



(10) **DE 10 2006 060 366 B4** 2012.08.16

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 060 366.4**
(22) Anmeldetag: **16.12.2006**
(43) Offenlegungstag: **19.06.2008**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **16.08.2012**

(51) Int Cl.: **H01L 21/20** (2006.01)
H01L 21/02 (2012.01)
H01L 21/04 (2012.01)
C23C 14/00 (2012.01)
C23C 26/00 (2012.01)
B82B 3/00 (2012.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und
Energie GmbH, 14109, Berlin, DE**

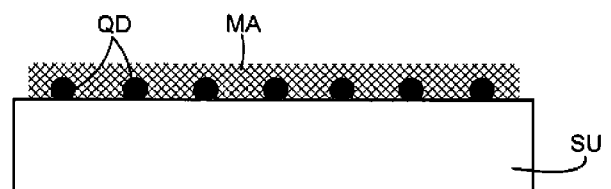
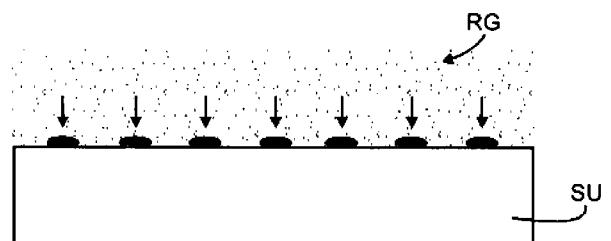
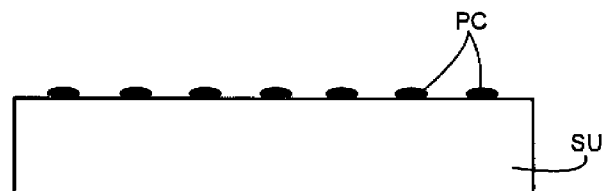
(72) Erfinder:
**Marrón, David Fuertes, Dr., 10557, Berlin, DE;
Lehmann, Sebastian, Dipl.-Min., 14482, Potsdam,
DE; Sadewasser, Sascha, Dr., 10439, Berlin, DE;
Lux-Steiner, Martha Christina, Prof. Dr., 14163,
Berlin, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	694 11 945	T2
US	2003 / 0 129 311	A1
US	2004 / 0 168 626	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von von einer Matrix abgedeckten Quantenpunkten**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von von einer Matrix (MA) abgedeckten Quantenpunkten (QD) auf einem Substrat (SU) mit einem Aufbringen von Quantenpunkten (QD) aus einem Precursor (PC) aus zumindest einem ersten Metall oder einer Metall-Verbindung auf das Substrat (SU), wobei der Precursor (PC) entweder flüssigphasig ausgebildet und in einem verdampfbaren Lösungsmittel gelöst ist, das in Tröpfchenform auf dem Substrat (SU) versprüht und vor, während oder nach der Einleitung der chemischen Reaktion zwischen dem Precursor (PC) und dem Reagens (RG) verdampft wird, oder festphasig ausgebildet ist und in hoch- bis nanostrukturierter Form auf das Substrat (SU) aufgebracht wird, und einem anschließenden Inkontaktbringen der aufgetragenen Quantenpunkte (QD) und des von den Quantenpunkten (QD) unbedeckten Substrats (SU) mit einem gasphasigen Reagens (RG) aus zumindest einem zweiten Metall und/oder einem Chalkogen, wobei die Matrix (MA) eine Zusammensetzung ausschließlich aus den Elementen des Reagens (RG) aufweist und wobei eine chemische Reaktion zwischen dem Precursor (PC) und dem...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von von einer Matrix abgedeckten Quantenpunkten auf einem Substrat.

