

Abstract

The fundamental structure – property relationship of semiconductor quantum dots has been investigated. For deposited germanium nanocrystals strong quantum confinement effects have been determined with synchrotron radiation based x-ray absorption and photoemission techniques. The nanocrystals are condensed out of the gas phase with a narrow size distribution and subsequently deposited *in situ* onto various substrates. The particles are crystalline in the cubic phase with a structurally disordered surface shell and the resulting film morphology depends strongly on the substrate material and condition. The disordered surface region has an impact on the overall electronic structure of the particles. In a size-dependent study, the conduction and valence band edge of germanium nanocrystals have been measured for the first time and compared to the bulk crystal. The band edges move to higher energies as the particle size is decreased, consistent with quantum confinement theory. To obtain a more accurate analysis of confinement effects in the empty states, a novel analysis method utilizing an effective particle size for the x-ray absorption experiment, which allows a deconvolution of absorption edge broadening effects, has been introduced. Comparison of the present study to earlier studies on silicon reveals that germanium exhibits stronger quantum confinement effects than silicon. Below a critical particle size of 2.3 ± 0.7 nm, the band gap of germanium becomes larger than that of silicon – even if it is the opposite for bulk materials. This result agrees phenomenologically with effective mass and tight binding theories but contradicts the findings of recent pseudopotential calculations. The discrepancy between theory and experiments is attributed to the differences in the theoretical models and experimental systems. The experimentally observed structural disorder of the particle surface has to be included in the theoretical models.

Zusammenfassung

Die Größenabhängigkeit der elektronischen Struktur von Halbleiter Quantenpunkten wird mit spektroskopischen Methoden untersucht. Für deponierte Germanium Nanokristalle werden mittels Röntgenabsorption und Photoemission starke Quantum Confinement Effekte nachgewiesen. Die Nanokristalle werden *in situ* mit einer schmalen Größenverteilung aus der Gasphase kondensiert und anschließend auf verschiedene Substrate deponiert. Die Partikel kristallisieren im Kern in der Diamantstruktur und sind an der Oberfläche nicht geordnet. Die Morphologie der entstehenden Nanokristallfilme hängt stark von den verwendeten Substratmaterialien sowie deren Beschaffenheit ab. Die ungeordnete Partikeloberfläche übt Einfluß auf die elektronische Struktur des gesamten Nanokristalls aus. In einer Studie über die Größenabhängigkeit der elektronischen Struktur werden die Leitungs- und Valenzbandkanten von Germanium Nanokristallen erstmalig untersucht und mit Germanium Festkörperkristallen verglichen. Für abnehmende Partikelgrößen schieben die Bandkanten zu höheren Energien, in Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Quantum Confinement Theorie. Für eine genauere Bestimmung der Quantum Confinement Effekte im Leitungsband wird ein Modell entwickelt, welches eine effektive Partikelgröße für die Röntgenabsorptionsexperimente einführt, wodurch Verbreiterungseffekte in den Absorptionskanten durch die Partikelgrößenverteilung entfaltet werden können. Der Vergleich von den Ergebnissen der vorgestellten Studie über Germanium zu früheren Studien über Silizium ergibt, daß Germanium stärkere Quantum Confinement Eigenschaften besitzt als Silizium. Unterhalb einer kritischen Nanokristallgröße von 2.3 ± 0.7 nm wird die Bandlücke von Germanium größer als die von Silizium – was den umgekehrten Fall der Festkörperkristalle darstellt. Dieses Resultat entspricht qualitativ theoretischen Vorhersagen der effektiven Massen Näherung sowie Rechnungen mit der Tight-Binding Methode, widerspricht allerdings Vorhersagen von neueren Pseudopotenzial Rechnungen. Die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment wird auf Unterschiede zwischen den zugrundeliegenden theoretischen Annahmen und der tatsächlichen Struktur der Nanokristalle zurück geführt. Die experimentell beobachtete Unordnung der Partikeloberfläche muß in die theoretischen Modelle integriert werden.