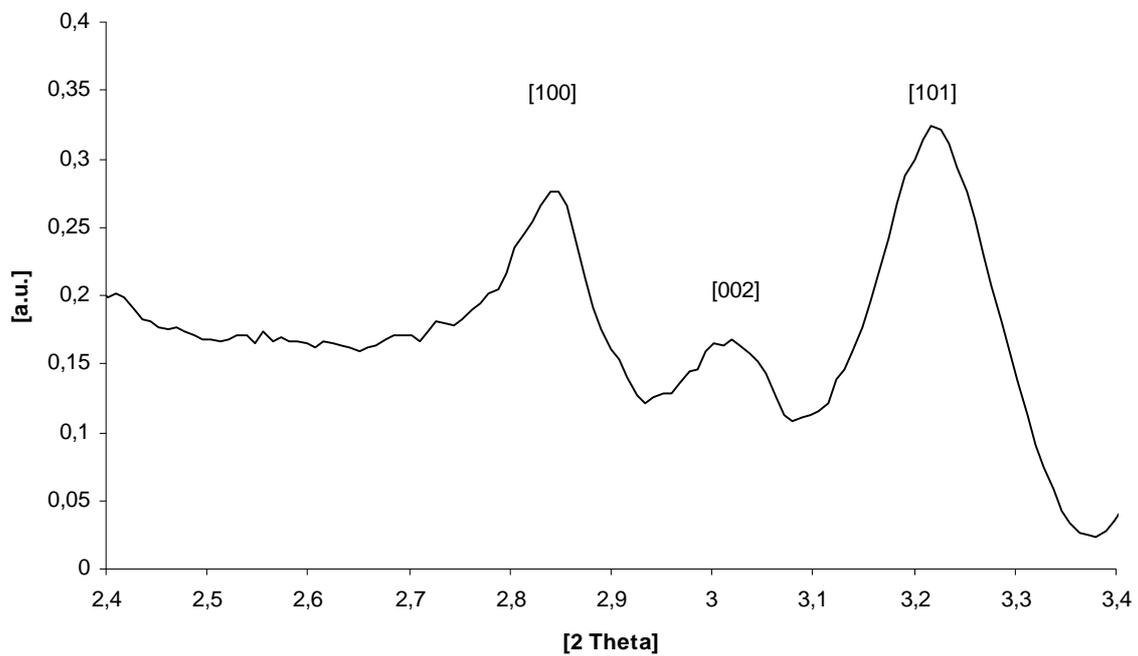
Liegt keine Vorzugsorientierung von Kristallebenen im Komposit vor, so werden aufgrund ihrer statistischen Orientierung in der Detektionsebene Kreise einer Kegelbasis gemäß der Braggschen Gleichung registriert. Liegt hingegen eine bevorzugte Orientierung der Kristallite in der Membran vor, so werden Intensitätsmaxima auf den Kreisen der jeweiligen Reflexe beobachtet. Das in Abb. 57.a aufgeführte HE-Diffraktogramm für AnoPrec 100,1 zeigt jedoch keine Vorzugsorientierung von Kristallebenen.

Die Projektion einer Seitenansicht des auf diese Weise gewonnen Diffraktogramms führt zu den bekannten Röntgendiffraktogrammen, in denen die Intensität der Reflexe gegen den Winkel aufgetragen wird (Abb. 57.b). Unter den gewählten Synthesebedingungen bestätigen die HED, zusammen mit vorläufigen Ergebnissen von Rietveld-Simulationen, die Kristallinität und Existenz von Galliumnitridpartikeln. Die Rietveld-Simulationen wurden im Arbeitskreis BENFIELD durchgeführt.

Versuche, die Partikelgröße der Galliumnitridquantenpunkte durch eine Kombination aus HED- und EXAFS-Messungen unter Verwendung von Rietveld-Simulationen zu verifizieren blieben bisher ohne Ergebnis. Primär wird dieser Nachweis durch den geringen Anteil der Galliumnitridquantenpunkte und den geringen Partikeldurchmessers verhindert. Zudem werden die Reflexe der Galliumnitridquantenpunkte durch die des bulkähnlichen Galliumnitrids überlagert. Demnach eignet sich die HED-Methode exklusiv zur Charakterisierung des bulkähnlichen Halbleitermaterials in den hergestellten Halbleiterkompositen.



(a)



(b)

Abb. 57 HE-Diffraktogramm von AnoPrec 100,1. (a) zeigt die in der Ebene detektierten Reflexe. In (b) ist das zugehörige Diffraktogramm dargestellt.

Überdies weisen die HE-Diffraktogramme darauf hin, daß das Aluminiumoxid durch das Tempern bei 1000°C in die γ -Modifikation übergegangen ist. Dieser Phasenübergang ist ab einer Temperatur von 400°C zu erwarten^[36].

6.4.1.2 Mehrfach Galliumoxid-angereicherte Komposite

Die Synthesestrategie läßt eine Steigerung der in den Poren für die Galliumnitridbildung bereitgestellten Galliumoxidmenge zu. Hierfür wird der Galliumoxidanreicherungs-Imprägnierungszyklus mehrfach durchlaufen (siehe Schema 2). Die Auswirkung einer moderaten und drastischen Füllungszunahme auf das Komposit soll im Folgenden untersucht werden. Die Herstellung der Komposite erfolgt durch 5-, 15-, 20- und 25-faches Durchlaufen des in Schema 2 gezeigten Galliumoxidanreicherungszyklus´ bevor im Reaktionsschritt bei 1000°C das Galliumoxid mit Ammoniak eine Stunde zur Reaktion gebracht wird.

6.4.1.2.1 NMR-Untersuchungen

In Abb. 58 sind die ⁷¹Ga-NMR-Spektren der hergestellten Komposite abgebildet. Das NMR-Signal jedes einzelnen Komposits stimmt mit der Lage des Galliumnitrid-Referenzsignals überein.

Die ²⁷Al-NMR-Spektren (siehe Abb. 59) geben hingegen keine Hinweise auf eine stickstoffhaltige Umgebung des betrachteten Aluminiums und schließen somit die Bildung von Aluminiumnitrid aus.

Beobachtbar ist jedoch ein relativ breites, bei ca. +70 ppm liegendes Signal, das dem amorphen Aluminiumoxid zugeordnet wird. Wird der Anreicherungs- Imprägnierungszyklus mehrfach durchlaufen, so nimmt die Intensität des Signals stetig ab. Folglich verringert sich der amorphe Aluminiumoxidanteil.

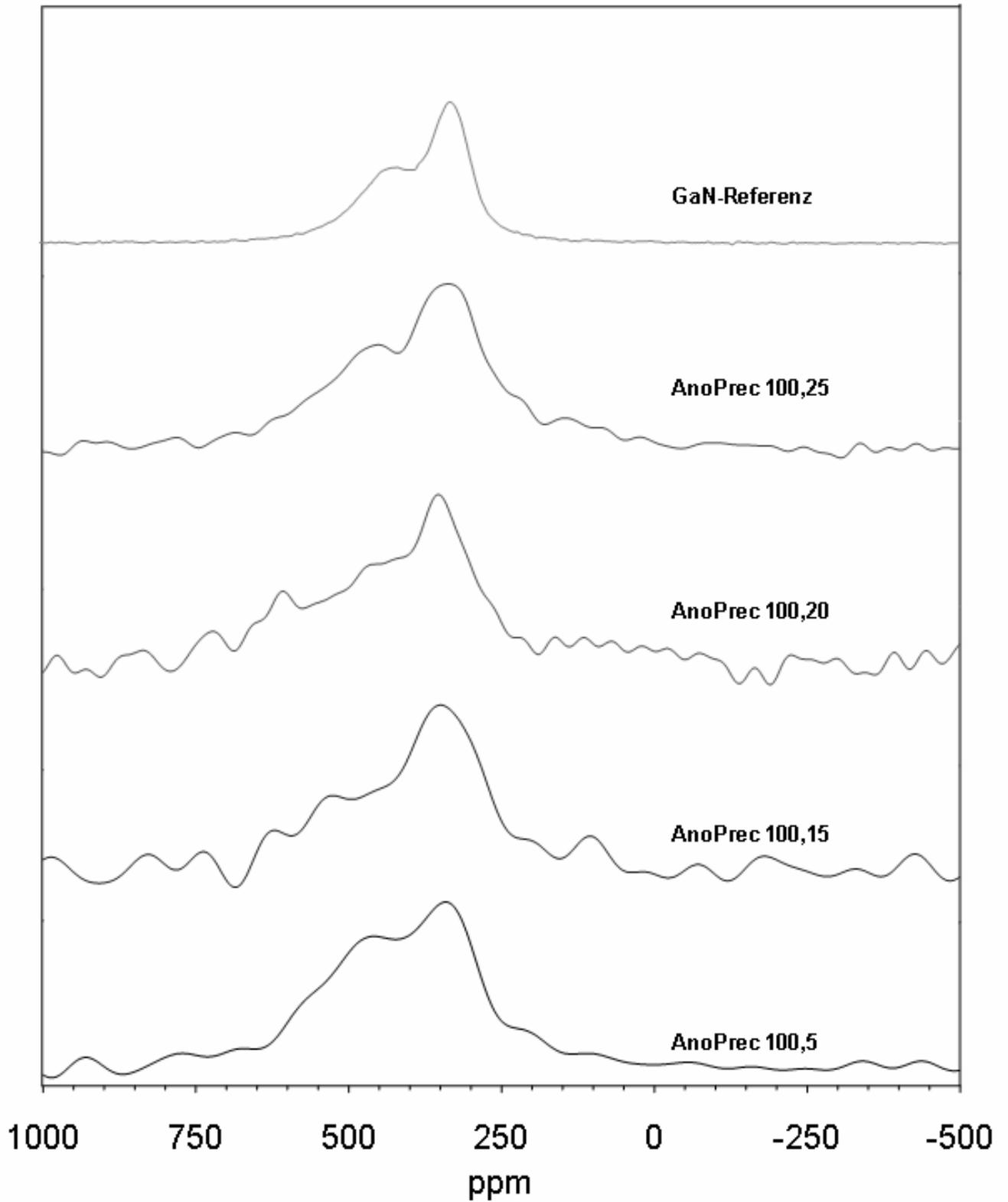


Abb. 58 ^{71}Ga -NMR-Spektren der Komposite Anoprec 100, 5; 15; 20 und 25.

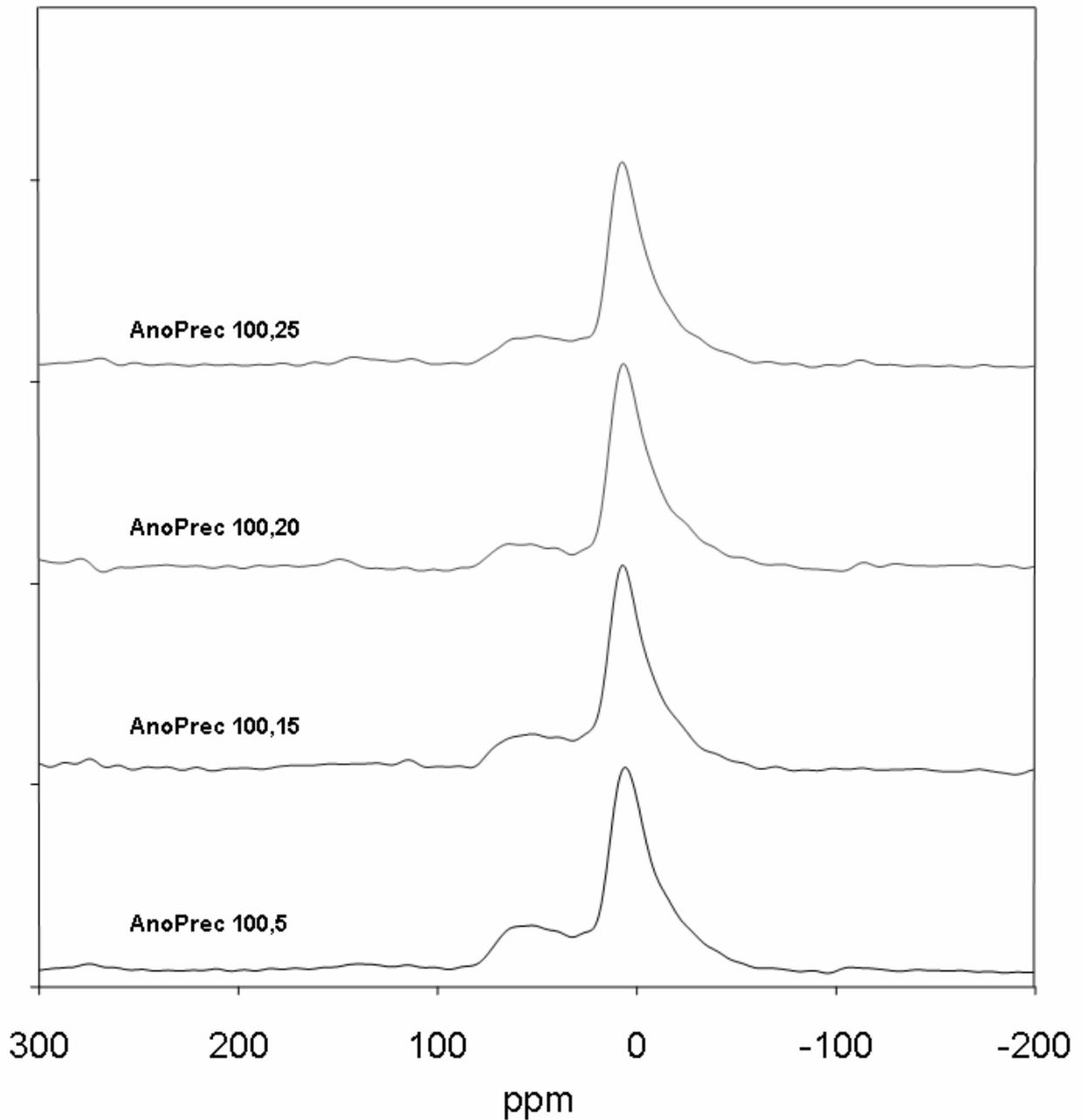


Abb. 59 ^{27}Al -NMR-Spektren der Komposite AnoPrec 100, 5; 15; 20 und 25.

6.4.1.2.2 Röntgendiffraktometrie

Basierend auf den positiven Ergebnissen der ^{71}Ga -NMR-Spektren wurden von den hergestellten Kompositen Röntgendiffraktogramme aufgenommen um komplementäre Aussagen über das Entstehen von kristallinen Halbleiterprodukten zu erhalten.

Nachfolgend sind in Abb. 60 die Röntgendiffraktogramme der Halbleiterkomposite AnoPrec 100,5 ;15; 20 und 25 dargestellt.

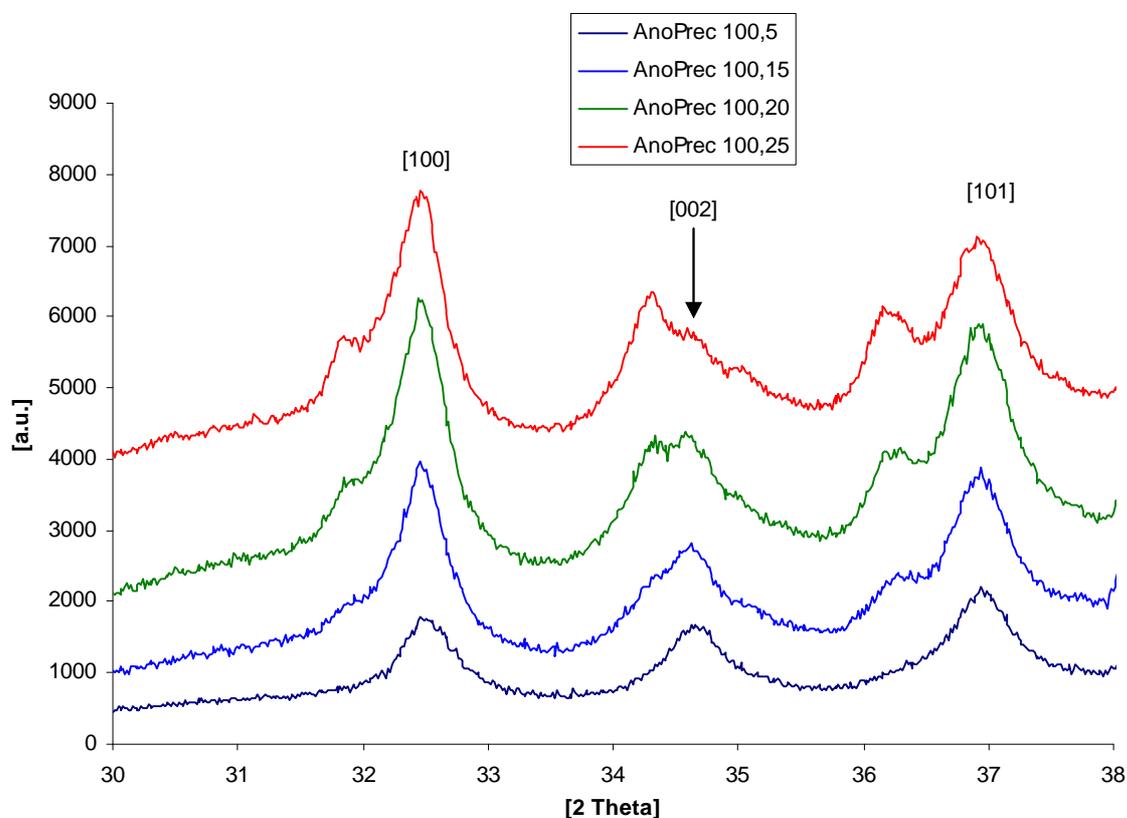


Abb. 60 Röntgendiffraktogramme der Halbleiterkomposite AnoPrec 100, 5; 15; 20; 25. Aus Übersichtlichkeitsgründen sind die Diffraktogramme einen festgelegten Wert auf der y-Achse verschoben.

Die für Galliumnitrid typischen [100], [002] und [101] Reflexe sind deutlich zu erkennen. Ab AnoPrec 100,15 werden zusätzliche Reflexe beobachtet, die jeweils, bezogen auf die Lage der [100], [002] und [101] Reflexe, zu kleineren 2Θ -Werten verschoben sind. Die Intensität nimmt, beginnend mit AnoPrec 100,15, bis zu AnoPrec 100,25 stetig zu.

Unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten ^{27}Al -NMR-Ergebnisse (vgl. Abb. 59) weisen diese Reflexe auf einen Kristallisationsprozeß des Membranmaterials hin, wobei der kristalline Anteil des Aluminiumoxids mit der Anzahl durchlaufener Galliumoxidanreicherungszyklen steigt.

Der kristalline Anteil, und damit der Einfluß der zusätzlichen Reflexe auf die Halbwertsbreiten, kann nicht abgeschätzt werden. Demnach sind für die

Partikelgrößenberechnung nach Scherrer die Komposite AnoPrec 100,15; 20 und 25 ungeeignet, weil der Einfluß der Nachbarreflexe auf die Halbwertsbreiten der Galliumnitridreflexe nicht mit in die Berechnung einbezogen werden kann.

Bedingt durch die Abwesenheit der zusätzlichen Reflexe ist die Probe AnoPrec 100,5 als einziges mehrfach angereichertes Komposit dieser Serie für die Halbleiterpartikel-Durchmesserberechnung geeignet.

Für die Berechnung der Partikelgröße aus den Halbwertsbreiten der Reflexe nach der Scherrer-Gleichung (Gleichung 19) werden die in Tab. 6 aufgeführten Werte zugrundegelegt und ein mittlerer Partikeldurchmesser von 24,0 nm errechnet.

Tab. 6 Reflexlagen und Halbwertsbreiten für die Partikeldurchmesserberechnung nach Scherrer für AnoPrec 100,5.

hkl	2Θ [Grad]	Halbwertsbreite [Grad]	Kristallitgröße [nm]
[100]	32,49	0,70	23,9
[002]	34,69	0,65	26,2
[101]	34,98	0,77	22,0

Im Gegensatz zu AnoPrec 100,5 liegt der Partikeldurchmesser bei AnoPrec 100,1 bei 14,9 nm. Diese Gegenüberstellung zeigt, daß mit zunehmenden Anreicherungsgrad anstelle der Akkumulation kleiner Partikel der Halbleiterpartikeldurchmesser ansteigt.

Zudem wird der größenlimitierende Effekt der Membrankavitäten durch das Experiment unterstrichen: Nach Abschätzung des Porendurchmessers der verwendeten Membran mit Hilfe von AFM-Untersuchungen beträgt dieser, auch in Übereinstimmung mit der Literatur, ca. 25 nm. Erwartungsgemäß überschreitet der ermittelte Halbleiterpartikeldurchmesser den Wert für den Porendurchmesser nicht.

6.4.1.2.3 Lokalisierung des Halbleiters

Das Komposit AnoPrec 100,5 eignet sich überdies zum Nachweis, daß die erzeugten bulkähnlichen Halbleiterpartikel nicht auf der Membranoberfläche lokalisiert sind. Für diese Untersuchung wurde ein Intensitätsvergleich im Röntgendiffraktogramm herangezogen.

Ein mehrfach angereichertes Komposit eignet sich in besonderer Weise für diese Untersuchung, weil durch das mehrfache Durchlaufen des Anreicherungs-Imprägnierungszyklus der Anteil evtl. auf der Oberfläche befindlicher Partikel ansteigen wird. Hierdurch nimmt der Einfluß auf die Gesamtintensität der Reflexe zu und eine Abweichung ist in den Diffraktogrammen mit einer größeren Zuverlässigkeit festzustellen.

Für den Nachweis wurde das Komposit AnoPrec 100,5 nach der Herstellung halbiert. Von der ersten Hälfte wurde unmittelbar ein XRD aufgenommen, während die Oberfläche der zweiten Hälfte vor der Messung beidseitig abgeschliffen wurde.

Sollten sich die bulkähnlichen Halbleiterpartikel ausschließlich oder teilweise auf der Oberfläche befinden, so ist mit einer Abnahme der Reflexintensität im Falle der geschliffenen Probe zu rechnen. Der Intensitätsvergleich zwischen beiden Proben ist im nachfolgenden Diffraktogramm (Abb. 61) gezeigt.