[0002] Bei Objekten mit Abmessungen von nur einigen Nanometern, sogenannte Quanten- oder Nanopunkte oder -inseln, ist die Bewegungsfreiheit der Elektronen in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt („nulldimensionales System“). Die lineare Dimension in allen drei Richtungen beträgt damit weniger als die de Broglie-Wellenlänge der Ladungsträger. Derartige Quantenpunkte weisen eine stark modifizierte elektronische Struktur vom entsprechenden Volumenmaterial auf, insbesondere ist die Dichte von Zuständen mehr wie jene für Moleküle. Quantenpunkte weisen ein diskretes Energiespektrum auf und zeigen in mancher Hinsicht ein den Atomen ähnliches Verhalten, was auf die Quantennatur der elektronischen Struktur zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Atomen kann jedoch auf die Größe und die elektronische Struktur Einfluss genommen werden. Wegen der geringen elektrischen Kapazität der Quantenpunkte erfordert das Hinzufügen eines weiteren Elektrons („Einzel-Elektron-Tunnel“) zu den bereits im Quantenpunkt vorhandenen Elektronen einen bestimmten Energieaufwand im Bereich von einigen 10 meV bis einigen 100 meV („Coulomb-Blockade“). Dieser Effekt führt zu einer steuerbaren Quantisierung des Stromflusses über den Quantenpunkt. Größe und Form der Quantenpunkte hängen vom Herstellungsverfahren und den verwendeten Elementen ab. Quantenpunkte finden derzeit in der Hauptsache Anwendung in der Nanooptik und der Nanoelektronik, beispielsweise bei Photodetektoren und Halbleiterlasern, aber auch bei Solarzellen. Insbesondere die Erzeugung von binären, ternären oder multinären verbindungshalbleitenden Quantenstrukturen in einer halbleitenden Matrix gewinnt zunehmend an Bedeutung bei der Herstellung von effizienten Solarzellen.

Stand der Technik

[0003] Das meistgenutzte Verfahren zur Herstellung von Quantenpunkten ist das epitaxiale Stranski-Krastanov-Wachstumsverfahren, welches auf einer Verspannung des Kristallgitters des wachsenden Halbleiters auf dem bewachsenen Substratmaterial beruht. Diese Gitterverspannung führt dazu, dass die wachsende Schicht nicht gleichmäßig aufwächst, sondern sich kleine, nanometergroße Inseln bilden, welche die Quantenpunkte darstellen. Diese Methode erlaubt eine gewisse Kontrolle der Quantenpunktgröße und -dichte, während eine Kontrolle der Anordnung und der Positionen nur sehr bedingt möglich ist. Andere Herstellungsverfahren für Quantenpunkte nutzen die Methodik der Rastersondenmikroskopie. Diese Methoden erlauben eine sehr gute Kontrolle der Größe und Position der Quantenpunkte, allerdings sind es sequenzielle Verfahren, bei denen jeder Quantenpunkt individuell hergestellt werden muss. Damit sind solche Verfahren für Bauelemente mit einer großen Anzahl an Quantenpunkten nur bedingt geeignet.

[0004] Die in-situ-Erzeugung von Quantenpunkten in einer Matrix ist beispielsweise aus der US 2004/0092125 A1 bekannt. Hierbei wird auf eine dünne Metallschicht auf einem Substrat ein dielektrischer Precursor aufgebracht und stufenweise aufgeheizt, wodurch sich die Metallschicht und der Precursor stufenweise aufeinander schichten, sodass Quantenpunkte aus dem Precursor in der Metallschicht entstehen. Aus der US 6.242.326 B1 ist ein Herstellungsverfahren von Quantenpunkten bekannt, bei dem aus Ga-Tropfen entstandene GaAs-Quantendots mit einer Puffer- und einer Barrierschicht als Passivierungsschicht überzogen werden. Ein ähnliches Verfahren ist aus der KR 1020010054538 A bekannt. In der JP 2006080293 A wird ein Verfahren zur selbstorganisierten Anordnung von InAs-Quantenpunkten auf einer GaAs-Schicht offenbart, wobei die Quantenpunkte in eine GaAs-Matrix eingebettet sind. Weiterhin ist es aus der US 5.229.320 bekannt, Quantenpunkte durch eine poröse GaAs-Membran hindurch auf einem AlGaAs-Substrat abzuscheiden und nachfolgend eine Matrix aus AlGaAs zur Einbettung aufwachsen zu lassen. Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers mit dispergierten Nanopartikel ist aus der DE 601 08 913 T2 bekannt, wobei zunächst ein Polymer-Precursor abgeschieden wird, anschließend-darauf Nanopartikel als Quantenpunkte verteilt werden und diese durch Vernetzung des Polymers durch Erwärmung in die Matrix eingebettet werden.

