

## 6 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Flüssigphasensynthese von in Lösung stabilisierten III-V Halbleiterclustern im nm-Bereich. Die bereits beschriebenen Indiumverbindungen InP und InAs sollten in hoher Qualität und ausreichenden Mengen für Untersuchungen ihrer elektronischen Struktur zugänglich gemacht werden. Dazu sollten Weichröntgenemissions- und -absorptionsmessungen und Einzelteilchenspektroskopie mittels Rastertunnelmikroskopie und Bestimmung der effektiven Massen von Elektron und Loch mittels Cyclotronresonanzspektroskopie durchgeführt werden. Zur Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute von InP sollte zuletzt ein Passivierungsverfahren durch die Beschichtung mit einem Material größerer Bandlücke entwickelt werden. Außerdem sollte die Synthese galliumhaltiger Verbindungen, die in der Vergangenheit nicht in ausreichender Qualität über eine Flüssigphasenreaktion hergestellt werden konnten, untersucht werden.

**Indiumverbindungen:** Es ist gelungen die Synthese von InP und InAs sowie deren größenselective Trennung reproduzierbar und mit guter Qualität der Cluster zu etablieren. UV/VIS-Aufnahmen während der Synthese zeigen dabei, daß die Injektion der Reaktanden in eine heiße Vorlage zu einer engeren Größenverteilung führt als das Aufheizen der Reaktionsmischung von Raumtemperatur. InP-Cluster lassen sich ohne Nebenprodukte und größere Verluste durch das Ausfällen von Clustern während der Synthese, herstellen. Im Verlauf der InAs-Synthese bildet sich dagegen eine erhebliche Menge Niederschlag, was auf eine schlechtere Stabilisation des InAs in TOP gegenüber InP hinweist. Die gelösten Cluster beider Substanzen lassen sich jedoch hervoragend größenselectiv trennen, wobei die Größenverteilung so verkleinert werden kann, daß die Cluster spontan zwei- und dreidimensionale, wohlgeordnete Domänen ausbilden.

Die Quantenausbeute von InP konnte durch die Passivierung mit ZnS um das 70-fache gesteigert werden. Bisher konnten Hinweise auf eine Beschichtung

vor allem durch XPS-Messungen gesammelt werden. Weitere Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung stehen jedoch noch aus.

Im Verlauf der Arbeit ist es gelungen, eine Apparatur zum Vermessen von Absorptions-Spektren an einzelnen InAs Clustern mittels Rastertunnelmikroskopie unter Argon aufzubauen und erste Versuchsmessungen im Tapping Mode durchzuführen, wobei Flächen, bestehend aus einzelnen InAs-Clustern, von ca. 100 nm und 8 nm Höhe abgebildet werden konnten. Die Proben wurden dazu auf Graphit (Highly Organised Pyrolytic Graphite, HOPG) präpariert. Zusätzlich wurde versucht die Proben in Mulden in der Graphitoberfläche so zu fixieren, daß eine Abbildung durch Rastertunnelmikroskopie möglich wird. Dazu wurde ein Verfahren zur Präparation der Mulden entwickelt. Die erfolgreiche Fixierung der Cluster und die damit verbundene Einteilchenspektroskopie steht noch aus.

XPS-Messungen zur Elementaranalyse der Cluster konnten erfolgreich durchgeführt werden. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich die Methode zur örtlich aufgelösten Elementaranalyse eignet.

Bei der Untersuchung der Zustandsdichte mittels Weichröntgenemission und -absorption ergaben sich vor allem für die Absorptionsmessungen widersprüchliche Werte. So konnte das in der optischen Spektroskopie gezeigte Verhalten der Bandlücke nicht nachvollzogen werden. Weitere Untersuchungen stehen noch aus.

**Gallium- und Aluminiumverbindungen:** Es konnte gezeigt werden, daß das Konzept der Dehalosilylierungsreaktion, das bei der Synthese indiumhaltiger Cluster zum Einsatz kommt, nicht auf gallium- und aluminiumhaltige Verbindungen übertragbar ist. Durch Anwendung von Galliumalkylen ist es im Verlauf der Arbeit gelungen eine Flüssigphasensynthese von GaP, GaAs und GaSb zu entwickeln. Speziell bei der Darstellung kleiner GaAs-Cluster konnte ein Verfahren entwickelt werden, das makrokristallines GaAs mit Domänengrößen von ca. 25 nm bei Temperaturen  $\leq 260$  °C produziert. Die Entwicklung eines Verfahrens zur Wachstumskontrolle der Galliumverbindungen während der Synthese und zur

nachfolgenden Stabilisation von Clustern in Lösung steht noch aus.

Die Übertragung dieses Konzeptes zur Herstellung von Galliumverbindungen auf die Synthese von Aluminiumverbindungen verlief erfolglos. So wie beim Übergang von Indium- zu Galliumverbindungen scheinen die Aluminiumverbindungen ein gänzlich eigenes Herstellungsverfahren zu benötigen.