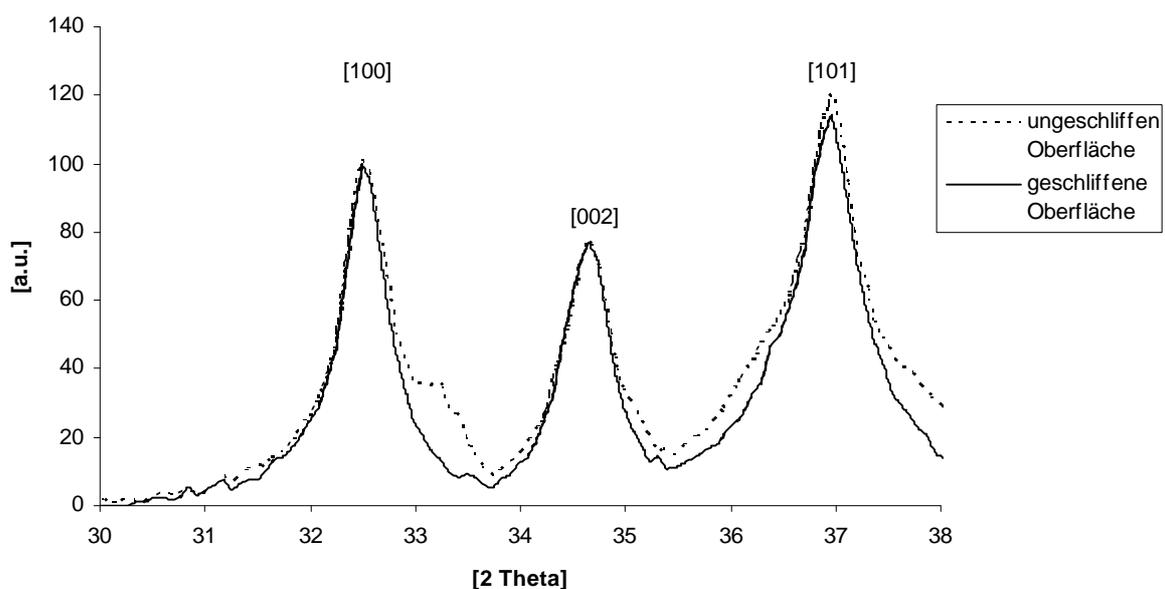


Abb. 61 Intensitätsvergleich der XRD-Reflexe von AnoPrec 100,5 dessen Oberfläche abgeschliffen bzw. ungeschliffen ist.

Beide Diffraktogramme können im Rahmen des systematischen Fehlers miteinander zur Deckung gebracht werden. Demnach befinden sich keine Halbleiterpartikel auf der Membranoberfläche.

Das Polieren der Membranoberfläche nach jeder Imprägnierung der Membran mit Galliumnitrat-Lösung verhindert demnach wirksam das Entstehen von Galliumoxid auf der Membranoberfläche und schließt damit das Entstehen von Galliumnitrid im Reaktionsschritt außerhalb der Membrankavitäten aus.

6.4.1.2.4 Elektronenbeugung

Die Elektronenbeugung im Transmissionselektronenmikroskop vervollständigen die verschiedenen Beugungsexperimente. Hierbei wurden im Gegensatz zu den anderen Charakterisierungsmethoden individuelle bulkähnliche Halbleiter-Partikel hinsichtlich ihrer Kristallinität untersucht. Für die Elektronenbeugung wird der in den Poren des Komposits AnoPrec 100,5 befindliche Halbleiter durch Mörsern freigesetzt und durch Dispergieren in Ethanol auf einem kohlenstoffbeschichteten Kupfergrid mikroskopiert.

Die aufgenommene Elektronenbeugung (Abb. 62.a) der Halbleiterpartikel ist einer Simulation (Abb. 62.b) gegenüber gestellt.

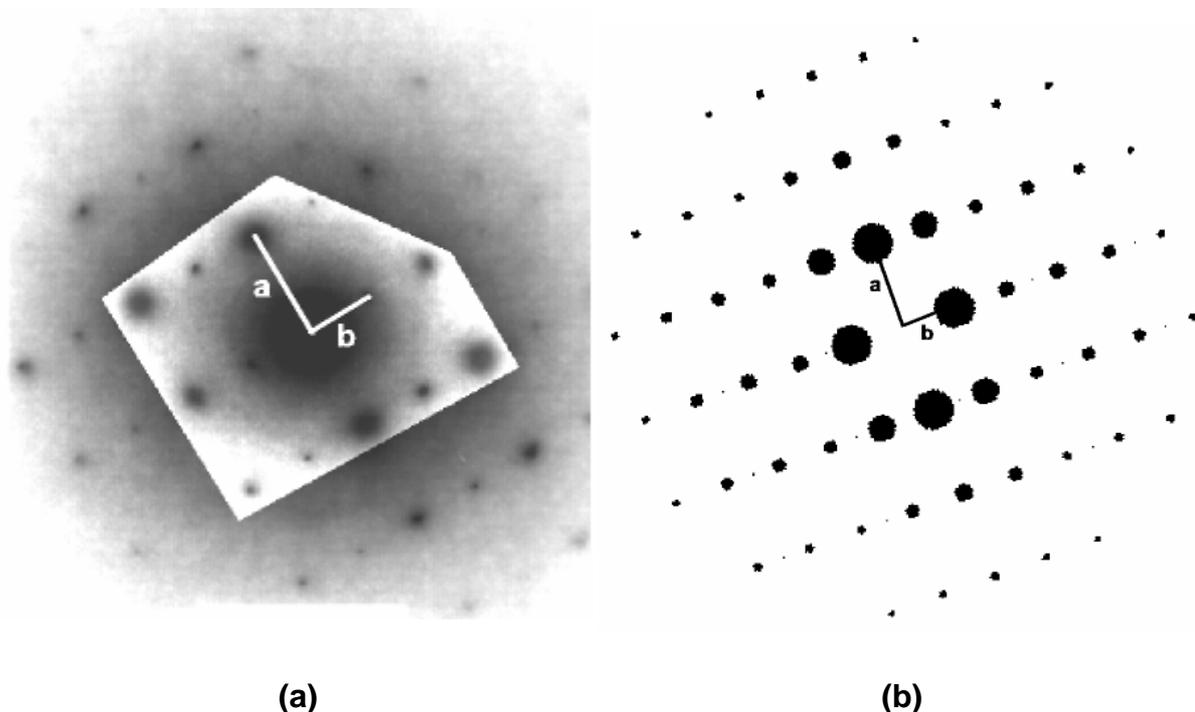


Abb. 62 Elektronenbeugung des III/V-Halbleiters (a) und simulierter Elektronenbeugung (b) eines hexagonalen Galliumnitridkristalls. Symmetriegruppe: $P 63mc$, Orientierung: $[\bar{1}10]$.

Die Simulation wurde unter der Verwendung der Symmetriegruppe (186) P 63mc für das hexagonale Gittersystem mit den Zellparametern $a = 517 \text{ pm}$ und $c = 318 \text{ pm}$ durchgeführt. Hierbei wird die $[\bar{1}10]$ Orientierung des Kristalls zugrundegelegt. Die Simulation wurde mit den im Internet zur verfügbaren gestellten Seiten der EPFLs, Lausanne durchgeführt^[134].

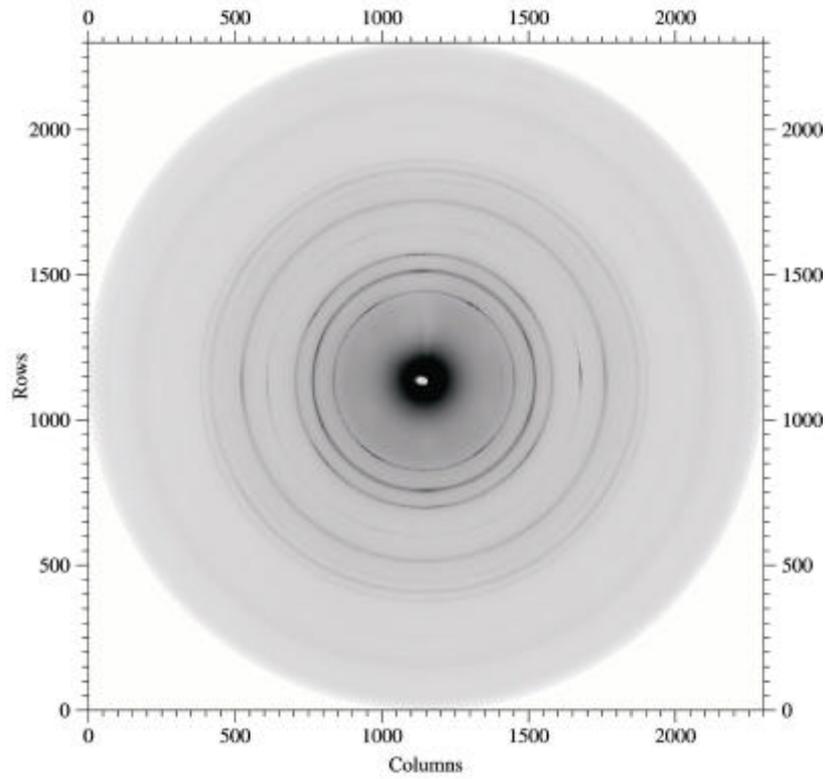
Entscheidend für die Übereinstimmung der Simulation mit dem beobachteten Beugungsbild ist der Winkel und das Längenverhältnis zwischen den jeweiligen Beugungspunkten. Der eingezeichnete Winkel zwischen den Bezugspunkten beträgt jeweils 90° und das Längenverhältnis $a : b$ jeweils 1,59. Dieser Wert ist zudem durch Literaturangaben^[135] abgesichert. Aufgrund der Übereinstimmung zwischen den Merkmalen Winkel, Längenverhältnisse und Beugungsmuster im Beugungsbild und der Simulation kann die hexagonale Gitterstruktur des gebeugten Halbleiterpartikels eindeutig für AnoPrec 100,5 festgestellt werden.

6.4.1.2.5 HED-Untersuchungen

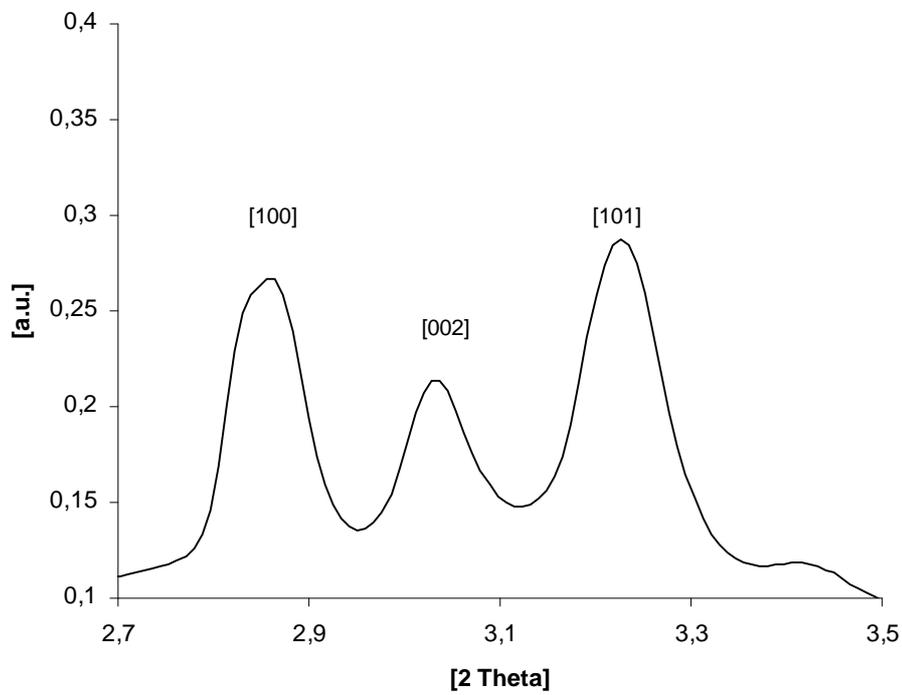
Die zusätzliche Untersuchung des Komposits AnoPrec 100,5 mittels HED ist in Abb. 63 dargestellt. Die zweidimensionale Detektion (siehe Abb. 63.a) zeigt keine Maxima, die auf den kreisförmigen Reflexen des Halbleiters liegen. Entsprechend wird durch den Wechsel von AnoPrec 100,1 zu einem mehrfach angereicherten Komposit keine Vorzugsorientierung der Halbleiterkristalle hervorgerufen.

Im HE-Diffraktogramm (Abb. 63.b) von AnoPrec 100,5 ist eine Verschiebung der Reflexe zu höheren 2θ -Werten zu beobachten. Verursacht wird dies durch die Bildung einer s.g. „Solid-Solution“^[82] des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Sie entsteht dadurch, daß die kleineren Aluminiumatome der Membran bei hohen Temperaturen in das Gitter des Galliumnitrids eindringen und die Gitterplätze des Galliums einnehmen.

Die Bestimmung der Halbleiterzusammensetzung erfolgte durch Rietveld-Simulation. Nach vorläufigen Ergebnissen wurde der Galliumgehalt in AnoPrec 100,5 durch den Eintrag von Aluminium auf ca. 90 Atom-% reduziert.



(a)



(b)

Abb. 63 HED-Messung von AnoPrec 100,5. (a) zeigt die in der Eben detektierten Reflexe. In (b) ist das zugehörige HE-Diffraktogramm dargestellt.

6.4.1.2.6 Photolumineszenzuntersuchung

Die Photolumineszenzuntersuchung von AnoPrec 100,5 erfolgte in der selben Meßanordnung, wie sie für AnoPrec 100,1 eingesetzt wurde. Hierdurch ist die direkte Vergleichbarkeit der Ergebnisse von AnoPrec 100,5 mit dem in Abb. 54 gezeigten Photolumineszenzspektrum für AnoPrec 100,1 gewährleistet.

Für die Interpretation des Photolumineszenzspektrums von AnoPrec 100,5 ist der in das bulkähnliche Galliumnitrid eingetragene Aluminiumanteil zu berücksichtigen. Bei Halbleitern des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ vergrößert sich die Bandlücke mit steigendem Aluminiumgehalt. Die Bandlücke kann nach der folgenden Gleichung als Funktion des Aluminiumgehalts errechnet werden^[94]:

$$E_{g,\text{AlGaN}}(x) = E_{g,\text{GaN}}(1-x) + E_{g,\text{AlN}} \cdot x - bx(1-x) \quad \text{Gleichung 26}$$

$$E_{g,\text{AlN}} = 6,2 \text{ eV}, E_{g,\text{GaN(hexagonal)}} = 3,4 \text{ eV}.$$

In Gleichung 26 ist „b“ der „bowing-Parameter“, ein Korrekturfaktor, der bei 0,25 eV liegt^[24]. Nach den Ergebnissen der HED-Experimente (siehe Kapitel 6.4.1.2.5) besitzt der bulkähnliche Halbleiter einen Anteil von 90 Atom-% Gallium. In die Berechnung wird deshalb ein zum Galliumgehalt komplementärer Aluminiumanteil von 10% ($x = 0,1$) einbezogen. Ein Halbleiter des Typs $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{N}$ besitzt demnach eine Bandlücke von 3,65 eV. Damit liegt der berechnete excitonische Übergang des bulkähnlichen Halbleiters außerhalb des Meßbereichs des zur Verfügung stehenden Photolumineszenzspektrometers.

In Abb. 64 ist das Photolumineszenzspektrum für AnoPrec 100,5 abgebildet. Neben den Spikes sind Emissionen bei 3,44 eV und 3,51 eV zu beobachten. Sie entsprechen exakt den beiden Photolumineszenzsignalen, die bei AnoPrec 100,1 mit 3,6 bzw. 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkten auftreten.

Nach dem Ergebnis von AnoPrec 100,1 ist die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten an eine intakte Porenstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran gebunden. Für die Größenlimitierung entstehender Galliumnitridquantenpunkte wurden Mikrokavitäten verantwortlich gemacht, die in dieser Porenstruktur enthalten sind (siehe Kapitel 6.4.1.1.4).

Die topologischen Eigenschaften der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran werden durch die Galliumoxidanreicherung nicht verändert. Das heißt, daß die Porenstruktur auch

im Falle von AnoPrec 100,5 die gleichen Mikrokavitäten aufweist die bei AnoPrec 100,1 zur Bildung von Galliumnitridquantenpunkten führte. Für die Bildung von Galliumnitridquantenpunkten existieren demnach während der Synthese von AnoPrec 100,5 Bedingungen die mit denen des Komposits AnoPrec 100,1 vergleichbar sind. Konsequenz ist die Bildung von 3,6 nm sowie 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkten die im Photolumineszenzspektrum von AnoPrec 100,5 Signale bei 3,51 bzw. 3,44 eV hervorrufen (vgl. Abb. 64).

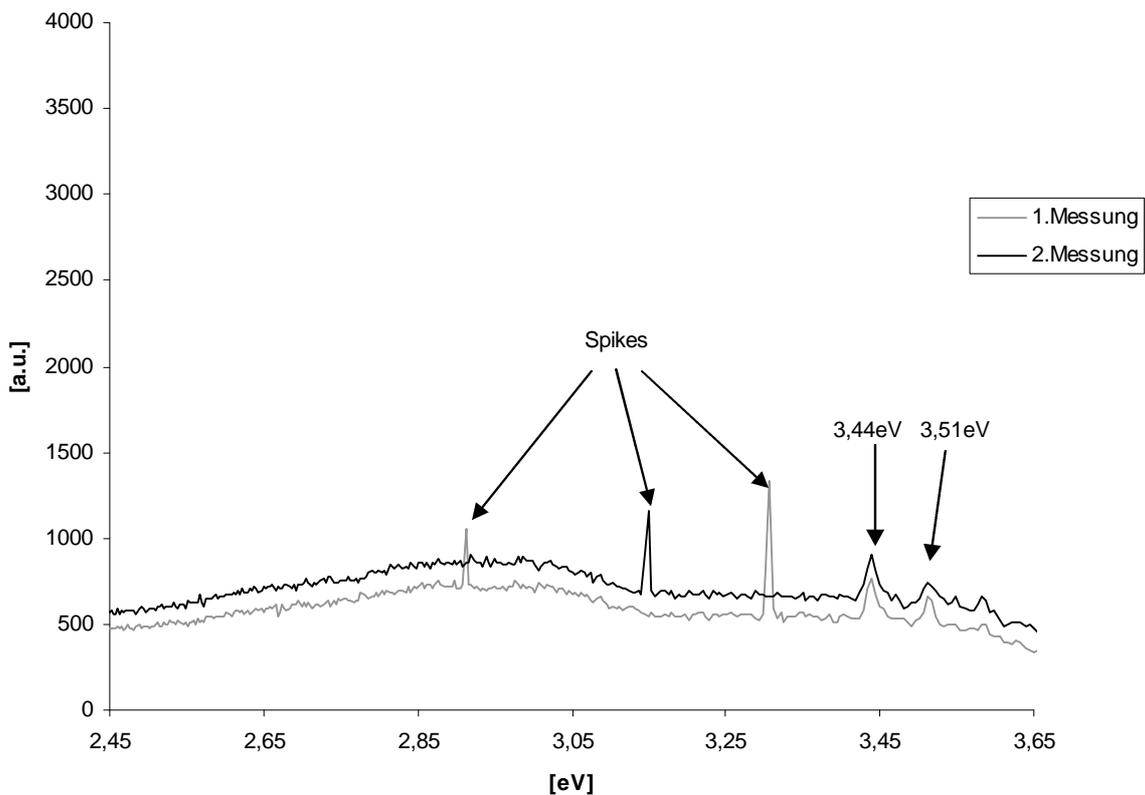


Abb. 64 Photolumineszenzspektrum von AnoPrec 100,5. Die Anregungsenergie beträgt 3,82 eV.

Unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.4.1.1.4 aufgeführten Bildungsmöglichkeiten von Galliumnitridquantenpunkten aus bulkähnlichem Halbleiter wird deutlich, warum sich die Zusammensetzung der Galliumnitridquantenpunkte, und damit ihr Photolumineszenzverhalten, nicht durch den Aluminiumgehalt des bulkähnlichen Halbleiters beeinflusst wird: Für die Bildung der Quantenpunkte ist ausschließlich das aus der Thermolyse des bulkähnlichen Halbleiters stammende elementare Gallium verantwortlich (vgl.

Gleichungen 23, 24 und 25). Folglich übt der Aluminiumgehalt des bulkähnlichen Halbleiters keinen Einfluß auf die entstehenden Galliumnitridquantenpunkte aus.

Die Photolumineszenzintensität wird durch den Wechsel von AnoPrec 100,1 zu AnoPrec 100,5 nicht signifikant verändert. Eine maximale Steigerung der Photolumineszenzintensität kann anhand der BJH-Porenvolumenverteilung von AnoPrec 100,1 (siehe Abb. 53) für Galliumnitridquantenpunkte abgeschätzt werden, die in durchschnittlich 3,6 nm großen Mikrokavitäten entstehen und mit denen eine Emission bei 3,51 eV auftritt. Für die Abschätzung der maximalen Photolumineszenzsteigerung wird unterstellt, daß das gesamte Restvolumen der Mikrokavitäten in AnoPrec 100,1 im Durchmesserbereich von 3,1 bis 4,1 nm mit lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten aufgefüllt wird und die zusätzlichen Quantenpunkte zu einer linearen Steigerung der Lumineszenzintensität bei 3,51 eV führen.

Bei AnoPrec 100,1 ist das spezifische Volumen von Mikrokavitäten im Durchmesserbereich von 3,1 bis 4,1 nm nur halb so groß wie das in einer dekontaminierten Leermembran. Folglich sollte durch das Auffüllen des Restvolumens dieser Mikrokavitäten in AnoPrec 100,1 mit lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten maximal eine Verdopplung der im Photolumineszenzspektrum (Abb. 54) registrierten Emissionsintensität bei 3,51 eV erreichbar sein.