[0005] In der DE 694 11 945 T2 wird ein Verfahren offenbart, bei dem zunächst ein lösbarer Precursor aus einem Metall- oder einer Metallverbindung in einem verdampfbaren Lösungsmittel gelöst wird. Der gelöste Precursor wird dann in fein verteilten Tröpfchen von nm-Abmessungen auf ein Substrat ausgesprüht. Bei diesem bekannten Verfahren sind somit Struktur und Verteilung der Quantenpunkte nicht mehr von Material und Substrat abhängig. Die relativ starken Verfahrenseinschränkungen des epitaxialen Wachstums treten nicht auf. Anschließend wird der nanostrukturiert aufgebrachte Precursor mit einem chalkogenhaltigen Reagens in Kontakt gebracht, sodass bei Raumtemperatur eine chemische Reaktion zu Quantenpunkten mit einer gewünschten Materialzusammensetzung aus Precursor und Reagens erfolgt. Das Verdampfen des Lösungsmittels kann vor, während oder nach der chemischen Reaktion erfolgen. In das Lösungsmittel wird zusätzlich ein

Polymer gegeben. Dieses dient in erster Linie der Ummantelung des gelösten Precursors im Lösungsmittel und verhindert eine Agglomeration der Nanopartikel während der Sprühabscheidung. Außerdem scheidet sich das Polymer auf dem Substrat ab und bildet dort eine Matrix, in die die Quantenpunkte eingebettet sind. Eine derartige Polymermatrix aus einem transparenten Kunststoff weist für optische Zwecke einen bestimmten Brechungsindex auf und kann mit weiteren Polymerschichten anderer Brechungsindices geschichtet werden. Einer chemischen Reaktion unterliegt das Polymer nicht, es tritt nicht in Wechselwirkung mit dem Reagens. Andere Materialien als ein Polymer können bei dem bekannten Verfahren zur Bildung der Matrix nicht verwendet werden, da die Matrixbildung dort lediglich ein Sekundäreffekt ist und als einfacher Niederschlag auf dem Substrat gebildet wird. Hauptsächlich dient das eingesetzte Polymer der Agglomerationsverhinderung der gelösten Precursorpartikel und muss dementsprechende Materialien und Eigenschaften aufweisen.

[0006] Aus der US 2003/0129311 A1 ist ein ähnliches Verfahren bekannt, bei dem jedoch zunächst ein poröses Polymer-Templat gebildet wird. Die Poren des Polymers werden anschließend mit einer Precursor-Lösung gefüllt, aus der dann die Quantenpunkte entstehen.

[0007] Aus der US 2004/0168626 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Quantenpunkten bekannt, bei dem die Quantenpunkte auf einem kristallinen Substrat durch vorangehendes Aufbringen einer Schicht aus einem Vernetzungsmittel selbstorganisiert hetero-epitaktisch aufgewachsen und anschließend mit einer Matrixschicht überdeckt werden. Da eine Matrixschicht als Pufferschicht auch auf dem Substrat unterhalb der Quantenpunkte aufgebracht ist, sind die Quantenpunkte abschließend vollständig von der Matrix umhüllt. Die durch das epitaktische Wachstum entstandenen Gitterverspannungen zwischen den Quantenpunkten und dem Substrat werden abschließend durch eine Erwärmung ausgeglichen, bei der die Temperatur aber unterhalb der kritischen Temperatur für atomare Umordnungen bleibt, sodass vornehmlich keine chemische Reaktion, sondern hauptsächlich Diffusionsprozesse auftreten. Die US 2004/0168626 A1 offenbart aber auch allgemein Verfahren zur Herstellung von Quantenpunkten in einer Matrix, bei dem zunächst ein System aus Quantenpunkten auf einem Substrat abgeschieden wird und dieses anschließend in eine Matrix eingebettet wird. Durch eine folgende Wärmebehandlung bilden sich Quantenpunkte, die zusätzlich die Komponenten der Matrix enthalten. Beispielsweise erfolgt zunächst eine Abscheidung von ZnSe-Quantenpunkten auf einem Substrat und dann die Abscheidung einer CdSe-Matrix. Durch thermische Behandlung entstehen schließlich CdZnSe-Quantenpunkte (Beispiel 4), Die Abscheidung der Quantenpunkte auf dem Substrat erfolgt aus der Gasphase.