**Ausblick:** Mit der Möglichkeit galliumhaltige III-V Halbleiter via Flüssigphasenreaktion zu synthetisieren, ist die Voraussetzung geschaffen worden, in naher Zukunft das Wachstum dieser Cluster zu kontrollieren und die Stabilisation in Lösung zu erreichen. Damit würde auch diese Substanzklasse gröbenselektiver Trennung, spektroskopischen Untersuchungen der elektronischen Struktur und einer Vielzahl denkbarer Applikationen zugänglich gemacht. Durch die Herstellung nm-großer, gröbenselektiv getrennter InP- und InAs-Cluster im Milligramm- bis Gramm-Maßstab ist es möglich geworden, Untersuchungen auch mit großen Probenmengen durchzuführen sowie größere, Cluster enthaltende, technische Bauteile zu bauen. Erste Anzeichen für die spontane Neigung gröbenselektiv getrennter Cluster sich zu zwei- und dreidimensionalen Schichten zusammenzulagern eröffnen zusätzlich die Möglichkeit größere Überstrukturen aufzubauen, um deren spezielle Eigenschaften zu untersuchen.

Besonders interessant ist das mit ZnS passivierte InP, das eine Quantenausbeute von ca. 23% zeigt. Hier sind verschiedene Anwendungen in der LED-Technik in greifbare Nähe gerückt. Weitere Beschichtungsmaterialien wie ZnSe und ZnTe, sind zur Beschichtung von InAs denkbar und könnten auch eine weitere Steigerung der Quantenausbeute von InP bewirken. Die Erforschung der Oberflächenstrukturen sowie die der elektronischen Struktur der III-V-Cluster bleibt wichtigste Aufgabe zum Verständnis der Lumineszenzeigenschaften und der Verbesserung derselben. Röntgenfluoreszenzspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie bilden dafür wirksame Methoden.

Zum Verständnis der Wachstumsprozesse, vor allem der Gallium- und Alumi-

niumverbindungen, wird es erforderlich sein, sich intensiv mit den Reaktionsmechanismen und der dazugehörigen Kinetik der Clusterbildung auseinanderzusetzen, um ein einheitliches Bild über das Syntheseverhalten der III-V Halbleitercluster im Nanometerbereich zu erhalten.

## 7 Summary

Main goal of this dissertation is the establishment of a liquid phase synthesis of III-V semiconductor nanoparticles to gain high quality particles in reasonable amounts for the measurement of their electronic structures.

**InP and InAs nanoparticles:** UV/VIS-spectra of size selected InP and InAs nanoparticles, high resolution transmission microscopy images (TEM) as well as X-ray diffraction (XRD) patterns show the possibility to synthesise high quality InP and InAs nanoclusters with a narrow size distribution. The injection of the reactive compounds into the hot solvent supports the formation of particles with a small size distribution. Though the yield of stabilised InP-nanoparticles is nearly quantitative after synthesis, the formation of InAs seems to be more delicate and results, besides stabilised clusters in solution, in a high amount of precipitate right after synthesis, which can not be redissolved. Both species can be size selectively precipitated to yield samples of very small size distribution. TEM-images even show the spontaneous formation of two and three dimensional structures of samples received in such a way. Projects for Soft X-ray emission and -absorption measurements as well as single particle spectroscopy by scanning tunnelling microscopy are described and first results are shown. This will give access to information about the electronic structure of Indium containing compounds in the nanometer regime. Also a principal method for building devices for cyclotron resonance spectroscopy measurements of the effective mass of electron and hole in a InAs nanocluster is shown but no data could be gained so far.

The quantum yield of InP-clusters is shown to be increased by a factor of nearly 70 through passivation with ZnS. The enhancement of the quantum yield is thereby increasing during three weeks after synthesis. This ageing process is not clearly understood yet and needs further investigation. Evidence for a real core shell system is also weak but first hints by X-ray photoelectron spectroscopy

(XPS) and TEM-images are shown.

XPS-measurements show the elementary composition of the clusters. By using a cyclotron as source of X-rays it is possible to distinguish the composition of the particle surface from that near to the core of the particle by changing the excitation energy. Time dependent changes of the surface like partially oxidation can be detected this way.

**Gallium and Aluminium containing III-V nanoparticles:** The concept of the dehalosilylation reaction used for the synthesis of Indium containing III-V compounds is shown to be not transferable to the synthesis of Gallium and Aluminium containing compounds. However a liquid phase synthesis at temperatures near 260 °C of GaAs and GaP is shown. This method produces macroscopic GaAs crystallites of a few  $\mu\text{m}$  with crystalline domains of about 25 nm and macroscopic GaP. Further investigation is needed to control the size of the particles during synthesis and to stabilise them in solution.

AlAs or AlP can not be produced using the same method as for Gallium containing compounds.

**Conclusion:** With the possibility to produce GaP and GaAs by a liquid phase reaction, a fundametal step has been made towards the synthesis of nanometer sized GaAs and GaP clusters stabilised in solution. The latter would allow a size fractionation via size selective precipitation and thus spectroscopic investigation and technical applications. The synthesis of size selected InP and InAs clusters in the nanometer size regime on a milligram to gram scale gives access to analytical methods in need of a rather large amounts of sample. Additionally this gives access to the design of technical devices leading to an application. The tendency of both, InP and InAs, to spontaneously form two and three dimensional structures are interesting and open the door for the investigation of cluster interaction in a superlattice.

The passivation of InP with ZnS leading to a quantum yield of nearly 23% is of special interest. Building LED's and other technical applications for III-V compounds are thinkable in the near future. Other materials like ZnSe and ZnTe are possible candidates for the passivation of both, InP and InAs, which has to be investigated.

Most important aim for the future however, is the investigation of surface-structures, stabilisation mechanisms in solution and the electronic structure of the particles in order to understand the luminescence properties of III-V nanometer clusters.