Eine Verdopplung der Intensität kann mit dem verwendeten Photolumineszenzspektrometer nicht zuverlässig nachgewiesen werden. Der Intensitätsvergleich zweier Komposite wird durch die notwendige Probenjustierung vor der Messung verhindert, die einen sehr geringen Einfluß auf die gemessene Intensität haben kann und bei schwach lumineszierenden Proben unter Umständen einen quantitativen Zusammenhang verfälscht. Demnach ist eine nahezu unveränderte Photolumineszenzintensität selbst dann zu erwarten, wenn bei AnoPrec 100,5 das gesamte Mikrokavitätenvolumen für die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten ausgenutzt wird. Deshalb wird bei AnoPrec 100,5 keine signifikante Steigerung der Lumineszenzintensität, verglichen mit AnoPrec 100,1, beobachtet.

Zusammengefaßt zeigen die Beugungsexperimente von AnoPrec 100,5, daß sich die in Abb. 56 dargestellte Situation von AnoPrec 100,1 bei AnoPrec 100,5 in Bezug auf die bulkähnlichen Halbleiterpartikel ändert. Zum Einen steigt bei AnoPrec 100,5 der Partikeldurchmesser gegenüber AnoPrec 100,1 von ca. 15 nm auf ca. 24 nm an. Zum Anderen ändert sich die Zusammensetzung des in den Poren der Membran befindlichen bulkähnlichen Halbleiters. Im Gegensatz zu AnoPrec 100,1 wird ein Eintrag von 10% Aluminium in das Galliumnitrid bei AnoPrec 100,5 festgestellt.

Photolumineszenzuntersuchungen weisen die mit 3,6 nm und 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkten auftretenden Photolumineszenzsignale bei 3,44 eV bzw. 3,51 eV nach. Sie werden weder von der Größenänderung der bulkähnlichen

Halbleiterpartikel, noch von dem Aluminiumgehalt des bulkähnlichen Halbleitermaterials beeinflusst.

Dies unterstreicht, daß die lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkte separiert von dem bulkähnlichen Halbleitermaterial existieren. Zudem verdeutlicht das unabhängige Verhalten, daß Partikel, deren Durchmesser im Quantum-Confinement-Bereich liegt und in den Mikrokavitäten der Membran gebildet werden, andere Eigenschaften besitzen, als wesentlich größere, bulkähnliche Halbleiterpartikel in den Hauptkavitäten. Speziell für die Galliumnitridquantenpunkte ist z.B. aufgrund des lokalisierten Excitons und der geringen Gitterdefekte eine erhöhte Lumineszenzwahrscheinlichkeit zu erwarten^{[16][18][93]}.

6.4.2 Umsetzung bei 1150°C

Motiviert wird die Temperaturerhöhung im Reaktionsschritt durch das derzeitige anwendungstechnische Interesse, Halbleitersysteme mit einer größeren Bandlücke als die des Galliumnitrids zugänglich zu machen^[136]. Die Vergrößerung der Bandlücke wird durch eine Erhöhung des Aluminiumanteils im Halbleiter des Typs $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ erreicht^[94]. Basierend auf der Feststellung, daß 10% Aluminium in dem bulkähnlichen Halbleiter des Komposits AnoPrec 100,5 eingebaut wurden, soll durch eine Temperaturerhöhung im Reaktionsschritt auf 1150°C der Einbau von Aluminium in das bulkähnliche Aluminiumgalliumnitrid forciert werden. Eine durch Erhöhung der Reaktionstemperatur manipulierbare Zusammensetzung des bulkähnlichen Halbleiters und der damit verbundenen Variation der Bandlücke ist auch hinsichtlich der Flexibilität eines erzeugten Kompositsystems wünschenswert.

Bei einer Reaktionstemperatur von 1150°C besteht die Option, im Vorfeld der Galliumoxidabscheidung gezielt die Porensubstruktur der Membran zu beeinflussen. Damit ist – wie im Folgenden diskutiert wird – die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen der Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten und einer intakten Porensubstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran durch vergleichende Betrachtung von Photolumineszenzspektren möglich. Zudem werden die Auswirkungen der auf 1150°C erhöhten Reaktionstemperatur auf Galliumnitridquantenpunkte anhand von Photolumineszenzspektren untersucht. Hingegen wird der Temperatureffekt auf die kristallographischen Parameter des entstehenden bulkähnlichen Halbleiters $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ durch Beugungsexperimente dokumentiert.

Bezüglich der angestrebten Temperaturerhöhung im Reaktionsschritt zeigten Vorversuche, daß bei der Kompositsynthese eine Ammoniakatmosphäre schon zu Beginn der Aufheizphase des Reaktionsschrittes unerlässlich ist. Wird hingegen das bereits mit Galliumoxid-

angereicherte Komposit in Stickstoff aufgeheizt und bei Erreichen der Reaktionstemperatur von 1150°C der Ammoniakstrom zugeschaltet, so ist eine auf elementares Gallium hinweisende, graue Verfärbung der Membran zu beobachten.

Die direkte Übertragung der Temperzeit von einer Stunde, welche bei der Serie AnoPrec 100 verwendet wurde, auf eine Reaktionstemperatur von 1150°C führt zu Membranen, die ebenfalls eine graue, auf elementares Gallium hinweisende Färbung besitzt. Eine Reduktion der Temperzeit auf 10 Minuten reicht jedoch aus, um dies zu verhindern.

Für die Reaktionsführung muß bei einer Reaktionstemperatur von 1150°C die Umsetzung des Aluminiumoxids mit dem in der Reaktionsatmosphäre befindlichen Ammoniak zu Aluminiumnitrid berücksichtigt werden. Das bedeutet eine weitere Variable, die die Eigenschaften des entstehenden Kompositystems beeinflussen kann.

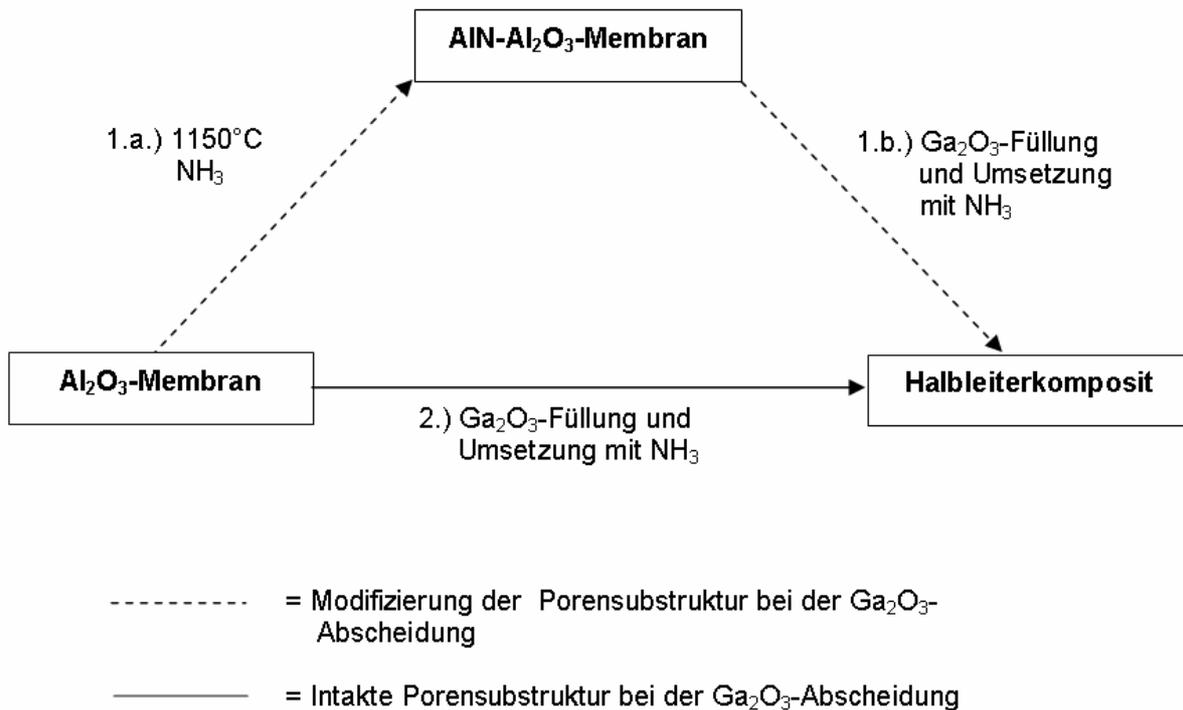
Eine zu diskutierende Reaktionsführung geht von einer Galliumoxidanreicherung in der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran, gefolgt von der Umsetzung mit Ammoniak, aus (Schema 3, Reaktionsweg 2). Das Vorgehen entspricht dem in Schema 2 gezeigten Syntheschema, wobei die Temperatur im Reaktionsschritt 1150 °C beträgt.

Eine andere Möglichkeit ist die vorherige partielle Umsetzung des Aluminiumoxids zu Aluminiumnitrid, gefolgt von der Anreicherung mit Galliumoxid und anschließender Umsetzung des Galliumoxids zum Galliumnitrid (Schema 3, Reaktionsweg 1).

Entscheidender Unterschied zwischen den beiden möglichen Reaktionsführungen ist die Umgebung, in der der III/V-Halbleiter entsteht.

Im Falle des Reaktionsweges 2 (siehe Schema 3) werden die Galliumoxidpartikel in einer dekontaminierten Membran plziert und die angereicherte Membran von Raumtemperatur in Ammoniak auf 1150°C mit durchschnittlich 1000°C pro Stunde aufgeheizt.

Während der kontinuierlich durchgeführten Aufheizphase wird eine Temperatur von 1000°C durchlaufen. Demnach existieren temporär die gleichen Synhtesebedingungen, wie bei AnoPrec 100,1 und AnoPrec 100,5 und erlauben die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten in den Mikrokavitäten der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran, bevor die Endtemperatur von 1150°C erreicht wird.



Schema 3 Schematische Darstellung der beiden zur Verfügung stehenden Reaktionswege zur Bildung eines Halbleiter-Aluminiumoxid-Komposits. Bei Reaktionsweg 1 wird im Vorfeld der Halbleitersynthese die Porenstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran verändert. Bei Reaktionsweg 2 (Standardreaktionsweg) steht die intakte Porenstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran für die Bildung von Galliumnitridquantenpunkte zu Verfügung.

Erst bei einer Temperatur von 1150°C wird das Aluminiumoxid der Membran mit Ammoniak zu Aluminiumnitrid umgesetzt. Folglich kann die Auswirkung der Temperaturerhöhung im Reaktionsschritt auf 1150°C sowohl auf das bulkähnliche Halbleitermaterial unter Verwendung von NMR-Spektren, Röntgen- und HE-Diffraktogrammen untersucht werden, als auch durch die Photolumineszenzspektroskopie auf die entstehenden Galliumnitridquantenpunkte.

Die für das Entstehen von Galliumnitridquantenpunkten verantwortlichen Mikrokavitäten (siehe Kapitel 6.4.1.1.4) sind Bestandteil der intakten Porenstruktur einer Aluminiumoxidmembran. Bei Reaktionsweg 1 (siehe Schema 3) wird die Umsetzung der Membran mit Ammoniak zu Aluminiumnitrid der Halbleitersynthese vorgelagert. Die Umwandlung führt zu einer strukturellen Veränderung der Porenstruktur in deren Folge die Mikrokavitäten nicht mehr zur Verfügung stehen. Ganz allgemein können bei dieser Reaktionsführung Partikel nicht mehr gebildet werden, die eine intakte Porenstruktur der

dekontaminierten Aluminiumoxidmembran verlangen. Folglich sollten Galliumnitridquantenpunkte nicht mehr entstehen und die mit ihnen auftretenden Lumineszenzen ausbleiben, wenn ein Komposit nach Reaktionsweg 1 hergestellt wird.

6.4.2.1 Einfach gefüllte und mehrfach Galliumoxid-angereicherte Komposite

Im Folgenden soll zunächst der Einfluß der erhöhten Reaktionstemperatur bei einer in Bezug auf die Herstellung der AnoPrec-Serie 100 unveränderten Reaktionsführung untersucht werden. Deshalb beschränkt sich die zunächst geführte Diskussion auf Komposite die nach Reaktionsweg 2 (siehe Schema 3) hergestellt wurden.

6.4.2.1.1 NMR-Untersuchungen

Die elektronische Umgebung, sowohl der Gallium- als auch Aluminiumkerne, wurde für die Komposite AnoPrec 115,1 bis AnoPrec 115,5 mit Hilfe der ^{27}Al - und ^{71}Ga -NMR-Spektroskopie untersucht.

In den ^{27}Al -NMR-Spektren (Abb. 65) sind ab AnoPrec 115,2 zwei Signale zu beobachten. Die bei 105 ppm auftretende Resonanz stimmt mit der Lage der Aluminiumnitridreferenz (vgl. Abb. 51) überein. Im Zusammenhang mit den in Kapitel 4.5 durchgeführten Untersuchungen bestätigen die NMR-Ergebnisse die Bildung von Aluminiumnitrid.

In den ^{27}Al -NMR-Spektren variiert die Intensität des bei 0 ppm liegenden α -Aluminiumoxid-Signals. Die Änderung ist stetig von AnoPrec 115,1 bis AnoPrec 115,4. Vergleichbar sind hingegen die Signalintensitäten von AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5.

Der eindeutige Zusammenhang mit dem Füllungsgrad zeigt, daß die Ursache mit der Galliumoxidanreicherung zusammenhängt. Im Galliumoxidanreicherungszyklus wird das Komposit eine Stunde lang bei 1000°C getempert. Während dessen findet eine partielle Kristallisation der Aluminiumoxidmembran statt (vgl. Kapitel 6.4.1.2.2). Der kristalline Aluminiumoxidanteil ist um so größer, je öfter der Anreicherungszyklus durchlaufen wird.

Bei den Kompositen der Serie AnoPrec 115 geht dieser kristalline Anteil ab einer Temperatur von 1100°C in die α -Modifikation über^[36] und führt zu der beobachteten Reihenfolge der Signalintensitäten in den ^{27}Al -NMR-Spektren in Abb. 65.

Das Auftreten des Aluminiumoxidsignals getrennt von dem Aluminiumnitridsignal zeigt, daß Aluminiumoxid neben Aluminiumnitrid existiert. Dies steht ebenfalls in Einklang mit den in Kapitel 4.5 diskutierten elementaranalytischen Ergebnissen und bestätigt die partielle Umsetzung der Membran mit Ammoniak.

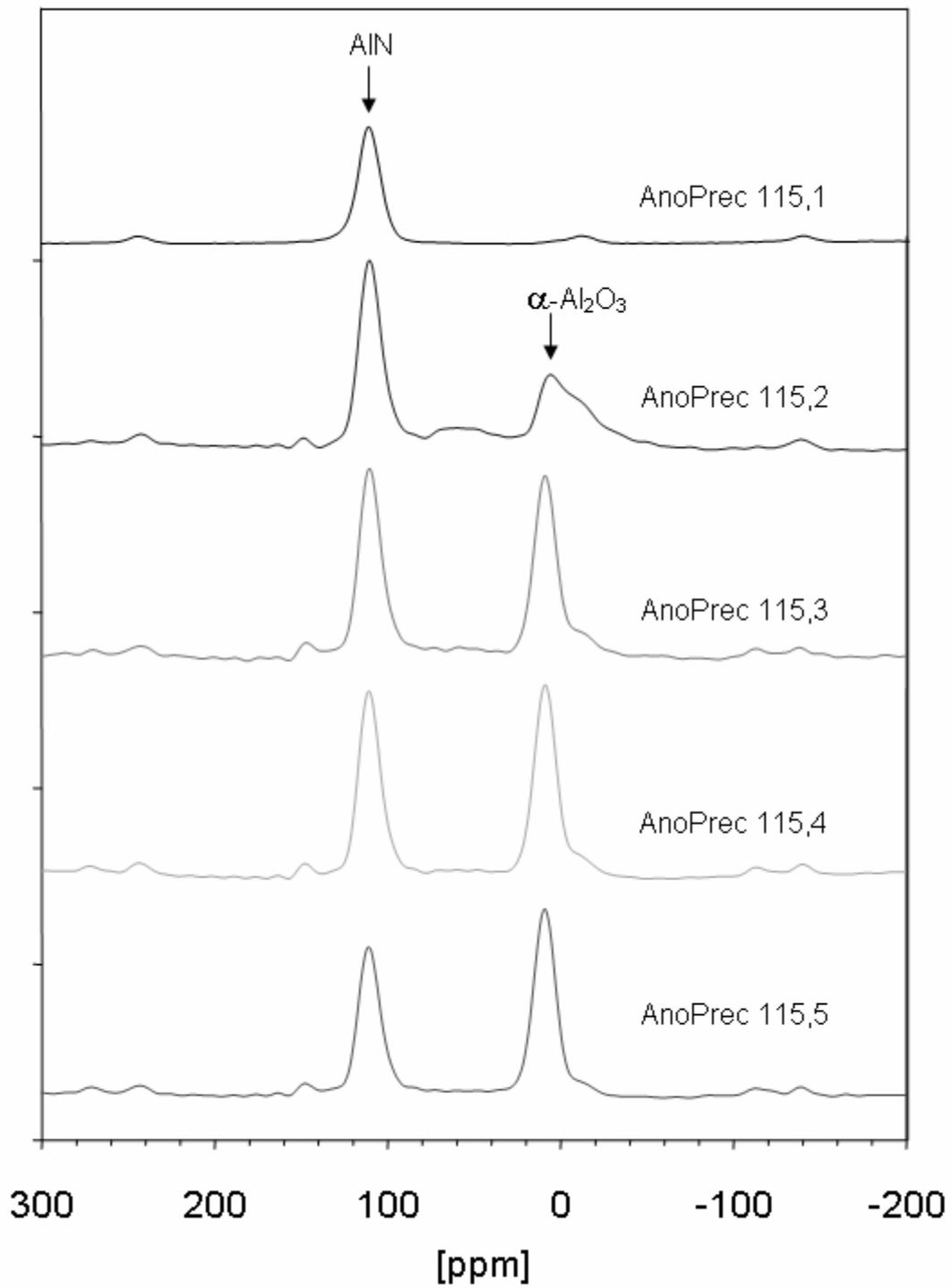


Abb. 65 ^{27}Al -NMR- der Komposite Anoprec 115,1 bis Anoprec 115,5.

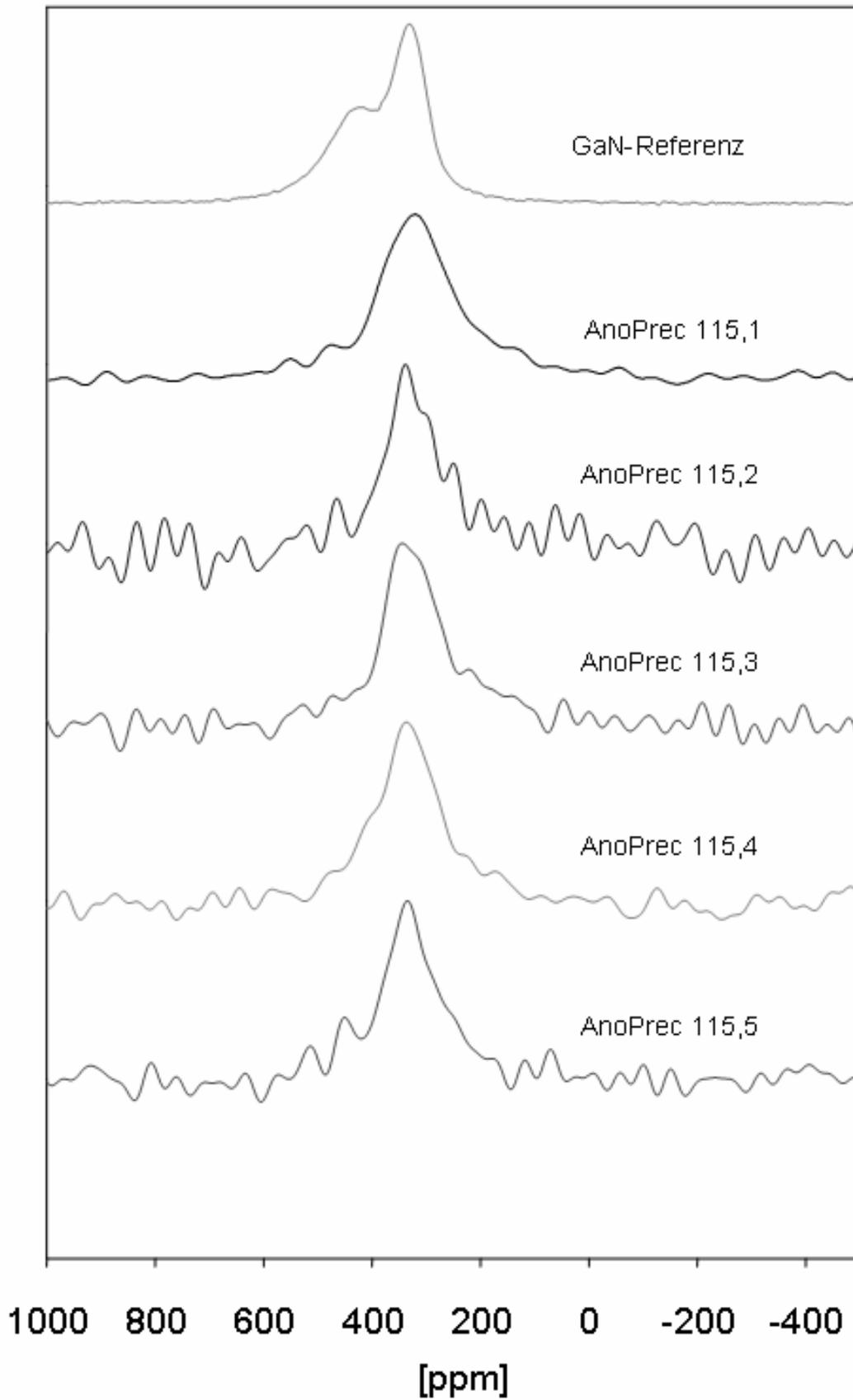


Abb. 66 ^{71}Ga -NMR-Spektren der Kompositserie Anoprec 115,1 bis Anoprec 115,5.

Alle in Abb. 66 aufgeführten ^{71}Ga -NMR-Spektren der Komposite AnoPrec 115,1 bis AnoPrec 115,5 zeigen ein deutliches Signal, das mit der Lage der Referenzprobe übereinstimmt. Somit wird bei einer Reaktionstemperatur von 1150°C in jedem Fall eine stickstoffhaltige Umgebung des betrachteten Gallium-Kerns beobachtet und ein Hinweis auf das Entstehen des bulkähnlichen Halbleiters vom Typ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ gegeben. Für eine eingehendere Differenzierung des Halbleiters wurden Röntgendiffraktogramme von den Halbleiterkompositen AnoPrec 115,1 bis AnoPrec 115,5 aufgenommen.