Aufgabenstellung

[0008] Ausgehend von dem zuvor genannten Stand der Technik ist die Aufgabe für die Erfindung darin zu sehen, ein Verfahren zur Erzeugung von von einer Matrix abgedeckten Quantenpunkten zur Verfügung zu stellen, mit dem gezielt beliebige, jedoch polymerfreie Matrizen ohne erschwerende Verfahrenseinschränkungen herstellbar sind. Die Wahl der Matrixzusammensetzung soll unabhängig von den Quantenpunkteigenschaften erfolgen können, die Materialzusammensetzung der Quantenpunkte aber mitbestimmen, sodass sich eine konkordierende Zusammensetzung zwischen Quantenpunkten und Matrix ergibt. Die Erzeugung der Quantenpunkte soll weiterhin unabhängig von den starken Verfahrenseinschränkungen des epitaxialen Wachstums bleiben. Dabei soll das Verfahren einfach, preiswert und robust sein und Alternativen zur Abscheidung des Precursors aus der Gasphase aufzeigen.

[0009] Die Lösung für diese Aufgabe ist dem Verfahrensanspruch 1 zu entnehmen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung werden in den Unteransprüchen aufgezeigt und im Folgenden im Zusammenhang mit der Erfindung näher erläutert.

[0010] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von von einer Matrix abgedeckten Quantenpunkten auf einem Substrat zur Verfügung, bei dem zunächst Quantenpunkte aus einem Precursor (Vorstufe) aus zumindest einem ersten Metall oder einer Metall-Verbindung auf das Substrat aufgebracht werden. Das hoch- oder nanostrukturierte Aufbringen legt dabei die Geometrie und Dichte der Quantenpunkte fest. Dadurch und durch die Precursorwahl werden die elektronischen Eigenschaften der Quantenpunkte unabhängig vom Substrat festgelegt, wodurch eine Vielzahl verschiedener Substrate verwendet werden kann, beispielsweise einfaches Glas, metallbeschichtetes Glas, einkristalline Wafer, polykristalline Schichten, Folien. Eine Kopplung beispielsweise an vorgespannte Gitterzustände in einem kristallinen Substrat entfällt. Die Verwendung eines Precursors bei der Erfindung hebt die Verknüpfung von letztendlicher Strukturgröße und der Selbstanordnung der Quantenpunkte während des Verfahrens auf. Verschiedene Methoden zum Aufbringen der Quantenpunkte sind an sich bekannt und werden weiter unten genannt.

[0011] Nach dem Aufbringen der Quantenpunkte werden diese und der von diesen nicht bedeckte Bereich des Substrats anschließend mit einem gasphasigen Reagens in Kontakt gebracht. Das Reagens besteht dabei aus zumindest einem zweiten Metall und/oder einem Chalkogen und enthält alle Elemente der zu bildenden Matrix, wobei die Matrix eine Zusammensetzung ausschließlich aus den Elementen des Reagens aufweist. Die chemische Reaktion zwischen dem Precursor und dem Reagens wird durch eine zum Inkontaktbringen gleichzeitige oder nachfolgende Temperaturerhöhung (Tempersschritt) herbeigeführt. Der Kontakt zwischen dem Reagens und den aufgebracht Quantenpunkten führt zu einer chemischen Reaktion des Precursors zur gewünschten endgültigen Materialzusammensetzung der Quantenpunkte. Dort, wo das Reagens das unbedeckte Substrat berührt, entsteht eine Matrix aus den Elementen im Reagens mit einem entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis. Auch oberhalb der umgewandelten Quantenpunkte lagert sich die Matrix ab, so dass die Quantenpunkte nach Durchführung der Reaktion mit dem Reagens von der in-situ-gebildeten Matrix vollständig abgedeckt sind.