6.4.2.1.2 Röntgendiffraktometrie

Die Kristallinität des Halbleiters in den Kompositen AnoPrec 115,2 bis AnoPrec 115,5 wird durch die beobachteten charakteristischen Reflexe im nachfolgend dargestellten Röntgendiffraktogramm bestätigt.

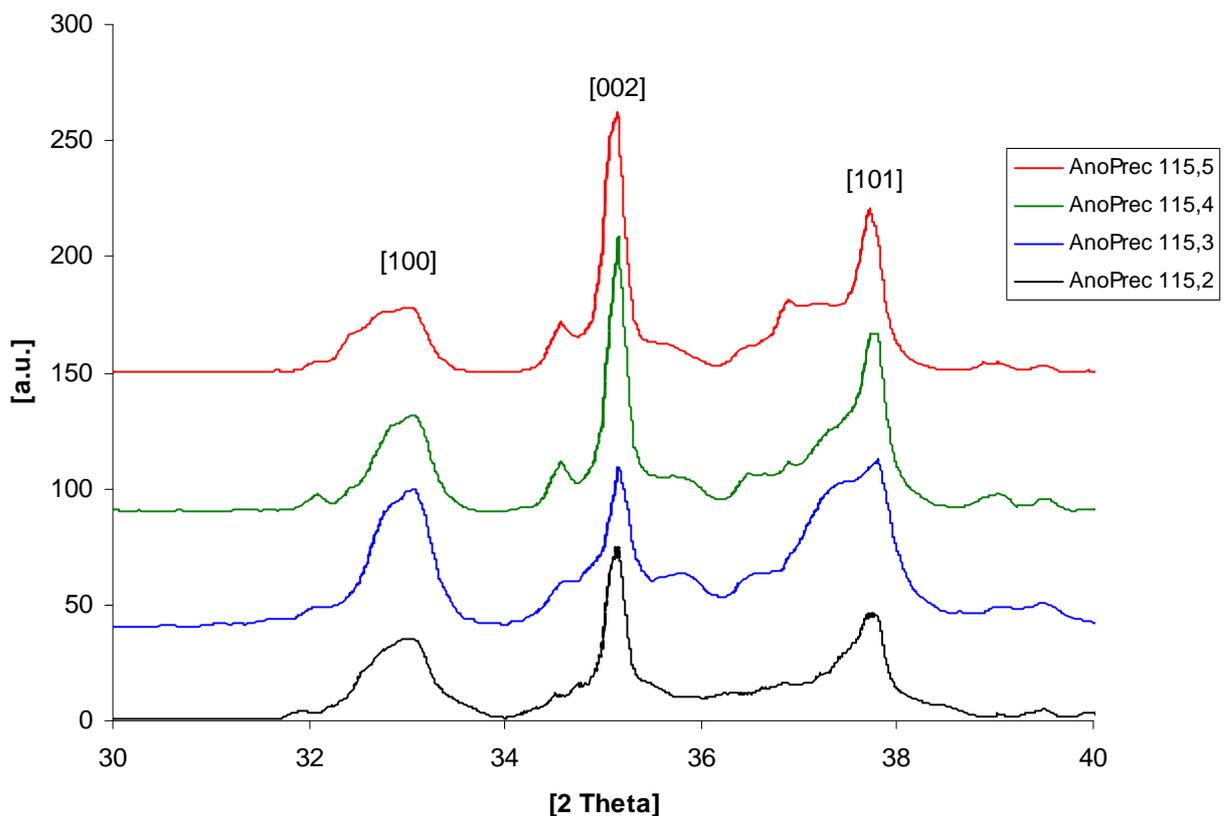


Abb. 67 XRD der Komposite AnoPrec 115,2; 3; 4 und 5

Im Gegensatz zu Röntgendiffraktogrammen der Kompositserie AnoPrec 100 mußten die in Abb. 67 gezeigten Diffraktogramme in einer weniger empfindlichen Meßanordnung aufgenommen werden. Die Ursache für den Wechsel lag in der Notwendigkeit, eine andere Probenhalterung zu benutzen. Dies hatte zur Konsequenz, daß aufgrund des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses für AnoPrec 115,1 kein aussagekräftiges Diffraktogramm gemessen werden konnte.

In dem Röntgendiffraktogramm der Komposite AnoPrec 115,2 bis AnoPrec 115,5 (Abb. 67) wird die Lage der beobachteten Reflexe durch die mehrfache Anreicherung mit Galliumoxid nicht signifikant beeinflußt.

Im Vergleich zu den Röntgendiffraktogrammen der AnoPrec 100 – Komposite (vgl. Abb. 52 und Abb. 60) sind die Reflexe bei AnoPrec 115 – Kompositen zu höheren 2Θ -Werten verschoben und indizieren eine Abnahme der Gitterkonstanten des bulkähnlichen Halbleiters. Errechnet werden die Gitterkonstanten a und c des hexagonalen Gitters aus der Reflexlage unter Verwendung des folgenden Ausdrucks:

$$d_{hkl}^{-2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2 \quad \text{Gleichung 27}$$

hkl sind die Millerschen Indizes der Reflexe. d_{hkl} ist hierbei die Distanz zwischen den Gitterebenen und kann aus der Bragg'schen Gleichung errechnet werden:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Gleichung 28}$$

$n = 1, 2, 3, \dots$, λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung, θ = Winkel bei dem der Reflex im Diffraktogramm beobachtet wird.

Verdeutlicht wird die Auswirkung der Temperaturerhöhung von 1000°C auf 1150°C im Reaktionsschritt (vgl. Schema 2) durch die Gegenüberstellung der Gitterkonstanten des bulkähnlichen Halbleiters in den hergestellten Kompositen der Serien AnoPrec 100 und AnoPrec 115 (siehe Abb. 68 und Abb. 69).

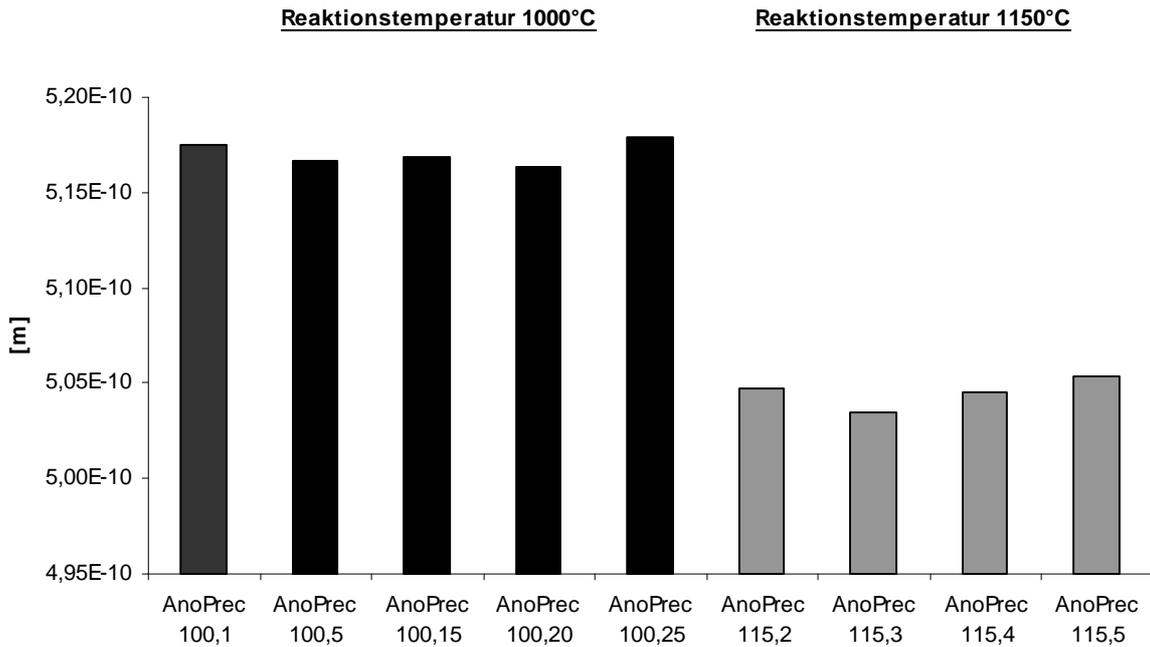


Abb. 68 Gegenüberstellung der Gitterkonstanten c der Kompositserien AnoPrec 100 und AnoPrec 115.

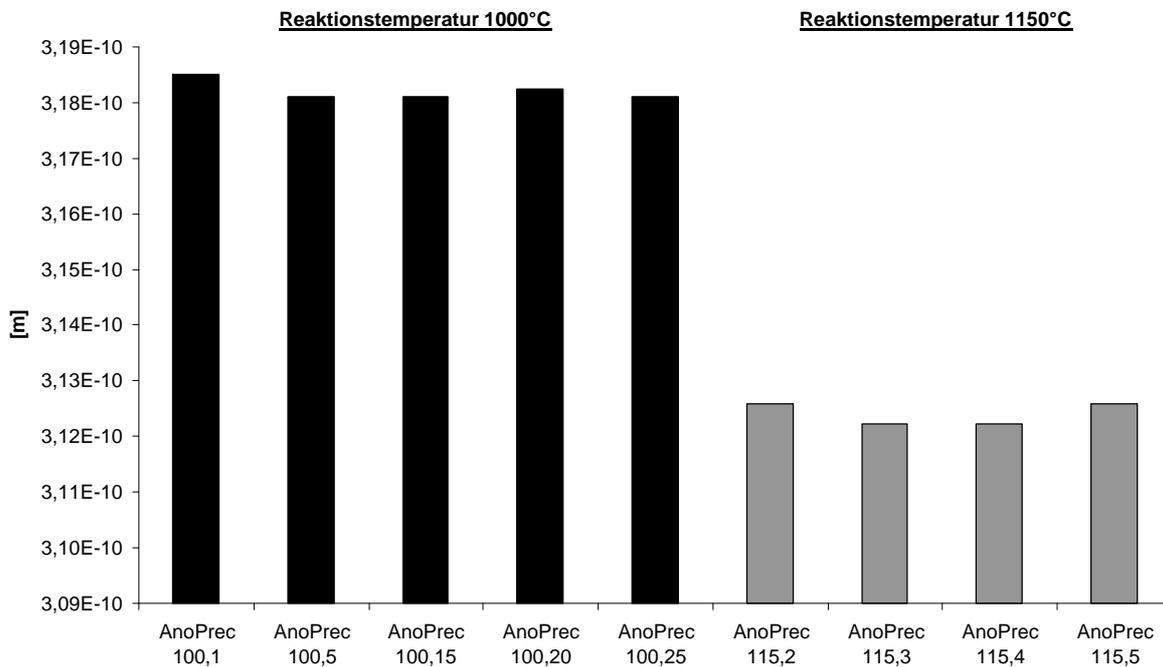


Abb. 69 Gegenüberstellung der Gitterkonstanten a Kompositserien AnoPrec 100 und AnoPrec 115.

Durch eine Veränderung des Galliumoxidanreicherungsgrads wird bei konstanter Reaktionstemperatur keine signifikante Variation der Gitterkonstanten hervorgerufen.

Aufgrund der geringen Variation der Gitterkonstanten für eine festgelegte Reaktionstemperatur sind die durchschnittlichen Werte für die Gitterkonstanten a und c der jeweiligen Kompositserie AnoPrec 100 sowie AnoPrec 115 in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7 Durchschnittliche Gitterkonstanten der Halbleiterkompositserien AnoPrec 100 und AnoPrec 115

Kompositserie	AnoPrec 100	AnoPrec 115
a [Å]	3,18	3,12
c [Å]	5,17	5,05

Beide charakteristischen Gitterkonstanten nehmen durch die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 1000°C auf 1150°C ab.

Analog zu den HED-Untersuchungen von AnoPrec 100,5 (vgl. Kapitel 6.4.1.2.5) kann diese Änderung der Gitterkonstanten im bulkähnlichen Halbleiter mit der Bildung einer Solid-Solution des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ erklärt werden.

Wegen der Größendifferenz zwischen Aluminium und Gallium sind die kleineren Aluminiumatome befähigt, in das Kristallgitter des Galliumnitrids zu diffundieren und entsprechende Plätze zu belegen. Konsequenz ist die Bildung des Halbleiters $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, der durch kleinere Gitterkonstanten als die des Galliumnitrids gekennzeichnet ist.

Aufgrund der Feststellung, daß die Gitterkonstanten des bulkähnlichen Halbleiters innerhalb der Serie AnoPrec 115 nicht signifikant variieren, wurden die Komposite AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 exemplarisch für die bei 1150°C hergestellten Komposite durch HED und Photolumineszenzmessungen charakterisiert.

Der Vergleich der HED-Ergebnisse von AnoPrec 115,5 mit denen des Komposits AnoPrec 100,5 erlauben die Auswirkungen der höheren Reaktionstemperatur auf den Aluminiumgehalt des bulkähnlichen Halbleiters, sowie eine Änderungen der kristallinen Eigenschaften, nachzuweisen. Der Einfluß unterschiedlicher Galliumoxidanreicherungen wird durch den Vergleich der Charakterisierungsergebnisse des Komposits AnoPrec 115,4 mit AnoPrec 115,5 ermöglicht.

6.4.2.1.3 HED-Untersuchungen

Zur Bestimmung der Eigenschaften des bulkähnlichen Halbleitermaterials wurden HE-Diffraktogramme von AnoPrec 115,4 und 115,5 aufgenommen. Sie sind in Abb. 70 gezeigt.

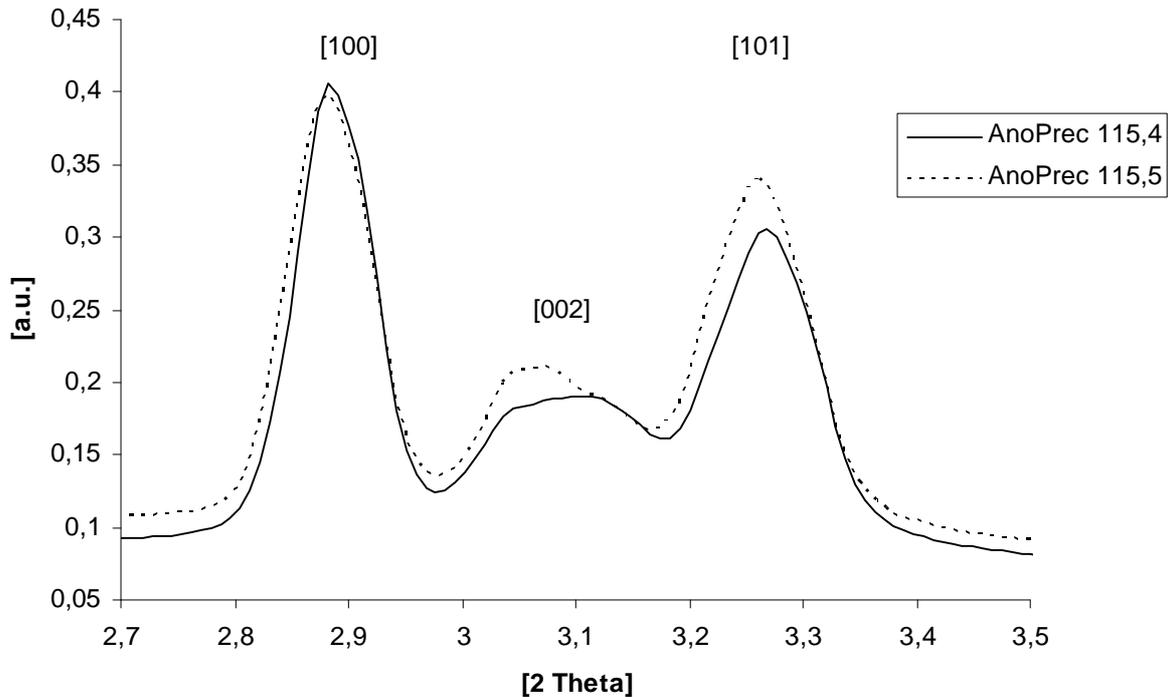


Abb. 70 HED von AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5.

Die in den HE-Diffraktogrammen beobachteten Reflexe des bulkähnlichen Halbleiters sind gegenüber denen des hexagonalen Galliumnitrids zu höheren 2Θ -Werten verschoben.

Zur Auswertung der HE-Diffraktogramme wurden Rietveld-Simulationen der gemittelten HE-Diffraktogramme AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 verwendet. Nach vorläufigen Ergebnissen betragen die Gitterkonstanten des bulkähnlichen hexagonalen Halbleiters $a = 3,15 \text{ \AA}$, und $c = 5,11 \text{ \AA}$. Der Vergleich dieser Werte mit den Gitterkonstanten des Galliumnitrids ($a = 3,19 \text{ \AA}$, $c = 5,18 \text{ \AA}$) verdeutlicht die Abnahme der Konstanten. Hervorgerufen wird die Verkleinerung durch die Bildung des III/V-Halbleiters $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Der Galliumanteil ist durch den Eintrag von Aluminium aus der Membran auf 66 Atom-% verringert worden. Demnach wird – wie eingangs gefordert – durch die Temperaturerhöhung von 1000°C auf 1150°C im Reaktionsschritt der Aluminiumanteil des bulkähnlichen Halbleiters in dem Komposit AnoPrec 115,5 um mehr als 20% gegenüber AnoPrec 100,5 erhöht.

Ein weiteres Ergebnis der HE-Diffraktogramme ist der Nachweis über die separate Existenz von Aluminiumnitrid neben α -Aluminiumoxid. Dieses Ergebnis bestätigt die Ergebnisse der ^{27}Al -NMR-spektroskopischen Untersuchung der Kompositserie AnoPrec 115 (siehe Kapitel 6.4.2.1.1).

Zudem steht das Resultat in Einklang mit dem Ergebnis von Kapitel 4.5, nach dem nicht die gesamte Membran zu Aluminiumnitrid umgesetzt wird. Zurück geführt wird diese Umsatzlimitierung auf Transportvorgänge der Edukte innerhalb des Membranmaterials, die bei fortschreitender Reaktion des Aluminiumoxids zu Aluminiumnitrid zum Erliegen kommen (vgl. Kapitel 4.5).

Zum Nachweis, in welcher Form sich die Temperaturerhöhung in einer Vorzugsorientierung der Halbleiterkristallebenen des in den Poren lokalisierten bulkähnlichen Halbleiters auswirkt, sind in Abb. 71 die in der Ebene detektierten Reflexe für AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 dargestellt.

Im Gegensatz zu den AnoPrec 100 Kompositen tritt bei den Proben AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 eine Vorzugsorientierung der Kristallebenen des bulkähnlichen Halbleiters auf. Sie führt zu den im HE-Diffraktogramm beobachteten Intensitätsmaxima auf den Interferenzkreisen die dem bulkähnlichen Halbleiter $\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,66}\text{N}$ zugeordnet werden. Sie zeigen, daß die [001] Halbleitergitterebenen parallel zur Porenachse ausgerichtet sind.

Die parallele Ausrichtung der Halbleiterkristallebenen zum Porenverlauf macht deutlich, daß diese Vorzugsorientierung in den Kompositen AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 durch den anisotropen Porenverlauf innerhalb der nanoporösen Aluminiumoxidmembran induziert wird.

6.4.2.1.4 Photolumineszenzuntersuchung

Die Bandlücke von Aluminiumgalliumnitrid ist eine Funktion der Zusammensetzung und wird mit Gleichung 26 errechnet. Demnach besitzt ein III/V-Halbleiter des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ mit einem Anteil von 34 Atom-% Al eine Bandlücke von 4,30 eV. Dies ist gegenüber dem Komposit AnoPrec 100,5 eine durch Erhöhung des Aluminiumgehaltes erreichte Aufweitung der Bandlücke um 0,65 eV.

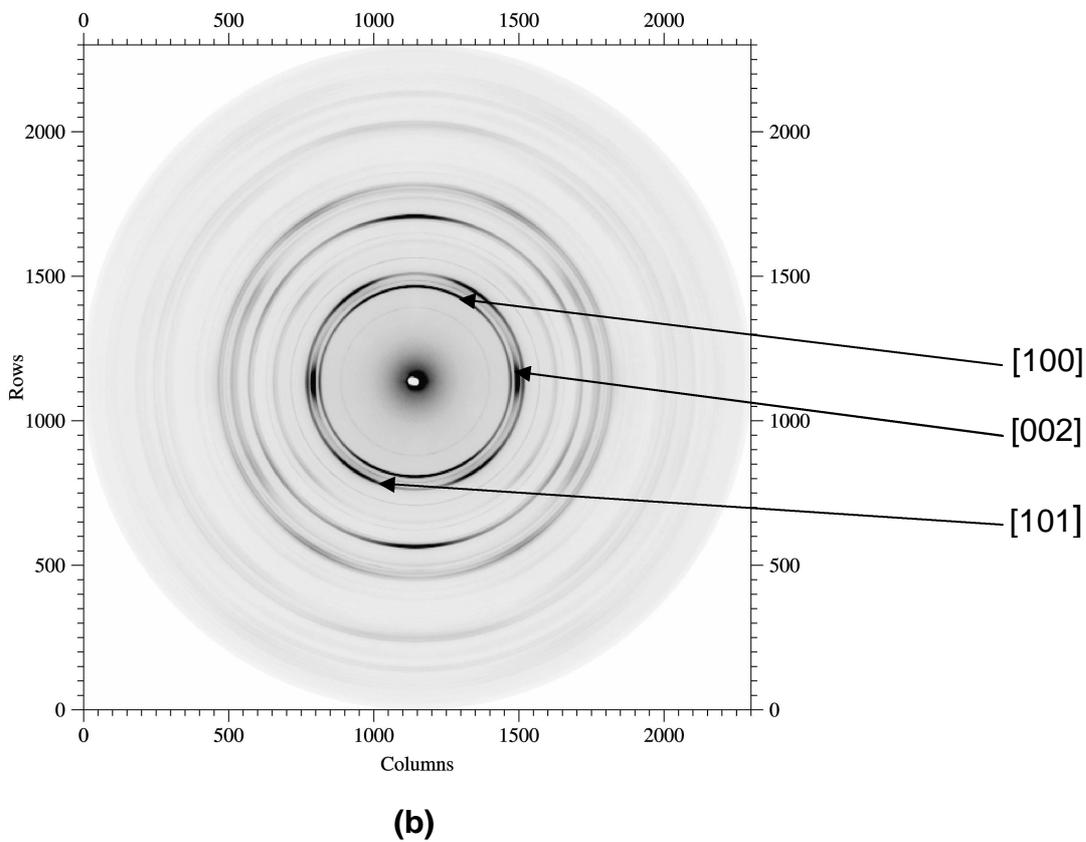
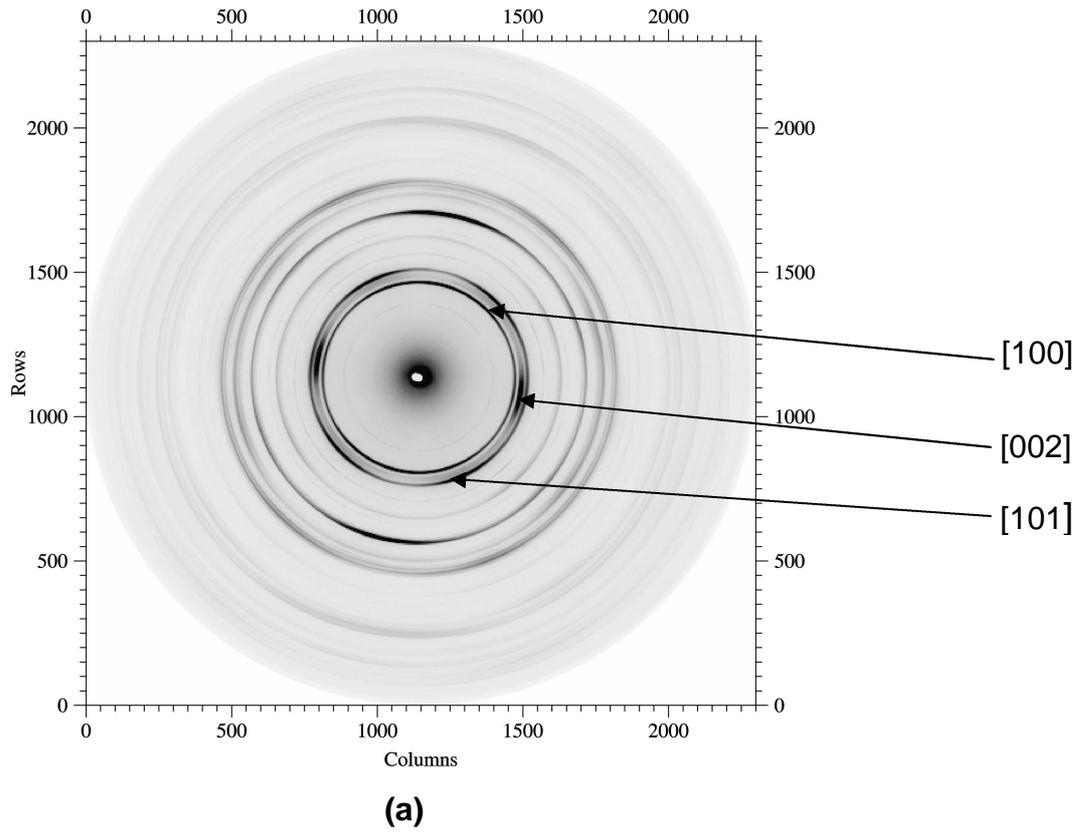


Abb. 71 In der Ebene detektierte HED-Aufnahmen. (a) AnoPrec 115,4, (b) AnoPrec 115,5.

Der excitonische Übergang entzieht sich damit den experimentellen Charakterisierungsmöglichkeiten, die im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung standen.

In Abb. 72 sind die Photolumineszenzspektren der zuvor durch HED charakterisierten, Komposite AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 abgebildet. Die Auswirkungen der Temperaturerhöhung auf die lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkte können durch den direkten Vergleich mit den in Abb. 54 und Abb. 64 gezeigten Photolumineszenzspektren untersucht werden.

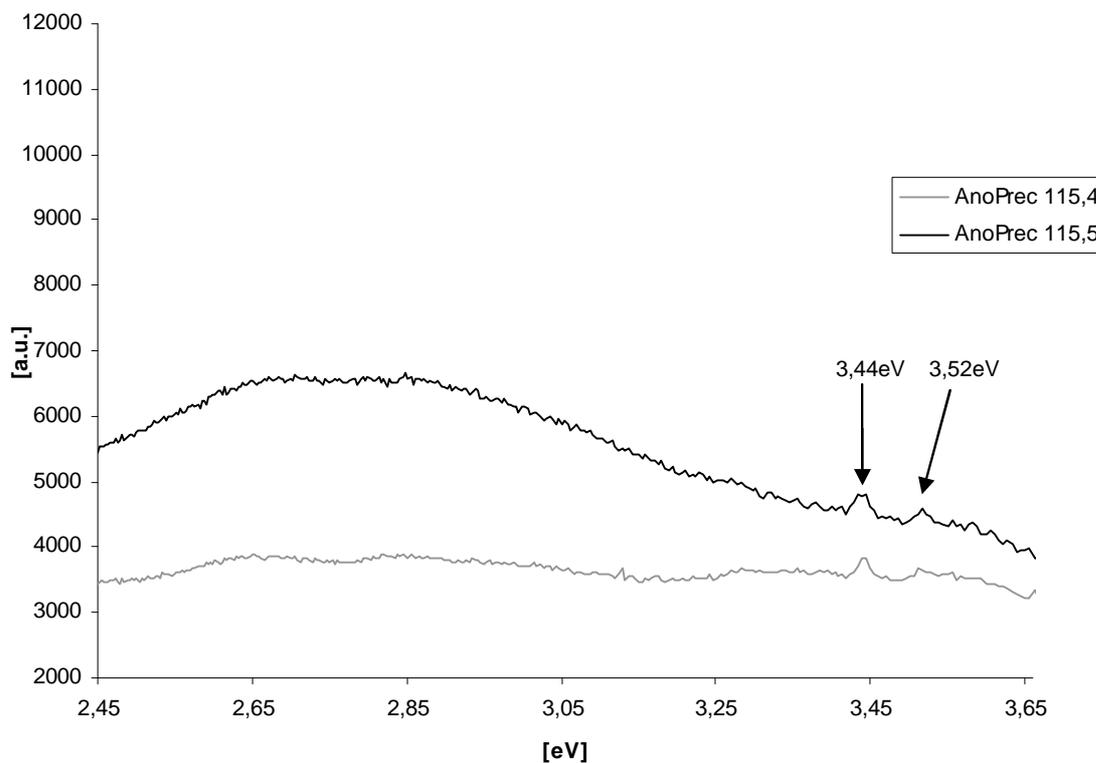


Abb. 72 Photolumineszenzspektren der Komposite AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5. Anregung bei 3,82 eV.

Im Photolumineszenzspektrum (siehe Abb. 72) ist für beide Komposite je ein Signal bei 3,44 eV zu erkennen. Das gleiche Signal tritt auch bei den Kompositen AnoPrec 100,1 und AnoPrec 100,5 auf.

Das Komposit AnoPrec 115,5 zeigt zudem oberhalb von 3,5 eV eine deutliche Emission. Im Vergleich zu den Photolumineszenzspektren der Komposite AnoPrec 100,1 und AnoPrec 100,5 ist die Emission bei AnoPrec 115,5 um 0,01 eV zu 3,52 eV blau verschoben. Beim Komposit AnoPrec 115,4 ist in der Region von 3,51 bis 3,52 eV lediglich ein Hinweis auf eine Photolumineszenz zu sehen.

Primär zeigen die Spektren, daß die Syntheseführung nach Reaktionsweg 2 in Schema 3 zu Lumineszenzen führt, die mit Galliumnitridquantenpunkten auftreten. Demnach reicht die Verweilzeit während der kontinuierlich fortgeführten Aufheizphase bei 1000°C zur Bildung von lumineszierenden 3,6 und 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkten in den Mikroporen aus (vgl. S. 104 f., Diskussion des Reaktionsweges 2).

Eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt bei einer Reaktionstemperatur von 1150°C die Thermolyse des Galliumnitrids^{[89][90]}. Die Blauverschiebung der Emissionen bei 3,51 eV um 0,01 eV auf 3,52 eV im Fall des Komposits AnoPrec 115,5 ist ein Hinweis auf die Abnahme des Halbleiterpartikeldurchmessers, verursacht durch Thermolyse oder Umsetzung des Galliumnitridquantenpunktes zum Aluminiumgalliumnitrid. Diese Technik, durch eine chemische Reaktion den Partikeldurchmesser zu reduzieren, wird von RISBUD *et. al.*^[20] eingesetzt.

Hinsichtlich des Intensitätsunterschiedes der bei 3,52 eV beobachteten Emission zwischen AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,5 ist die Anfangskonzentration des in den Poren erzeugten bulkähnlichen Halbleiters ein wichtiger Parameter. Die Halbleitermenge wird durch die Anzahl der Galliumoxidanreicherungszyklen festgelegt. Folglich ist diese bei AnoPrec 115,5 höher als bei AnoPrec 115,4.

Zwischen dem bulkähnlichen Halbleiter und den Galliumnitridquantenpunkten besteht ein direkter Zusammenhang: Bei der eingestellten Reaktionstemperatur von 1150°C findet die Thermolyse von bulkähnlichen Halbleiterpartikeln statt. Galliumnitridquantenpunkte können nach dem in Kapitel 6.4.1.1.4 vorgestellten Mechanismus aus dem bei der Thermolyse freigesetzten elementaren Gallium mit Ammoniak in geeigneten Mikrokavitäten der Membran gebildet werden. Je höher die Ausgangskonzentration des bulkähnlichen Gallium-haltigen Halbleiters in den Poren ist, desto stärker wird das chemische Gleichgewicht auf die Seite der Halbleiterquantenpunkte verschoben.

Folglich sind 3,6 nm große, lumineszierende Galliumnitridquantenpunkte bei AnoPrec 115,5 existent und ihre Emission wird oberhalb von 3,5 eV detektiert. Hingegen wird für das Komposit AnoPrec 115,4, aufgrund der im Vergleich zu AnoPrec 115,5 geringeren Halbleiterkonzentration, eine entsprechende Emission im Bereich von 3,51 eV nicht beobachtet.

Im Gegensatz zum Photolumineszenzsignal der 3,6 nm großen Galliumnitridquantenpunkte oberhalb von 3,5 eV wird die Emission von 5,2 nm großen Quantenpunkten bei 3,44 eV sowohl bei AnoPrec 115,5 als auch bei AnoPrec 115,4 beobachtet. Anzeichen für eine Thermolyse der verursachenden 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkte, wie z.B. eine Blauverschiebung der Signale bei 3,44 eV oder eine Intensitätsabnahme, existieren nicht.

Folglich müssen 3,6 nm und 5,2 nm große Galliumnitridquantenpunkte unterschiedlich stabil sein.

Eine wahrscheinliche Ursache für diesen Stabilitätsunterschied ist der geometrische Effekt. Demnach steigt der Anteil von Oberflächenatomen zur Gesamtanzahl eines Partikels an, wenn sich der Partikeldurchmesser verringert. Deshalb besitzen 3,6 nm große Galliumnitridquantenpunkte einen größeren Anteil von Oberflächenatomen als Quantenpunkte mit einem Durchmesser von 5,2 nm. Entsprechend unterschiedlich sind Gast-Wirt-Wechselwirkungen zwischen Membran und Quantenpunkte, die Einfluß auf die Stabilität der Quantenpunkte haben können.

Des weiteren bedeutet ein größerer Oberflächenatomanteil einen höheren Anteil koordinativ ungesättigter Oberflächenatome. Entsprechend nimmt die Oberflächenenergie mit abnehmendem Partikeldurchmesser zu^[77]. Folglich sollte die Thermolyse von 3,6 nm großen Galliumnitridquantenpunkten weniger Energie erfordern als die von 5,2 nm großen Galliumnitridquantenpunkt.

6.4.2.2 Einfluß der Porensubstruktur

Für die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten wurde eine intakte Porensubstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran vorausgesetzt (siehe Kapitel 6.4.1 und 6.4.2). Bestandteil der Porensubstruktur sind Mikrokavitäten, die einen größenlimitierenden Effekt auf entstehende Galliumnitridquantenpunkte ausüben und deshalb während des Bildungsprozesses vorhanden sein müssen.

Der Zusammenhang zwischen der Bildung von Galliumnitridquantenpunkten und der Porensubstruktur soll nachgewiesen werden, indem die Porensubstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran nach der in Kapitel 4.5 vorgestellten Methode im Vorfeld der Halbleitersynthese modifiziert wird. Das heißt, in der modifizierten Membran stehen die Mikrokavitäten für die Bildung von Galliumnitridquantenpunkten nicht mehr zur Verfügung. Folglich ist für ein Halbleiterkomposit, hergestellt nach Schema 2, bei dem eine modifizierte Aluminiumoxidmembran eingesetzt wird zu erwarten, daß keine für Galliumnitridquantenpunkte typischen Emissionen im Photolumineszenzspektrum auftreten.

Für die Herstellung des modifizierten Halbleiterkomposits wird die Reaktionsführung nach Weg 1 in Schema 3 geändert und die Modifikation der Porensubstruktur im Vorfeld der Halbleitersynthese durch einstündiges Umsetzen der Aluminiumoxidmembran mit Ammoniak hervorgerufen. Die modifizierte Membran durchläuft anschließend vier Mal den Galliumoxid-Anreicherungszyklus und wird dann – analog zu den Kompositen der Serie AnoPrec 115 – mit Ammoniak bei einer Temperatur von 1150°C eine Stunde lang umgesetzt. Das auf diese Weise hergestellte Komposit wird im Folgenden als AnoPrec 115,4MS (MS=Modifizierte Substruktur) bezeichnet.

6.4.2.2.1 HED-Untersuchungen

Gebildet werden Galliumnitridquantenpunkte aus Galliumoxid oder dem elementaren Gallium, das durch Thermolyse von bulkähnlichen Halbleiterpartikeln freigesetzt wird (siehe Kapitel 6.4.1.1.4 Gleichungen 22 bis 25). Folglich muß für die Herstellung eines Zusammenhangs zwischen der Porenstruktur und der Bildung von Galliumnitridquantenpunkten dafür gesorgt werden, daß im Komposit AnoPrec 115,4MS Galliumoxid in den Hauptkavitäten der Membran abgeschieden, und mit Ammoniak zu bulkähnlichen III/V-Halbleiterpartikeln umgesetzt wurde.

Diese Voraussetzung wird durch das HED in Abb. 73 nachgewiesen: Es zeigt die für eine Ausrichtung der III/V-Halbleitergitterebenen typischen Maxima. Eine Orientierung der Gitterebenen entlang der Porenachse kann nur dann durch die Membran induziert werden, wenn das Galliumoxid in den Hauptkavitäten lokalisiert war und dort zu bulkähnlichen III/V-Halbleiterpartikeln umgesetzt wurde.

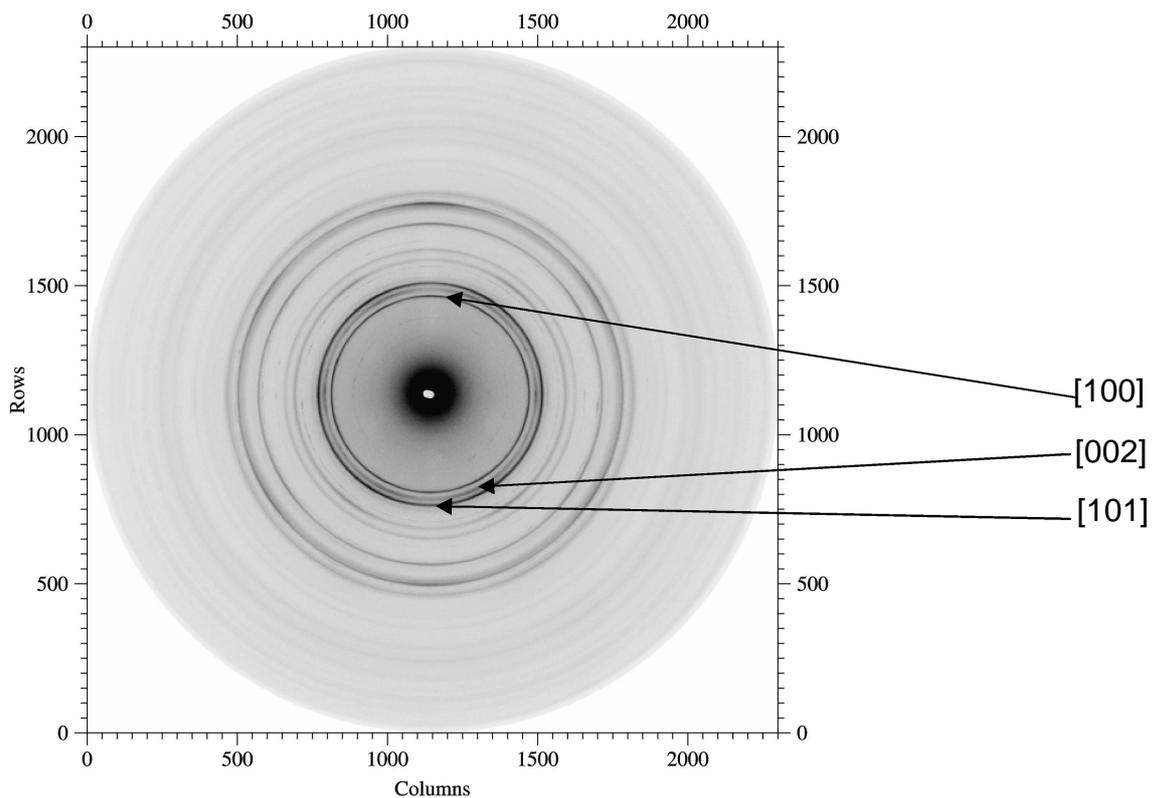


Abb. 73 In der Ebene detektiertes HED des Komposits AnoPrec 115,4MS.

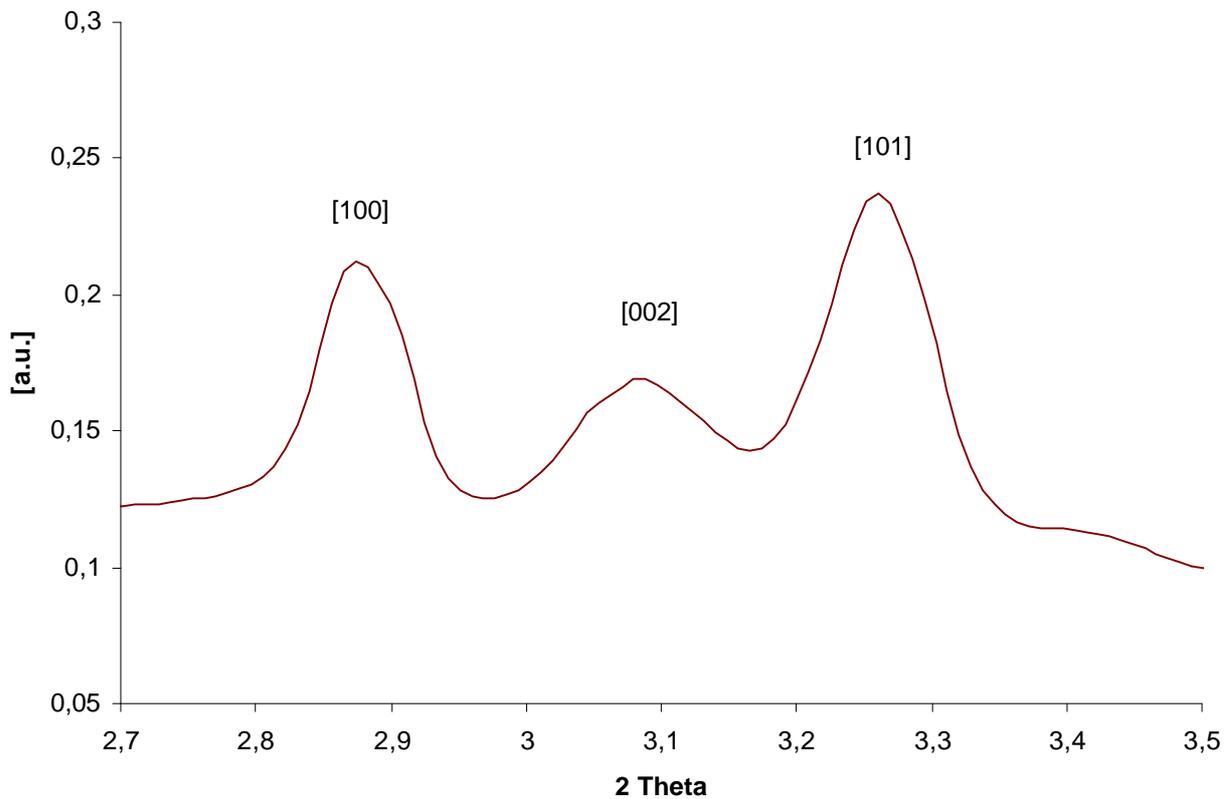


Abb. 74 HED des Komposits AnoPrec 115,4MS.

In Abb. 74 ist das HE-Diffraktogramm von AnoPrec 115,4MS zu sehen. Die beobachteten Reflexe des Komposits AnoPrec 115,4MS stimmen mit denen von AnoPrec 115,4 (vgl. Abb. 70) überein. Folglich werden die bulkähnlichen Halbleiterpartikel im Komposit AnoPrec 115,4MS als III/V-Legierungshalbleiter des Typs $\text{Al}_{0,34}\text{Ga}_{0,66}\text{N}$ identifiziert.

Die Resultate der dargestellten HEDs zeigen, daß die Komposite AnoPrec 115,4 und AnoPrec 115,4MS hinsichtlich des in den Kavitäten erzeugten bulkähnlichen Halbleiters in allen kristallographischen Parametern und ihrer Zusammensetzung vergleichbar sind. Der einzige Unterschied zwischen dem Komposit AnoPrec 115,4MS und AnoPrec 115,4 ist die im Vorfeld der Halbleitersynthese modifizierte Porenstruktur. Demnach gewährleiten die HED-Messungen, daß die durch einen Vergleich des Photolumineszenzspektrums von AnoPrec 115,4MS mit dem des Komposits AnoPrec 115,4 festgestellten Differenzen im Photolumineszenzverhalten durch die Porenstruktur verursacht, und dadurch der Einfluß der Porenstruktur auf die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten nachgewiesen werden kann.