[0012] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können somit Quantenpunkte ausgehend von elementaren Metallen oder Metall-Verbindungen als Precursor durch eine Gasphasenreaktion mit multinären bzw. elementaren Chalkogenen hergestellt werden. Gleichzeitig, also in-situ in ein und demselben Verfahrensschritt dient der Gasphasenreaktionsschritt bei dem Verfahren nach der Erfindung zum Wachstum der Matrix in bevorzugter Form aus einem binären, ternären oder multinären Verbindungshalbleiter, von der die Quantenpunkte, ebenfalls in der Ausbildung eines Verbindungshalbleiters (mit einer oder mehreren Metallkomponenten gegenüber der Matrix mehr), abgedeckt sind. Dabei kann der Gasphasenreaktionsschritt zum einen so erfolgen, dass der Precursor direkt zum Endprodukt reagiert wird, beispielsweise durch erhöhte Verfahrenstemperatur, oder zum anderen aber auch so, dass diese Reaktion in einem anschließenden, separaten Tempersschritt erfolgt. Die Dimensionen der Precursorstruktur, die verwendeten Precursorelemente sowie die verwendeten Elemente der Gasphasenreaktion bestimmen dabei die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften des Endproduktes. Verschiedene Methoden sind für die Herstellung des Precursors sowie für die Gasphasenreaktion verfügbar.

[0013] Zur Abscheidung der metallischen Precursor in der Form von Inseln gewünschter Abmessungen steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, welche dann mittels des nachfolgenden gasphasenbasierten Verfahrensschrittes in bevorzugt halbleitende Strukturen überführt werden, wie zum Beispiel Verdampfung, Sputtern, lithografische Prozesse, Focussed Ion Beam, Methoden basierend auf der Rastersondenmikroskopie, elektrochemische Abscheideverfahren sowie die nasschemischen Verfahren ILGAR und SILAR.

[0014] Aus der DE 69411 945 T2 ist ein Verfahren zur Aufbringung eines gelösten Precursors bekannt, das auch bei der Erfindung eingesetzt werden kann, allerdings unter der Voraussetzung, dass der eingesetzte Precursor auch lösbar ist. Das Verfahren ist erfindungsgemäß gekennzeichnet durch einen flüssigphasigen Precursor, der in einem verdampfbar Lösungsmittel gelöst ist. Das Gemisch Precursor/Lösungsmittel wird dann mittels spezieller Düsen und ggfs. unter Anlegen eines elektrischen Feldes in Tröpfchenform auf dem Substrat versprüht, wobei darauf zu achten ist, dass keine Agglomeration des Precursors auftritt. Eine Beigabe von Polymeren als Trennmittel ist bei der Erfindung nicht möglich, da diese dann in störender Weise auch in die Matrix eingebaut werden würden. Das Lösungsmittel kann vor, während oder nach der Einleitung der chemischen Reaktion zwischen dem Precursor und dem Reagens verdampft werden, sodass eine nass- oder trockenchemische Reaktion zum Endprodukt der Quantenpunkte führt. Neben der gelösten Aufbringung des Precursors kann aber erfindungsgemäß auch ein festphasiger Precursor eingesetzt werden. Mit speziellen, aber durchaus einfachen Methoden wird dieser dann in hoch- bis nanostrukturierter Form auf das Substrat aufgebracht. Beispielsweise kann ein festphasiger Precursor in Form von Nanopartikeln durch einfaches Aufstreuen auf das Substrat aufgebracht werden. Gezieltes Aufbringen der Nanopartikel, beispielsweise mit Mikromanipulatoren, ist ebenfalls möglich.