6.4.2.2.2 Photolumineszenzuntersuchungen

Das Photolumineszenzverhalten des Komposits AnoPrec 115,4MS ist im nachfolgenden Photolumineszenzspektrum wiedergegeben (siehe Abb. 75). Hierbei wird ebenfalls die Laser / CCD-Anordnung verwendet und die Photolumineszenzspektren können direkt mit den in Abb. 72 verglichen werden.

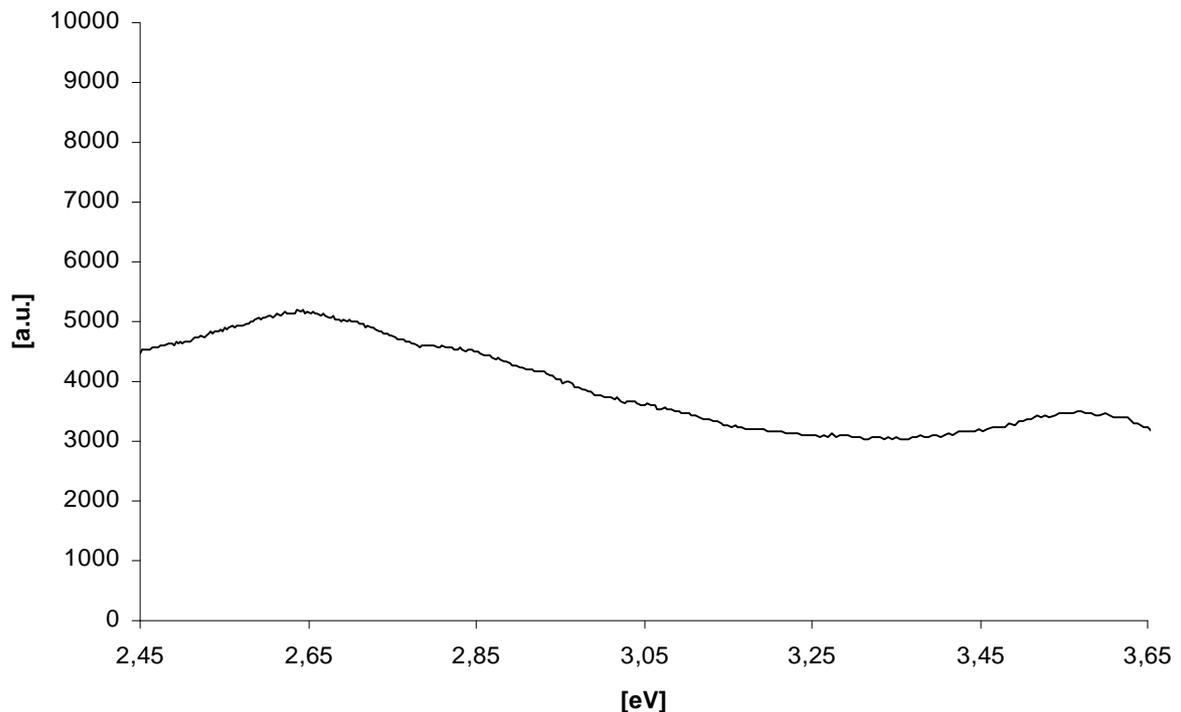


Abb. 75 Photolumineszenzspektrum des Komposits AnoPrec 115,4MS. Die Anregung erfolgte mit 3,82 eV.

Im Photolumineszenzspektrum von AnoPrec 115,4MS ist, im Gegensatz zu dem des Komposits AnoPrec 115,4 (siehe Abb. 72), kein Hinweis auf eine Lumineszenz zu beobachten. Die Veränderung der Porenstruktur verhindert demnach die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten und weist nach, daß die in Kapitel 6.4.1.1.4 diskutierten Bildungsmechanismen von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten die in einer intakten Porenstruktur der dekontaminierten Aluminiumoxidmembran enthaltenen Mikrokavitäten verlangen.

Der festgestellte Zusammenhang zwischen der Porensubstruktur und der Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten ist ein wichtiges Ergebnis für Forschungsbemühungen, die sich die Entwicklung neuer Substrate zur Erzeugung von Galliumnitridquantenpunkten zum Ziel gesetzt haben.

Wenn der Entstehungsprozeß von Mikrokavitäten im Aluminiumoxid verstanden wird, könnten durch gezielte Variationen der Synthesebedingungen Substrate mit einem vergrößerten Mikrokavitätenvolumen hergestellt werden. Das optimierte Mikrokavitätenvolumen erlaubt dann die Bildung von mehr Galliumnitridquantenpunkten und damit eine Steigerung der Lumineszenzintensität.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden III/V-Halbleiter des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0; 0,1; 0,34$) gezielt in den Kavitäten von nanoporösen Aluminiumoxidmembranen erzeugt. Sowohl der Einsatz eines metallorganischen Triazid-Gallium-Precursors, als auch durch Reaktion von Galliumoxid mit Ammoniak konnte Galliumnitrid ($x = 0$) hergestellt werden. Durch optimierte Syntheseparameter ließ sich die Reaktion von Galliumoxid mit Ammoniak derart steuern, daß darüber hinaus zwei III/V-Halbleitersysteme des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0,1$ und $0,34$) gebildet wurden.

Hierbei konnte ein Zusammenhang zwischen der Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten und der Porenstruktur einer vollständig von Schwefel befreiten Aluminiumoxidmembran hergestellt werden.

Die grundsätzlich von dem als Templat verwendeten Aluminiumoxidmembranen geforderte Transparenz bis zur Bandlücke des Galliumnitrids von 3,4 eV wurde von Membranen erfüllt, die durch anodische Oxidation von Aluminiummetallplatten bei einer Spannung von 40 V in einprozentiger Oxalsäure oder bei 20 V in zehnprozentiger Schwefelsäure hergestellt wurden. Beide wiesen eine akzeptable Durchlässigkeit bis zu 4 eV auf.

Die Eigenlumineszenz der Membran bei ca. 470 nm wird durch Aufheizen der Membran auf mehr als 300°C hervorgerufen. Durch einstündiges Tempern der Membranen bei 1000°C in Stickstoff wurde eine vollständige Löschung der Eigenlumineszenz erzielt und damit eine eindeutige Zuordnung detektierter Photolumineszenzsignale des Komposits gewährleistet.

Bedingt durch die hohe thermische Belastung deformierten die nanoporösen Aluminiumoxidmembranen derart, daß eine Weiterverarbeitung unmöglich war. AFM-Untersuchungen zeigten, daß die offene Porenseite stets von der Deformationsachse weggerichtet war. Keine Verbesserung wurde durch eine Variation der Aufheizgeschwindigkeit oder die Entfernung der Barrierschicht erzielt. Eine deutliche Optimierung, bis hin zu einer nahezu vollständigen Eliminierung der thermisch hervorgerufenen Deformation, wurde mit einer Reinheit des Aluminiums von >99,999% und einer Mindestschichtdicke der Membran von 85 μm , der bei 20V in Schwefelsäure hergestellten Aluminiumoxidmembran, erreicht. Zudem wurde eine - für in Schwefelsäure hergestellte Membranen - relativ hohe Ordnung der Porenzellen gefunden.

Herstellungsbedingt waren die verwendeten nanoporösen Aluminiumoxidmembranen mit Oxalat- bzw. Sulfat-Anionen belastet. Der eingetragene Kohlenstoff- bzw. Schwefelgehalt ist eine potentielle Verunreinigungsquelle für entstehende Halbleiterpartikel und kann vor allem dessen Lumineszenzeigenschaften beeinträchtigen.

In dieser Arbeit wurde ein einfaches Konzept entwickelt, bei dem der durch Oxalatanionen verursachte Kohlenstoffgehalt um 96% reduziert und der Schwefelgehalt einer in Schwefelsäure hergestellten Membran von über 5% unterhalb der elementaranalytischen Nachweisgrenze (0,01%) abgesenkt werden konnte.

Bisherige Arbeiten zur Herstellung von lumineszierenden Halbleiterpartikeln in Aluminiumoxidmembranen ignorierten diese Kontamination mit Anionen völlig^{[27][33][34][40][93]}. Trotz intensiver Forschungsbemühungen vieler Arbeitsgruppen auf dem Gebiet der nanoporösen Aluminiumoxidmembranen – seit den fünfziger Jahren – liegen bis zum heutigen Zeitpunkt keine Berichte vor, die über eine vergleichbare Reduktion des Kohlenstoff- und Schwefelgehaltes berichten.

Trotz dieser deutlichen Reduktion des Kohlenstoffgehaltes eignet sich die in Oxalsäure hergestellte Membran nur bis zu einer Reaktionstemperatur von ca. 650°C. Bei höheren Temperaturen ruft der Restgehalt an Kohlenstoff eine graue Färbung der Membran hervor und ein resultierendes Komposit wäre nicht zu gebrauchen.

Aufgrund der Tatsache, daß diese Gefahr für eine vollständig dekontaminierte, in Schwefelsäure hergestellte, Membran ausgeschlossen ist, eignet sie sich besonders als Templat für die Erzeugung empfindlicher Nanopartikel. AFM-Untersuchungen dokumentieren den ungestörten parallelen Verlauf der Poren einer dekontaminierten in Schwefelsäure bei 20 V hergestellten Aluminiumoxidmembran und stellen die Übereinstimmung des Porendurchmessers mit dem erwarteten Wert von 25 nm fest.

Die Charakteristika des Porenkollektivs wurden durch Messung einer Sorptionsisotherme untersucht. Hierbei trat die für poröse Materialien mit einem Durchmesser von unter 100 nm typische Hysterese auf. Das Porenkollektiv wurde durch eine Volumenverteilung in Abhängigkeit des Porendurchmessers nach der BJH-Methode beschrieben. Zum ersten Mal konnten Poren mit einem Durchmesser von 3,6 nm, die einen signifikanten Volumenanteil von 6% besitzen, nachgewiesen werden. Eine hypothetische Beschränkung dieser Mikrokavitäten auf die Barrierschicht wurde ausgeschlossen.

Bemerkenswert ist die besonders enge Porenvolumenverteilung mit einer kennzeichnenden Halbwertsbreite von 0,6 nm. Bisher wurde in keiner Veröffentlichung von der Existenz der Mikrokavitäten mit einem solchen Volumenanteil und äußerst engen Porenradienverteilung berichtet.

Durch Erhitzen der Membran auf 1150°C in Ammoniak konnten die dekontaminierten Aluminiumoxidmembranen bis zu 33 Atom-% in das III/V-Halbleitermaterial Aluminiumnitrid umgewandelt werden. Es konnte ein durch Dichteänderung hervorgerufenes Aufquellen der Membranporen in einer AFM-Aufnahme dargestellt werden, was zu einer Expansion von 6 Vol.% führte, die zum Verschluß der für die Reaktion wichtigen Transportwege innerhalb der Porenwände führt. Das Fortschreiten der Umwandlung in

Aluminiumnitrid wird dadurch verhindert. Hierdurch ergab sich eine Möglichkeit, die Porenstruktur chemisch als auch topologisch gezielt zu verändern.

Für die Erzeugung von Galliumnitrid wurden sowohl metallorganische als auch rein anorganische Precursoren verwendet. Metallorganische Precursoren waren das Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid und Galliumtriazid-trimethylamin. Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid liefert trotz der vorteilhaften Möglichkeit, die Ethylliganden durch eine β -Eliminierung als flüchtiges Ethen abzuspalten, bei den gewählten Syntheseparametern im Festkörper-NMR-Spektrum nur schwache Hinweise auf Galliumnitrid. Hingegen wurde unter Verwendung des Triazid-Precursors im ^{71}Ga -NMR-Spektrum ein Signal für Galliumnitrid sowie typische Reflexe im XRD beobachtet.

Am besten wird die Zielsetzung mit dem rein anorganischen Precursor Galliumoxid realisiert. Galliumoxid wurde durch calcinieren von Galliumnitrat, das aus einer wäßrigen 50 proz. Lösung zuvor in den Kavitäten der Membran abgeschieden wurde, erzeugt. Bei einer Reaktionstemperatur von 1000°C konnte Galliumoxid mit Ammoniak zu Galliumnitrid umgesetzt werden (AnoPrec 100,1). Bestätigt wurde dies durch ^{71}Ga -NMR-Messungen, HED in Verbindung mit Rietveld-Simulationen sowie Röntgendiffraktogrammen. Aus der Halbwertsbreite der Röntgenreflexe wurde ein Partikeldurchmesser von 14,9 nm errechnet. Diese bulkähnlichen Partikel sind nicht an Photolumineszenzprozesse beteiligt.

Eine BJH-Porenvolumenverteilung des einfach Galliumoxid-gefüllten Komposits (AnoPrec 100,1) zeigte ein deutliches Volumenmaximum für Kavitäten mit einem Durchmesser von 11 nm. Dieser Wert stimmt mit dem verbleibenden Porenrestdurchmesser überein, der sich durch den Einbau von 14,9 nm großen bulkähnlichen Partikeln in Poren mit einem Durchmesser von ca. 25 nm ergibt. Hierdurch wurde indirekt die Übereinstimmung der zur Größenbestimmung herangezogenen Verfahren BJH, AFM und die Scherrer-Gleichung in Verbindung mit den XRD bestätigt.

Zudem wurde eine starke Abnahme des Volumenanteils für Kavitäten im Durchmesserbereich von 3,6 nm in der Porenvolumenverteilung nach der BJH-Methode beobachtet. Aus Berechnungen war für in diesen Kavitäten entstehende Galliumnitridpartikel eine Quantum-Confinement bedingte Blauverschiebung der Emission um 0,1 eV zu erwarten. Entsprechend lag das Photolumineszenzsignal anstelle bei 3,41 eV bei 3,51 eV.

Ein zweites Signal bei 3,44 eV wurde zudem mit Galliumnitridpartikeln in Zusammenhang gebracht, die einen Durchmesser von 5,2 nm besitzen. In dieser Arbeit wurde unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen dargelegt, daß die Bildung von kristallinem, hexagonalem Galliumnitrid möglich ist. Die Besonderheit dieses Ergebnisses ist, daß die Bildung von Galliumnitridquantenpunkte Mikrokavitäten verlangt. Diese Erkenntnis ist bedeutend für die Entwicklung neuer Template.

Erstmalig steht mit der entwickelten Synthesestrategie die Möglichkeit zur Verfügung, gezielt die in den Poren bereitgestellte Precursormenge Galliumoxid zu beeinflussen und damit die

Quantität des entstehenden Halbleiters zu begrenzen. Für ein Komposit, das einen Galliumoxidanreicherungszyklus mehrfach durchlief und anschließend bei 1000°C mit Ammoniak umgesetzt wurde (AnoPrec 100,5), konnte anhand von Elektronenbeugungsexperimenten in Kombination mit einer Simulation eine hexagonale Modifikation einzelner Partikel nachgewiesen werden. Aus den Halbwertsbreiten der XRD-Reflexe errechnete sich ein Anstieg des Durchmessers von bulkähnlichen Halbleiterpartikeln. Für das einfach gefüllten Komposit (AnoPrec 100,1) betrug er 14,9 nm und stieg auf 24,0 nm im Falle des fünffach Galliumoxid-angereicherten Komposits (AnoPrec 100,5) an.

HED-Messungen in Verbindung mit Rietveld-Simulationen konnten das Entstehen einer „Solid-Solution“ des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ für die bulkähnlichen Halbleiterpartikel nachweisen. Der Galliumanteil wurde auf ca. 90 Atom-% ($x = 0,9$) abgesenkt. Durch den eingetragenen Aluminiumanteil wurde die Bandlücke erhöht und zu Energien verschoben, die außerhalb des Meßbereichs lagen.

Ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Photolumineszenzspektrum des fünffach mit Galliumoxid-angereicherten und bei einer Reaktionstemperatur von 1000°C hergestellten Komposits (AnoPrec 100,5) zeigt analog zum einfach gefüllten Komposit (AnoPrec 100,1) Signale bei 3,44 eV und 3,51 eV die den Nanometer großen Galliumnitridquantenpunkten zugeordnet wurden. Wie gefordert steht die Bildung der Galliumnitridquantenpunkte mit den Mikrokavitäten in Verbindung und ist demnach nicht durch die in den Hauptkavitäten zur Verfügung gestellten Menge des Halbleiter-Precursors Galliumoxid zu beeinflussen. Über dies erklärt der zugrundegelegte Bildungsmechanismus von Galliumnitridquantenpunkten, daß sich der Aluminiumgehalt des bulkähnlichen Halbleiters nicht auf die Zusammensetzung der entstehenden Galliumnitridquantenpunkte auswirkt.

Die Steigerung der Reaktionstemperatur auf 1150°C wurde durch das anwendungstechnische Interesse motiviert Halbleitermaterialien mit einer größeren Bandlücke als die des Galliumnitrids zugänglich zu machen. Mittels Röntgendiffraktometrie wurden die das hexagonale Gittersystem kennzeichnenden Konstanten a und c für die bulkähnlichen Halbleiterpartikel berechnet. Die beobachtete signifikante Absenkung indizierte damit das Zustandkommen einer Solid-Solution des Typs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$.

Exemplarisch wurden an mehrfach mit Galliumoxid-angereicherte Komposite HED- und Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Die HED-Messungen zeigen, daß die [001] Gitterebenen des bulkähnlichen Aluminiumgalliumnitrids parallel zur Porenachse verlaufen und damit eine Anisotropie, bedingt durch den Porenverlauf des Templats, induziert wird.

Der Galliumanteil im $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ konnte auf 66 Atom-% reduziert werden, wodurch die Bandlücke gegenüber dem Galliumnitrid um 0,9 eV auf 4,3 eV vergrößert werden konnte. Damit wurde die Forderung kristalline Halbleiter mit einer großen Bandlücke gezielt zugänglich zu machen erfüllt.

Darüber hinaus konnte durch eine alternative Reaktionsführung die Notwendigkeit der intakten Porenstruktur einer dekontaminierten nanoporösen Aluminiumoxidmembran für die Bildung von lumineszierenden Galliumnitridquantenpunkten demonstriert werden.

8 Abkürzungen

A	Fläche
a	Distanz
Abb.	Abbildung
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
anger.	angereichert
AnoPrec	Halbleiterkomposite hergestellte nach Schema 2
a.u.	arbitrary units (willkürlich Einheiten)
b	Bowing Parameter
BET	Brunnauer, Emmet, Teller
BJH	Barett, Joyner, Halenda
c	Konstante für den jeweiligen Druckintervall (BJH)
cp*	Pentamethyl-cyclopentadien
CVD	Chemical Vapor Deposition
D	Durchmesser
d	Distanz
D_{AAM}	Deformationsgrad
DMG	Dimethyl-N,N-diphenyl-galliumamid
DEG	Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differtial Thermo Analyse
Δt_n	Änderung der Schichtdicke des Adsorbats
ΔU	Spannungsabfall
ΔV	Desorbiertes Volumen
E	Energie
ϵ	Statische Dielektrizitätskonstante
$E_{El.}$	Elektrische Feldstärke
eV	Elektronvolt
Exp.	Experimentell
F^+	Sauerstofffehlstelle
γ	Oberflächenspannung
h	Planksches Wirkungsquantum
η	Porosität
H	Halbwertsbreite
$h_{\text{Barrierschicht}}$	Schichtdicke Barrierschicht
HED	High Energie Diffraction
h_{Membran}	Schichtdicke Membran

\hbar	$= \frac{h}{2p}$
i-Pr	iso-Propyl
k	Wellenvektor
k_{Scherrer}	Konstante in der Scherrer-Gleichung
l	Länge
λ	Wellenlänge
LD	Laserdiode
LED	Leuchtdiode
m	Masse
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MCM	Mobil Composition of Matter
min.	Minute
$m_{\text{Red. Exc}}$	Reduzierte Masse des Excitons
n	Hauptquantenzahl, bzw. Laufvariable
NFEA	Näherung fast freier Elektronen
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
NR	Nanodraht
π	Kreiskonstante
p	Druck
p	Impuls
p_0	Sättigungsdampfdruck
ppm	Parts per million
QD	Quantenpunkte
QW	Quantum-Well
R	Allgemeine Gaskonstante
r_b	Bohrsche Atomradius
r_{BExc}	Radius des Bohrschen Excitons
r_K	Kapillardurchmesser nach Kelvin
r_P	Radius der Pore
s	Sekunden
s.g.	so genannt
SIMIT	Size Induced Metal Insulator Transition
STM	Scanning Tunneling Microscopy
T	Temperatur
tert.-Butyl	Tertiär-Butyl
Theo.	Theoretisch
U	Potential
u	Potential

UV	Ultraviolett
v	Geschwindigkeit
V _{Ads.}	Volumen des Adsorptivs
vgl.	vergleiche
VIS	Sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums
V _{N,l}	Molvolumen des flüssigen Stickstoffs
Vol.%	Volumenprozent
V _P	Volumen der Pore
XRD	Röntgendiffraktometrie
Ψ	Wellenfunktion
z.B.	Zum Beispiel

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Chemikalien

Aluminium Reinheit Al > 99,9%

Aluminium Reinheit Al > 99,999% Folien (Good Fellow)

Brom (Acros)

Phosphorsäure 85% (Riedel de Heyn)

Schwefelsäure (Riedel de Heyn)

Oxalsäure (Fluka)

Kaliumdichromat (Fluka)

Aluminiumoxidmembran „Anodisc“ (Merck)

Cp*As(H)(tert.-Butyl) wurde von der AK PROF. DR. JUTZI zur Verfügung gestellt

Cp*Ga(i-Pr)₂ wurde von der AK PROF. DR. JUTZI zur Verfügung gestellt

(CH₃)₃NGa(N₃)₃ wurde vom AK PROF. DR. FISCHER zur Verfügung gestellt

Galliumchlorid 99,9999% (Aldrich)

Galliumoxid Reinheit > 99,9999% (Aldrich)

Galliumnitrid (Fluka und Alfa)

Hexan (Fluka) über Natrium getrocknet

Toluol (Fluka) über Natrium getrocknet

Diethylamin (Acros)

Methanol (Fluka)

Ethanol (Fluka)

Ammoniak, Reinheit >99,998% (Messer-Griesheim)

Ga(NO₃)₃ · 9 H₂O (Aldrich und Fluka)

9.2 Verwendete Analysegeräte

XRD-Diffraktometer :	Brucker AX5, D8 Advance
Ionenstrahlätzgerät :	Gatan PIPS - Model 691
UV-VIS:	Cary 1 Bio-Rad
NMR-Spektrometer	Bruker DMX 300 (Festkörper)
NMR-Spektrometer	Bruker DPX 300 (Lösungen)
AFM-Mikroskop	Digital Instruments, Nanoscope IIIa
Photolumineszenz-Spektrometer:	J&M Tidas 3095
Transmissionselektronenmikroskop:	Philips CM 200 FEG Super Twin (200 kV)
Ultramikrotom:	Leica Ultracut UCT
HED-Messungen:	ESRF-Synchrotron, Grenoble
Photolumineszenzmessungen	LASER CCD-Anordnung

9.3 Allgemeine Versuchsbeschreibung

9.3.1 Darstellung von Aluminiumoxidmembranen

9.3.1.1 Vorbehandlung der Aluminiumbleche

Zur Entfernung von Oberflächenverunreinigungen werden die verwendeten Aluminiumplatten in ein ca. 90 °C heißes Reinigungsbad getaucht und für ca. 15 Minuten behandelt. Die Reinigungslösung besteht aus 12 g Kaliumdichromat in 50 g 50 proz. Phosphorsäure. Mit VE-Wasser wird auf ein Gesamtvolumen von 250 ml aufgefüllt. Nach der Vorbehandlung werden die Aluminiumbleche gründlich mit VE-Wasser abgespült.

Der folgende Elektropoliervorgang gewährleistet eine einheitlich glatte Oberfläche. Die Bleche werden für den Poliervorgang in eine ca. 70°C heiße Polierlösung getaucht, die aus 40 Vol.% konz. Schwefelsäure und 60 Vol.% konzentrierter Phosphorsäure besteht. Das Aluminiumblech wird als Anode geschaltet, während ein Bleiblech als Kathode verwendet wird. Die Anodisierspannung am Netzgerät wird auf 15 V eingestellt. Anschließend wird das zu elektrolierende Aluminiumblech in eine Krokodilklemme eingespannt und vorsichtig in die heiße Elektropolierlösung eingetaucht, wobei die Stromstärke nicht über 30 A ansteigen darf.

Für eine ausreichende Durchmischung der Elektropolierlösung und Entfernung von Elektropolierrückständen auf der Aluminiumoberfläche sorgt ein Dreiecksrückfisch. Die Verweilzeit beträgt für hochreines Aluminium bis zu 2 Minuten. Bei Aluminium mit einer Reinheit von Al > 99,9% bis zu drei Minuten. Während des Elektropolierens darf die Temperatur nicht über 75 °C und die Stromstärke nicht über 20 A steigen.

Nachfolgend wird das Aluminiumblech rasch aus dem Polierbad gezogen und unverzüglich in ein mit Wasser gefülltes 2 l Becherglas untergetaucht und geschwenkt, bevor es unter fließendem VE-Wasser abgespült wird. Das auf diese Weise präparierte Aluminiumblech wird umgehend zur Membransynthese eingesetzt.

Zur Entfernung von Elektropolierresten werden die Aluminiumbleche bei Anodisierzeiten unter 20 Stunden nach dem Polieren abermals mit Chromsäure bei 75°C für 15 Minuten nachbehandelt.

Liegen die Anodisierzeiten im Bereich von wenigen Stunden, so wird nach dem Entfernen der Elektropolierschicht zunächst - wie unter 9.3.1.2 beschrieben - für eine Stunde anodisiert, die entstehende Oxidschicht mit 75°C heißer Chromsäure eine halbe Stunde lang entfernt und nachfolgend die Membransynthese durch anodische Oxidation durchgeführt.

9.3.1.2 Anodische Oxidation

Die unter 9.3.1.1 vorbereiteten Aluminiumbleche werden in eine Aluminiumhalterung eingespannt und in den kontinuierlich gerührten Elektrolyten getaucht. Ein Kontakt zwischen der Halterung und dem Elektrolyten sollte vermieden werden.

Die Anodisierung wird unter spannungskontrollierten Bedingungen durchgeführt. Das Aluminium ist anodisch geschaltet. Aluminiumbleche werden auf der gesamten Oberfläche (siehe Abb. 76.a), und Aluminiumfolien (siehe Abb. 76.b) einseitig auf einer Fläche von ca. 8 cm² anodisiert. Als Kathode wird ein Bleiblech verwendet.

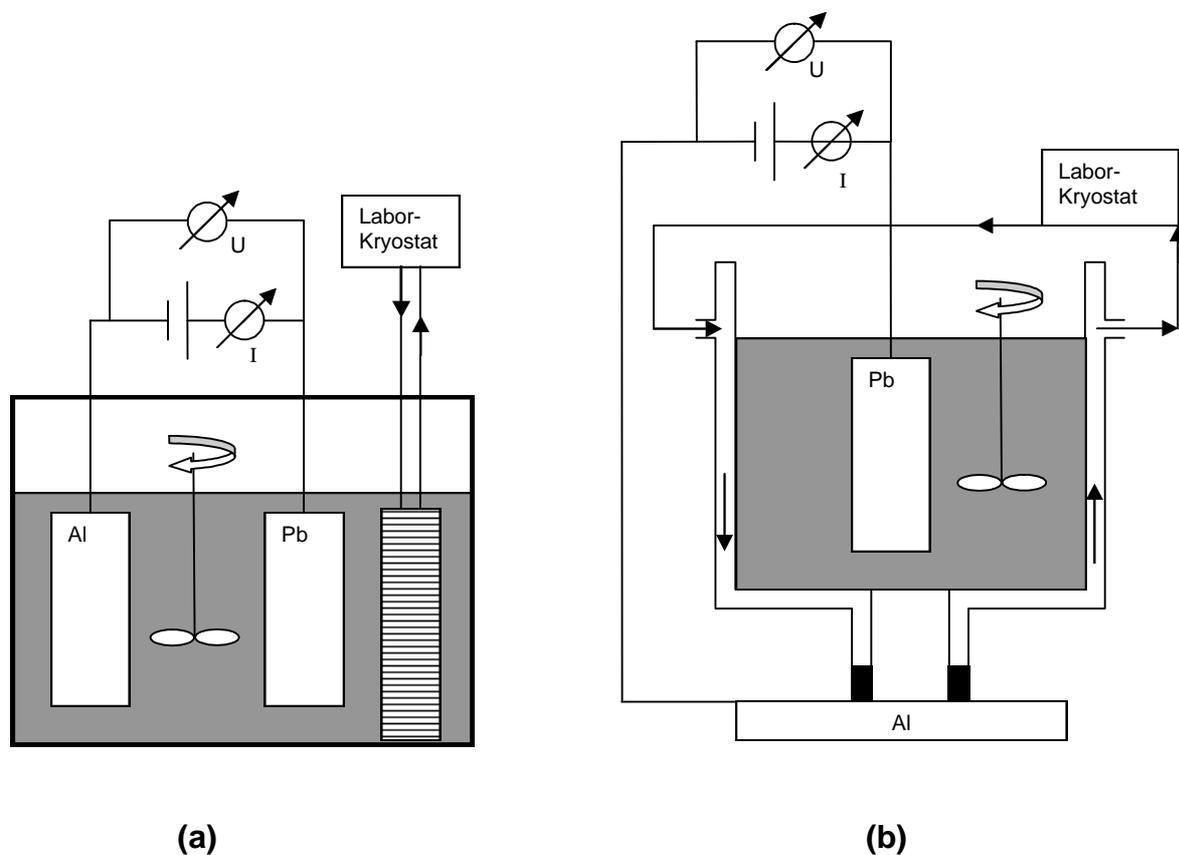


Abb. 76 Anodisieranordnungen für (a) Aluminiumbleche und (b) Aluminiumfolien.

Die jeweiligen Versuchsbedingungen sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt:

Tab. 8 Anodisierungsbedingungen.

Spannung	Elektrolyt	Konzentration	Temperatur
20 V	Schwefelsäure	10% und 10 Vol.%	0°C
40 V	Oxalsäure	1%	0°C
60 V	Oxalsäure	1% und 2%	0°C
150 V	Phosphorsäure	10%	+8°C

9.3.1.3 Membrangewinnung von Aluminiumblechen

Nach Ablauf der geforderten Reaktionszeit wird die Spannung zunächst in 5% Schritten – bezogen auf die jeweils aktuelle Ausgangsspannung – reduziert. Der nächste Spannungsreduktionsschritt erfolgt, wenn die Änderung der sich neu einstellenden Stromstärke am größten ist oder ca. 80% der vorherigen Stromstärke erreicht sind. Ab einer Spannung von 6 V wird diese konstant in 0,3 V Schritten abgesenkt.

Die Ablösung der Membran erfolgt durch Eintauchen der anodisierten Aluminiumplatte in ca. 15 proz. Schwefelsäure. Die Schwefelsäure greift die Barrierschicht an und bildet durch Reaktion mit dem darunter liegendem Aluminium Wasserstoff. Durch den entstehenden Wasserstoff wird die Membran von der Metalloberfläche abgelöst. Die Membran wird vorsichtig mit VE-Wasser und anschließend mit Aceton gespült. Die Trocknung findet im kalten Luftstrom statt.

9.3.1.4 Membrangewinnung von Aluminiumfolien

Nach der Anodisierung wird das an der Membran haftende Aluminium aufgelöst. Hierzu wird zunächst mit 20 proz. Phosphorsäure 15 Minuten lang die auf dem Aluminium befindliche Oxidschicht entfernt und anschließend das Aluminiummetall mit einer fünf proz. methanolischen Bromlösung entfernt.

9.3.2 Dekontamination der Membranen

Der Schwefelgehalt einer bei 20 V in Schwefelsäure hergestellten Aluminiumoxidmembran kann durch Reduktion mit Ammoniak vollständig entfernt werden, indem die Membran in einer Ammoniakatmosphäre auf 1000°C für eine Stunde getempert wird (siehe Abb. 77).

Der Reduktionsschritt einer in Oxalsäure hergestellten Membran erfolgt ebenfalls in Ammoniak bei 1000°C und einer Reaktionsdauer von einer Stunde. Nachfolgend wird die Membran auf 1000°C im Luftstrom eine Stunde erhitzt. Der Kohlenstoffgehalt kann von fast einem Prozent auf 0,04% reduziert werden.

9.3.3 Partielle Umsetzung der Membran zu Aluminiumnitrid

Die unter 9.3.2 dekontaminierte Aluminiumoxidmembran wird im Ammoniakstrom von Raumtemperatur auf 1150°C erhitzt. Die Temperzeit beträgt eine Stunde.
Elementaranalyse: Exp.: N: 11,1%, Ber. für AlN: N: 34,2%.

9.3.4 Bestimmung des Deformationsgrades

Von der ungetemperten Membran werden möglichst rechteckige Stücke abgetrennt. Die Ausdehnung eines jeden Membranstücks wird sowohl von Kante zu Kante, als auch diagonal von Ecke zu Ecke vermessen. Nach dem Tempern wird mittels einer Schieblehre die Ausdehnung der Membran gemäß Abb. 16 vermessen. Dieser Wert wird in Abhängigkeit des „Aufrollens“ der Membran entweder ins Verhältnis mit der diagonalen oder der Ausdehnung zwischen den Kanten der ungetemperten Membran ins Verhältnis gesetzt.

9.3.5 Thermolyse-Anordnung

Die Thermolyse-Anordnung (siehe Abb. 77) erlaubt das Einführen von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Precursoren unter Schutzgas in den Reaktionsraum. In der Mitte des Ofens ist ein 1 m langes Quarzrohr angeordnet. Die Gasauslaßseite ist mit einem Hahn (H1) versehen. Durch Verschließen des Hahns kann ein schwacher Überdruck aufgebaut werden, der das Einführen von Proben unter Schutzgas erleichtert. Hinter dem Hahn (H1) befindet sich ein mit Parafinöl gefüllter Blasenähler. Die Reaktionsatmosphäre ist an die Unterdruckleitung des Laborabluftsystems angeschlossen.

Auf der Gegenseite schließt sich ein etwa 30 cm langes Glasrohr an das Quarzrohr an. In der Mitte dieses Glasrohrs befindet sich eine Gaszuleitung. In den Experimenten kann über den angebrachten Dreiwegehahn (H2) Stickstoff oder Ammoniak in den Reaktionsraum eingebracht werden.

Das Gaseinleitungsrohr wird während der Reaktion an der vom Ofen abgewandten Seite mit einer Schliffkappe, bzw. nach dem Einführen einer empfindlichen Probe durch das zum Transport verwendete Schlenkgefäß verschlossen.

Während des Einführens von empfindlichen Precursoren wird zunächst Hahn 3 (H3), und dann das Schlenkgefäß geöffnet. Anschließend wird der Gasableitungshahn (H1) des Ofens gesperrt und die Schliffkappe auf der gegenüberliegenden Seite entfernt. Das Schlenkgefäß wird im Schutzgasgegenstrom an das Ofenrohr angeschlossen und sogleich der Gasableitungshahn (H1) wieder geöffnet. Mittels einer ca. 1,5 m langen Kupferstange, an deren Ende ein Hacken sitzt, werden die Proben mit dem Gasstrom in den Reaktionsraum gezogen.

Ist für eine Reaktion ein Luftstrom erforderlich, so wird die Schliffkappe bzw. das Schlenkgefäß entfernt. Der Unterdruck des Abluftsystems sorgt für einen schwachen, kontinuierlichen Luftstrom.

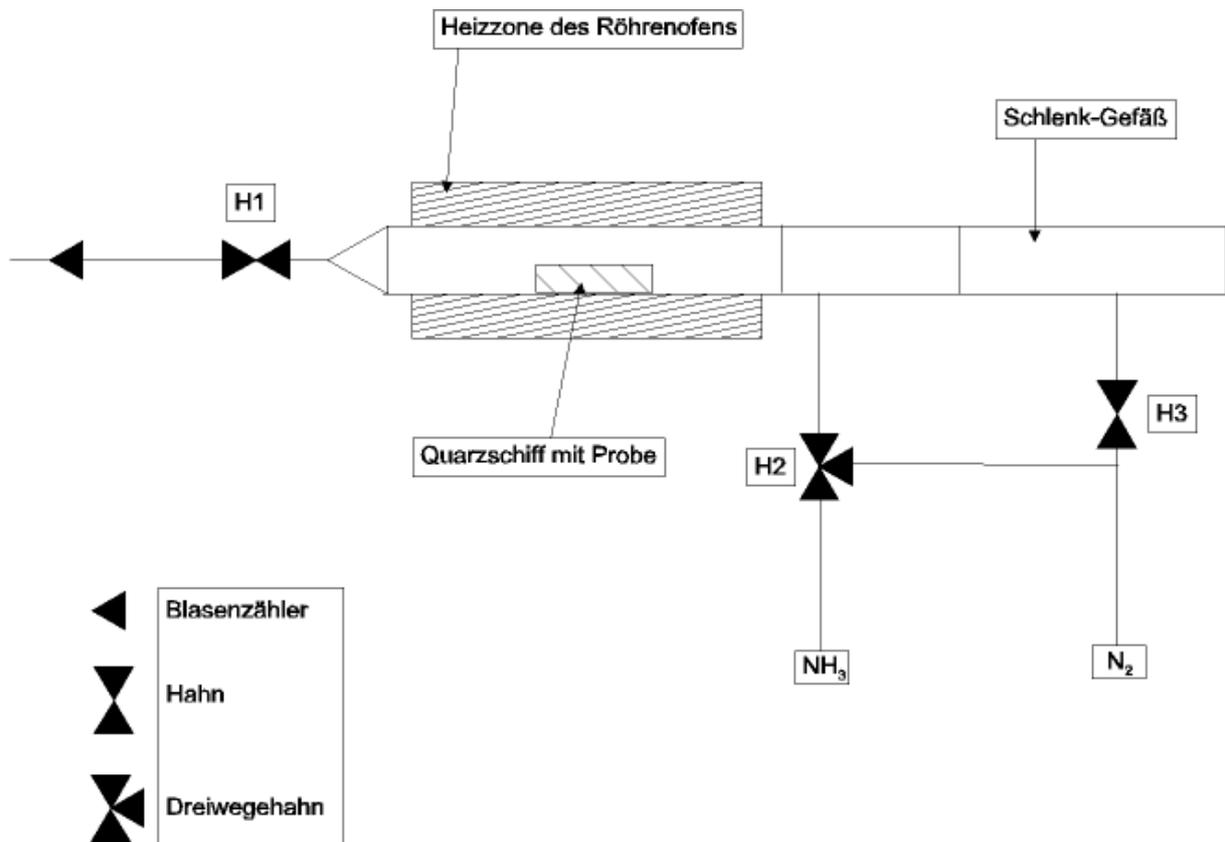


Abb. 77 Schematische Darstellung des verwendeten Röhrenofens für die Thermolysen.

9.3.6 Versuche zur Erzeugung von Galliumarsenid in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran

Verwendet wurden für diese Versuchsserie 180 µm dicke 20 V Membranen. Zur Entfernung von Wasser wurden die dekontaminierten Membranstücke unter Schutzgas abgefüllt und aufbewahrt. Die Galliumarsenid-Precursorlösung bestand aus einer äquimolaren Mischung von Cp*Ga(i-pr)₂ und Cp*As(H)(tert.-butyl). Zur Imprägnierung wurden einzelne Stücke der Membran mit dem flüssigen Precursorgemisch überschichtet und die Befüllung durch

Ultraschall unterstützt. Diese Membranen wurden dann unter Schutzgas (N_2) in das Quarzrohr des vorgeheizten Ofens (siehe Abb. 77) gebracht. Dabei wurde die Temperzeit bei den Temperaturen 400, 450, 500, und 550°C auf jeweils 4 und 10 Minuten festgelegt. Zudem wurde bei den Temperaturen 500 und 550 °C eine Temperzeit von 15 Minuten untersucht.

Photolumineszenzuntersuchungen gaben keinen Hinweis auf Photolumineszenz.

Durch den Kontakt der Aluminiumoxidmembranen mit der Precursorlösung änderte sich innerhalb von ca. 20 Minuten die Farbe von farblos nach gelb/orange. Das von der Precursorlösung aufgenommene 1H -NMR-Spektrum bestätigt, daß der Farbwechsel mit einer Zersetzung des Precursors im Zusammenhang steht. Die NMR-Signale der Galliumkomponente waren nicht zu beobachten, während die der Arsenidkomponente auf eine partielle Zersetzung hinwiesen.

Die Derivatisierung der Membran erfolgte durch Reaktion der ungetemperten Aluminiumoxidmembran mit Trimethoxymethylsilan. Hierzu wurde die ungetemperte 20V-Membran in 50 ml einer 1 proz. Methyltrimethoxysilan Lösung getaucht. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan verwendet. Das Tempern der derivatisierten Membranen auf über 300°C führte zu schwarzen, nicht transparenten Membranen.

9.3.7 Darstellung des Precursors Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid

Alle Synthesestufen werden unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) und mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt.

9.3.7.1 Darstellung von Triethylgallium nach einer Patentvorschrift der Siemens-Schuckert-Werke^[17]

Die Reaktionsapparatur besteht aus einem 100 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem Rückschlagventil nach Stutz, Rückflußkühler und einem 50 ml Tropftrichter. 26 ml (21,76 g, 191 mmol) Triethylaluminium werden in dem Reaktionskolben vorgelegt und der Tropftrichter mit einer Lösung, bestehend aus 8,9 g (50,5 mmol) Gallium(III)chlorid in 25 ml warmen Hexan, gefüllt. Im Zeitraum von einer Stunde wird die Galliumchloridlösung zum 70°C warmen Triethylaluminium getropft und nach Zugabe der gesamten Galliumchloridlösung eine weitere Stunde bei 70°C gerührt.

Die Isolierung des Produktes erfolgt durch fraktionierende Destillation. Das Lösungsmittel Hexan geht bei einer Temperatur von 35 °C und einem Druck von 220 Torr über, während die

Produktfraktion bei einem Druck von 18 Torr und einer Temperatur von 43,5 °C isoliert werden kann. Ausbeute : 5,15 g (33 mmol, 65% bezogen auf Galliumchlorid).

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, C_6D_6) 0,52 (q, $-\text{CH}_2-$), 1,24 (t, CH_3)

9.3.7.2 Darstellung von Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid

In einem Zweihalskolben werden 4,85 g (30,9 mmol) Triethylgallium vorgelegt und tropfenweise eine Lösung, bestehend aus 4,48 g (32,4 mmol) Diphenylamin gelöst in 30 ml Toluol, zugetropft. Die Reaktionstemperatur wird für 3 Tage auf 100°C und abschließend für eine Stunde auf 130°C eingestellt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen.

Zur Reinigung wird das Produkt aus einer 1 : 2-Mischung Toluol / Hexan umkristallisiert, abgefrittet und zweimal mit je 15 ml des Toluol / Hexan-Gemisches gewaschen.

Elementaranalyse: Exp.: N:4,7%, C: 65,3%, H: 6,1%, Ber.: N: 4,7%, C: 64,9%, H: 6,8%.

9.3.7.3 Vorversuche zur Ermittlung der Precursorersetzungstemperatur

Hierzu wurden unter Schutzgas (N_2) ca. 20 mg Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid in ein Quarzschiffchen gegeben und in das Quarzrohr des vorgeheizten Ofens geschleust. Nachfolgend wurde die Zusammensetzung der Thermolyseprodukte nach einer Stunde durch Elementaranalysen bestimmt. Die Temperaturen betragen 350, 400, 500, 600°C

9.3.8 Versuche zur Erzeugung von Galliumnitrid in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid.

Die trockenen, dekontaminierten und bei 20 V in Schwefelsäure hergestellten Membranen wurden in einem Schlenkgefäß vorgelegt und bei jeder Imprägnierung jeweils 2 ml frischer Precursorlösung hinzu gefügt. Die Precurlösung bestand aus einer 34 proz. Diethyl-N,N-diphenyl-galliumamid-Toluol-Lösung. Kurzes anlegen eines Vakuums unterstützte den Befüllungsvorgang. Nach der Entnahme des Membranstücks wurde vorsichtig oberflächlich anhaftende Precursorlösung an der Glaswand abgestrichen und das Membranstück unter Schutzgas (N_2) auf ein Quarzschiffchen gebracht. Das Quarzschiffchen befand sich in einem Schlenkgefäß. Durch das Anlegen eines Vakuums für 15 Minuten wurde das Lösungsmittel entfernt und die Probe unter Schutzgas in das Quarzrohr des vorgeheizten Ofens eingebracht.

Zunächst wurde in Stickstoff bei 400, 600 und 800°C für eine Stunde thermolysiert, anschließend wurde jeweils eine Probe einer der verschiedenen Thermolysetemperaturen bei 600, 800 bzw. 1000°C in Ammoniak für 12 Stunden nachgetempert.

9.3.9 Darstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Galliumtriazid-trimethylamin

Dieser Versuch muß unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen, da sonst explosives HN_3 gebildet wird. Der Precursor ist thermolabil und schlagempfindlich.

Eine 40 V-Membran wird zur Löschung der Eigenlumineszenz und Verringerung der Kohlenstoffbelastung zunächst dem unter 9.3.2 beschriebenen Dekontaminationsprozeß unterzogen. Für die Bereitstellung trockener Membranen werden die bereits dekontaminierten Membranen abermals auf 1000°C unter Schutzgas erhitzt und nach dem Abkühlen unter Schutzgas aufbewahrt.

Mehrere Membranstücke mit einem Gesamtgewicht von 500 mg werden mit 500 mg des Precursors Triazidgallium-trimethylamin versetzt. Zu dieser Mischung werden 30 ml abs. Toluol gegeben. Das Durchmischen erfolgt vorsichtig mit einem kleinen Rührfisch. Nach einer zwölfstündigen Imprägnierung werden die Membranstücke abgefrittet und auf der Oberfläche befindlicher Precursor mit Toluol abgespült. Das Toluol wird im Vakuum anschließend entfernt.

Die Membranen werden dann im Ofen in einem schwachen Ammoniakstrom bis zu einer Temperatur von 300°C erhitzt. In statischer Ammoniak-Atmosphäre wird dann für 10 Stunden auf 500°C erhitzt. Das Abkühlen erfolgt durch das Ausschalten der Ofenheizung. Durch die Verwendung von Ammoniak kann sich evtl. bildendes HN_3 zum ungefährlicherem Ammoniumsalz umsetzen.

9.3.10 Darstellung von Galliumnitrid-Nanopartikeln in einer nanoporösen Aluminiumoxidmembran unter Verwendung von Galliumnitrat

Zur Erzeugung von Galliumoxid in den Poren der nanoporösen, dekontaminierten 20 V-Membran wird diese mit einer 50 proz. $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung imprägniert und das Befüllen durch Ultraschall unterstützt. Die Probe wird entnommen und die Oberfläche mit Zellstoff poliert. Hierdurch wird der Precursor von der Oberfläche entfernt. Anschließendes

Tempern für eine Stunde bei 1000°C sichert die Umwandlung des Galliumnitrats in Galliumoxid. Nachfolgend kann die Befüllung mit Galliumnitrat-Lösung wiederholt werden. Nach abschließender Galliumoxidanreicherung wird das Komposit, ausgehend von Raumtemperatur in hoch reinem, trockenen Ammoniak, auf eine Temperatur von 1000°C für eine Stunde, bzw. 1150°C für 10 Minuten aufgeheizt. Das Auskühlen erfolgt durch Öffnen der Ofenverkleidung (durchschnittliche Auskühlung ca. 2000°C/h).

Marcus Geerkens
Kurfürstenstraße 123
42369 Wuppertal

Lebenslauf

16. November 1970	Geboren als zweites Kind der Eheleute Margarete und Artur Geerkens in Wuppertal-Elberfeld
August 1977 - Juni 1981 August 1981 - Juni 1987 Juni 1987 - Mai 1990	Grundschule in Wuppertal Gesamtschule in Wuppertal Gymnasiale Oberstufe der Gesamtschule Wuppertal
Mai 1990	Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
September 1990	Immatrikulation im Fachbereich Chemie der Universität Wuppertal
September 1991	Wechsel an die Universität-GHS Essen.
November 1993	Diplom-Chemiker - Vorprüfung
August 1997 November 1997 - Juli 1998	Diplom-Chemiker - Hauptprüfung Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid mit dem Titel: <i>„Photolumineszenzverhalten Galliumnitrid-haltiger, nanoporöser Aluminiumoxidmembranen“</i>
Oktober 1998 bis Juli 2002	Anfertigung der Promotionsarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid mit dem Titel: <i>„Erzeugung und Charakterisierung von III/V-Halbleiter-Nanopartikeln in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen“</i>

Veröffentlichung

G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann,
T. Sawitowski,
Chemical Society Reviews
„Current and future applications of nanoclusters“ **1999**, 28, 179

10 Literaturverzeichnis

- [1] S. Peschel, G. Schmid, *Angewandte Chemie*, **1995**, 107, 1569
- [2] T. Hanaoka, A. Heimann, M. Kröll, H.P. Kormann, T. Sawitowski, G. schmid, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, *Applied Organometallic Chemistry*, **1998**, 12, 367
- [3] R.E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, **1993**
- [4] J.H. Adair, T. Li, T. Kido, K. Haavey, J. Moon, J. Mecholsky, A. Morrone, D.R. Talham, M.H. Ludwig, L. Wang, , *Materials Science and Engineering R*, **1998**, 23, 139
- [5] G. Schmid, *Chemical Reviews*, **1992**, 92, 1709
- [6] G. Nimitz, P. Marquardt, H. Gleiter, *Journal of Crystal Growth*, **1988**, 86, 66
- [7] E. Corcoran, *Spektrum der Wissenschaft*, **1991**, Januar, 76
- [8] G. Moore, *Technology Review*, **2001**, 104, 64
- [9] A. Hartmann, *Wachstum von Halbleiter-Nanostrukturen auf strukturierten Substraten*, Berichte des Forschungszentrums Jülich, 3429
- [10] G. E. Moore, *Electronics*, **1965**, 38
- [11] J. W. Orton, C. Foxon, *Reports on Progress in Physics* **1998**, 61, 1
- [12] G.Fasol, *Science*, **1996**, 272, 1751
- [13] Y. Yang, V. J. Leppert, S.H: Risbud, B. Twamley, P.P. Power, H. W. Lee, *Applied Physics Letters*, **1999**, 74, 2262
- [14] S. Strite, H. Morkoç, *Journal of Vacuum Science and Technology. B*, **1992**, B10(4), 1237
- [15] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Heidelberg, 1. Auflage, **1997**
- [16] H. C. Yang, P.F. Kuo, T.Y. Lin, Y. F. Chen, K.H.Chen, L.C. Chen, Jen-Inn Chyi, *Applied Physics Letters*, **2000**, 76, 3712
- [17] J. J. Pankove, *Materials Science and Engeneering B*,**1999**,62 , 305
- [18] J. M. Gérard, M. O. Cabrol, B. Sermage, *Applied Physics Letters*, **1996**, 68, 3123
- [19] Y. Narukawa, Y. Kawakame, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, S. Nakamura, *Applied Physics Letters*, **1997**, 70, 981

-
- [20] A.K.Murali, V.J. Leppert, S.H. Risbud, *Materials Science, Engineering B*, **2000**, 76, 206
- [21] A.D. Yoffe, *Advances in Physics*, **1993**, 2, 173
- [22] H.I. Smith, H.G. Craighead, *Physics Today*, **1990**, Feb., 22
- [23] S. Tanaka, S. Iwai, Y. Aoyagi, *Applied Physics Letters*, **1996**, 69, 4096
- [24] S. Tanaka, H. Hiiirayama, Y. Aoyagi, Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, *Applied Physics Letters*, **1997**, 71, 1299
- [25] F. Starrost, E.E.Krasovskii, W. Schattke, J. Jockel, U.Siman, R. Adelung, L. Kipp, *Physical Review B*, **2000**, 61, 15698
- [26] U. Simon, V. Gasparian, *Physica Status Solidi B*, **2000**, 218, 151
- [27] G.S. Cheng, L.D. Zahng, X.G. Zhu, S.H. Chen, Y. Li, Y. Zhu, G.T. Fei, *NanoStructrutured Materials*, **1999**, 11, 421
- [28] G.C. Ruben, R.W. Pekala, T.M.Tillotson, L.W. Hrubesh, *Journal of Materials Science*, **1992**, 27, 4241
- [29] Murali, Valerie, Leppert, Risbud, *Materials Science and Engineering B*, **2000**, 76, 206
- [30] H.Winkler, A. Birkner, V. Hagen, I. Wolf, R. Schmechel, H. v. Seggern, R. Fischer, *Advanced Materials*, **1999**, 17, 1444
- [31] T. Sawitowski, Diplomarbeit Universität GH-Essen, **1996**
- [32] A. Heilmann, F. Altmann, D. Katzer, F. Müller, Th. Sawitowski, G. Schmid, *Applied Surface Science*, **1999**, 144-145, 682
- [33] G.S. Cheng, L.D. Zhang, S.H.Chen, Y. Li, L. Li, X.G. Zhu, Y. Zhu, G.T. Fei, Y.Q. Mao, *Journal of Materials Research*, **2000**, 15(2), 347
- [34] C.-C. Chen, C.-C. Yeh, *Advanced Materials*, **2000**, 1012(10), 738
- [35] J. Siejka, C. Ortega, *Solid State Science and Technologie*, 124, 883
- [36] Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin, 91.-100. Auflage, **1985**
- [37] F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *Journal of the Electrochemical Society*, **1953**, 100, 411
- [38] G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chemical Society Reviews*, **1999**, 28, 179

-
- [39] Thomas, Sawitowski, *Neue Nanokomposite, Goldcluster, Goldkolloide, und Silizium in Aluminiumoxidmembranen - Struktur und Eigenschaften*, Dissertation, Universität Essen, **1999**
- [40] S. Bandyopadhyay, A. E. Miller, H.C. Chang, G. Banerjee, V. Yuzhakov, D-F. Yue, R.E. Ricker, S. Jones, J.A. Eastman, E. Baugher, M. Chandrasekhar, *Nanotechnology*, **1996**, 7, 360
- [41] A. Heilmann, P. Jutzi, A. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, *Advanced Materials*, **1998**, 10, 398
- [42] V.P. Parkhutik, V. I. Shershulsky, *Journal of Physics D: Applied Physics*. **1992**, 25, 1258
- [43] J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Chemical Reviews*, **1969**, 69, 365
- [44] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, *Journal of the Electrochemical Society*. **1998**, 145, 3735
- [45] D. D. Macdonald, *Journal of the Electrochemical Society*, **1993**, 140, L27
- [46] J.P. Sullivan, G.C. Wood, *Proceedings of the Royal Society of London*, **1970**, 317, 511
- [47] Y.Li, E.R. Halloand, P.R. Willshaw, *Journal of Vacuum Science and Technologie B*, **2000**, 18(2), 994
- [48] R.C. Furneaux, W.R. Rigby, A.P. Davidson, *Nature*, **1998**, 337, 147
- [49] G.E. Thompson, G.C. Wood, *Treatise of Materials Science and Technology*, **1983**, 23, 205
- [50] A.P. Li, F. Müller, A. Bierner, K. Nielsch, U. Gösele, *Journal of Applied Physics*, **1998**, 84, 6023
- [51] M. M. Lohrengel, *Materials Science and Engineering*, **1993**, 6, 252
- [52] V. P. Parkhutik, V. I. Sherhulskii, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **1986**, 19 , 623
- [53] G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson, J.S. Goode, *Nature*, **1978**, 272, 435
- [54] O. Jessensky, F. Müller, U.Gösele, *Applied Physics Letters*, **1998**, 72, 1173
- [55] I. Masuda, M. Watanabe, K. Yasui, D. Tryk, T. Rao, A. Fujishima, *Advanced Materials*, **2000**, 12, 444
- [56] M. Nakao, S. Oku, T. Tamamura, K. Yasui, H., Masuda, *Jpn, J. Appl. Phys.* **1999**, 38, 1052

-
- [57] S.G. Yang, H. Zhu, G. Ni, D. L. Yu, S. L. Tang, Y. W. Du, *J. Phys. D: Applied Physics*, **2000**, *33*, 2388
- [58] R.B. Mason, *Journal of the Electrochemical Society*, **1955**, *102* 671
- [59] H.K. Wickramasinghe, *Scientific American*, **1989**, *10*, 74,
- [60] D. Sarid, V. Elings, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **1991**, *B9*, 431
- [61] P.K. Hansma, V.B: Elings, O. Marti, C. E. Bracker, *Science*, **1988**, *242*, 209
- [62] A. L. Weisenhorn, P. K. Hansma, T. R. Albrecht, C.F. Quate, *Applied Phsics Letters*, **1989**, *54*, 2651
- [63] Daniel, Rugar, P. Hansma, *Physics Today*, **1990**, *10*, 23
- [64] S.T. Kim, H. Amano, I.Akasaki, *Applied Physics Letters*, **1995**, *67*, 267
- [65] N. Koide, H. Kato, M. Sassa, S. Yamasaki, K. Manabe, M. Hashimoto, H. Amano, K. Hiramatsu, I. Akasaki, *Journal of Crystal Growth*, **1991**, *115*, 639
- [66] Y. Li, G. H. Li, G. W. Meng, L. D. Zhang, F. Phillipp, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2001**, *13* 2691
- [67] W. Chen, H. Tang, C. Shi, J. Deng, J. Shi, Y. Zhou, S. Xia, Y. Wang, S. Yin, *Applied Physics Letters*, **1995**, *67*, 317
- [68] Y. Du, W. L. Cai, C. M. Mo, J. Chen, L. D. Zhang, X. G. Zhu, *Applied Physics Letters*, **1999**, *74*, 2951
- [69] L. T. Canahm, A. Loni, P. D. J. Calcott, A. J. Simons, C. Reeves, M. R. Houlton, L. P.Newey, K. J. Nash, T. I. Cox, *Thin Solid Films*, **1996**, *276*, 112
- [70] S.S. Liu, D. A. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society, Solid-State Science and Technology*, **1989**, *125*,1161
- [71] Moore, Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 4. Auflage, **1986**
- [72] H. Masuda, F. Hasegwa, S. Ono, *Journal of the Electrochemical Society*. **1997**, *144*, L127
- [73] J.G.A. Dubois, J.W. Gerritsen, G. Schmid, H. van Kempen, *Journal of Vacuum Science and Technology*, **1991**, *2*, 814
- [74] E. P. Barrett, L. g. Joyner, P. P. Halenda, *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, *73*, 373
- [75] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **1938**, *60*, 309

-
- [76] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 3. Auflage, **1978**
- [77] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, 1. Auflage, 1990
- [78] W. W. Lukens, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, J. Feng, G. D. Stucky, *Langmuir*, **1999**, *15*, 5403
- [79] G. E. Thompson, G. C. Wood, *Nature*, **1981**, *290*, 230
- [80] J. R. Agger, M. W. Anderson, M. E. Pemble, O. Terasaki, Y. Nozoe, *Journal of Physical Chemistry. B*, **1998**, *102*, 3345.
- [81] Katalog der Firma Goodfellow, **1999**
- [82] S. Elliot, *The Physics and Chemistry of Solids*, John Wiley & Sons, Chichester, 1. Auflage, **1998**
- [83] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 2. Auflage, **1990**
- [84] O. Madelung, *Semiconductors - Basic Data*, Springer, Berlin, 2. Auflage, **1996**
- [85] Al. L. Élfros, A. L. Élfros, *Soviet Physics and Semiconductors*, **1982**, *16(7)*, 772, (englische Übersetzung)
- [86] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *Soviet Physics and Semiconductors*, 1982, *16(7)*, 775, (englische Übersetzung)
- [87] G.D. Chen, M. Smith, J. Y. Lin, H.X. Jiang, S.-H. Wei, M. A. Khan, C.J. Sun, *Applied Physics Letters*, **1996**, *68*, 2784
- [88] S. N. Mohammad, H. Morkoç, *Progress in Quantum Electronics*, **1996**, *20*, 361
- [89] M.R. Ranade, F. Tessier, A. Navrotsky, V.J. Leppert, S. H. Risbud, F. J. DiSalvo, C. M. Balkas, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, *104*, 4060
- [90] H. S. Park, S. D. Waezsada, A. H. Cowley, H.W. Roesky, *Chemistry of Materials*, **1998**, *10(8)*, 2251
- [91] E. Borsella, S. D. Toé, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, A. Saber, G. C. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, A. Quaranta, F. D'Acapito, *Materials Science and Engineering B*, **2001**, *82*, 148
- [92] J. F. Janik, R. L. Wells, J. L. Coffer, J. V. St. John, W. T. Pennington, G. L. Schimek, *Chemistry of Materials*, **1998**, *10*, 1613.
- [93] C.-C. Chen, C.-C. Yeh, C.-H. Chen, M.-Y. Yu, H.-L. Liu, J.-J. Wu, K.-H. Chen, L.-C. Chen, J.-Y. Peng, Y.-F. Chen. *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, *123*, 2791

-
- [94] J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel, *Galliumnitride and Related Semiconductors*, INSPEC, London, **1999**
- [95] M. Chatterjee, T. Iwasaki, Y. Onodera, T. Nagase, H. Hayashi, and T. Ebina, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12(6), 1654
- [96] T. Vosegaard, I. P. Byriel, L. Binet, D. Massiot, H. J. Jakobsen, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120, 8184
- [97] D. Massiot, T. Vosegaard, N. Magneron, D. Trumeau, V. Montouillout, P. Berthet, T. Loiseau, B. Bujoli, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, **1999**, 15, 159
- [98] Horst Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1992**
- [99] G. Engelhart, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage, **1987**
- [100] G. Engelhart, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, New York, 1. Auflage, **1987**
- [101] R. Juza, H. Hahn, *Zeitung für Anorganische Chemie*, **1938**, 239, 282
- [102] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 3. Auflage, **1987**
- [103] M. T. Weller, *Anorganische Materialien*, VCH, Weinheim, **1996**
- [104] Gmelin, *Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, GaN, Springer-Verlag, Berlin, 8. Aufl. **1996**,
- [105] K.-L. Ho, K. F. Jensen, *Journal of Crystal Growth*, **1997**, 107, 376
- [106] S. S. Liu, D. A. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, **1978**, 125, 1161
- [107] R. A. Fischer, A. Miehr, E. Herdtweck, M. R. Mettner, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, S. WEinkauf, C. R. Pulham, S. Parsons, *Chemistry- A European Journal* **1996**, 2(11), 1353
- [108] F. A. Ponce, D. P. Bour, P. J. Wright, *Applied Physics Letters*, **1996**, 68, 57
- [109] T. Suski, P. Perlin, M Leszczynski, H. Teisseyre, I. Grzegory, J. Jun, M. Boækowski, S. Porowski, K Pakula, A. Waysmo³ek, J. M. Baranowski, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1997**, 468. 15
- [110] C. M Balka^o, R. F. Davis, *Journal of the Ceramic Society*, **1996**, 79, 2309

-
- [111] T. J. Goodwin, V. J. Leppert, C. A. Smith, S. H. Risbud, M. Niemeyer, P. P. Power, H. W. H Lee, L. W. Hrubesh, *Applied Physics Letter*, **1996**, *69*, 3230
- [112] H. P. Korrman, *Gasphasenkatalyse an Metallnanopartikeln beladenen Aluminiumoxidmembranen*, Dissertation, Universität Essen, **2001**
- [113] A. Manz, A. Birkner, M. Kolbe, R. Fischer, *Advanced Materials*, **2000**, *12*, 569
- [114] J. F. Janik, R. L. Wells, *Chemistry of Materials*. **1996**, *8*, 2708
- [115] Y. Qian, *Advanced Materials*, **1999**, *11*, 1101
- [116] M. Niemeyer, T. J. Goodwin, S. H. Risbud, P. P. Power, *Chemistry Materials*, **1996**, *8*, 2745
- [117] Chemical Abstract, No. 6867, **1964**
- [118] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Oganometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 3. Auflage, **1993**
- [119] G. Widmann, R. Riesen, *Thermoanalyse, Anwendungen, Begriffe, Methoden*, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 3. Auflage, **1990**
- [120] J. Kouvetakis, J. McMurrin, D. B. Beach, D. J. Smith, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1995**, *395*, 79
- [121] A. Miehr, Oliver Ambacher, W. Rieger, T. Metzger, E. Born, R. A. Fischer, *Chemical Vapor Deposition*, **1996**, *2*, 51
- [122] A. C. Frank, R. A. Fischer, *Advanced Materials*, **1998**, *10*, 961
- [123] H. Sussek, F. Stowasser, H. Pritzkow, R. A. Fischer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, *3*, 455
- [124] R. C. Schoonmaker, C. E. Burton, *Inorganic Synthesis*, **1963**, *7*, 16
- [125] V.I. Ulyanov, *Physica Status Solidi A*, **1976**, *34*, K195
- [126] Y. Yang, C. Tran, V. Leppert, S. H. Risbud, *Advanced Materials*, **2000**, *43*, 240
- [127] D. V. Reynolds, D. C. look, W. Ö. Aktass, A. Botchkarec, A. Salvador, H. Morkoç, D. N. Talwar, *Journal of Applied Physics*, **1996**, *80*, 594
- [128] J. F. Schentzina, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1995**, *395*, 123
- [129] F. Semendy, N. Bambha, J. G. Kim, H. Liu, R. M. Park, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1995**, *395*, 547
- [130] T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science*, **1995**, *270*, 1791

- [131] W. S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science*, **1997**, 277, 1287
- [132] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science*, **1998**, 279, 5348
- [133] A. C. Frank, F. Stowasser, C. R. Miskys, O. Ambacher, M. Giersig, R. A. Fischer, *Physica Status Solidi A*, **1998**, 165, 239
- [134] Internetseite des EPFL: <http://cimesg1.epfl.ch/CIOLS/crystal1.pl>
- [135] D.B. Williams, C. B. Carter, *Transition Elektron Mikroskopie*, Plenum Press, New York,
- [136] P. Ruterana, G. De Sant Jores, F. Omnes, *Materials Science & Engineering B*, **2001**, 82, 203