[0015] Eine ähnliche Vielzahl von Prozessen steht für die Gasphasenreaktion der gewünschten Elemente im Reagens mit den metallischen Precursoren zur Verfügung. Bevorzugt werden bei dem Verfahren nach der Erfindung halbleitende Elemente verwendet. Je nach gewünschtem Endprodukt, welches in der Regel mindestens ein Metall und/oder ein Chalkogen enthält, stehen verschiedene Kombinationen von elementaren, binären, ternären oder multinären metallischen Precursoren zur Verfügung, die mit entsprechenden elementaren, binären, ternären oder multinären Chalkogeniden im Reagens zur Reaktion gebracht werden können. Entsprechend werden bevorzugt binäre, ternäre oder multinäre Verbindungshalbleiter für die Quantenstruktur und die Matrix erzeugt. Dabei werden bevorzugt Elemente aus den Gruppen I bis VI verwendet.

[0016] Während die strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften der hergestellten Quantenstrukturen, bevorzugt Verbindungshalbleiterstrukturen, zum großen Teil von den in den Precursoren und der

Gasphasenreaktion verwendeten Elementen abhängen, sind zusätzliche, für Quantenpunkte typische Eigenschaften aufgrund der reduzierten Größe im Nanometerbereich zu erwarten, welche das Endprodukt für die Anwendung besonders interessant machen. Es handelt sich dabei um Eigenschaften, welche auch für Quantenpunkte berichtet werden, die mit herkömmlichen Wachstumsmethoden hergestellt wurden.

[0017] Weiterhin kann, wenn die Anforderungen an das endgültige Bauelement dies verlangen, als zusätzlicher Verfahrensschritt in dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Herstellung von von einer Matrix abgedeckten Quantenpunkten die Abscheidung einer Diffusionsbarriere bzw. Passivierungsschicht auf die aufgetragenen Quantenpunkte vorgesehen sein, welche das laterale Ausdiffundieren der Precursor-Elemente aus den Quantenpunkten unterbindet.

[0018] Mit dem Verfahren nach der Erfindung werden also in einfacher und weder durch Strukturen noch Materialien beschränkter Weise Quantenpunkte, die von einer Matrix abgedeckt sind, hergestellt, die besonders gekennzeichnet sind durch eine konkordierende Zusammensetzung zwischen Quantenpunkten und Matrix, wobei die Quantenpunkte eine additive Zusammensetzung aus den Elementen von Precursor und Reagens und die Matrix eine Zusammensetzung ausschließlich aus den Elementen des Reagens aufweist. Dabei kann die konkordierende Zusammensetzung bevorzugt vorteilhaft auf der Basis von binären, ternären und/oder multinären Halbleiterverbindungen beruhen.

Referenzbeispiele

[0019] Ausbildungsformen des Verfahrens zur Herstellung von von einer Matrix abgedeckten Quantenpunkten auf einem Substrat und das damit herstellbare Produkt werden nachfolgend anhand von Synthesebeispielen und einer schematischen Figur zum weiteren Verständnis näher erläutert. Dabei zeigt die Figur die einzelnen Verfahrensstufen des Verfahrens.

[0020] Das Verfahren wird beispielhaft für das Wachstum von Quantenpunkten QD aus ternären oder multinären Verbindungshalbleitern der Chalkopyritfamilie $(\text{Na}, \text{Cu}, \text{Ag})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl})(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_2$ oder allgemein I-III-VI₂-Verbindungen sowie für einfache binäre Verbindungen des Typs I-VI, I₂-VI, III-VI, III₂-VI₃ usw., wie zum Beispiel CuS, Cu₂S, Ga₂Se₃, GaSe, beschrieben und kann in ähnlicher Weise auch auf III-V, II-VI und Gruppe-IV-Elemente enthaltende Verbindungen übertragen werden.

[0021] Im folgenden besteht der Precursor PC für den Fall von ternären und multinären Verbindungen aus Elementen der Gruppe I, Gruppe III oder Legierungen des Typs I-III, welche auf einem Substrat SU mit einer geeigneten Methode (siehe oben) abgeschieden werden, um dann während eines nachfolgenden Temperschlittes der Gasatmosphäre des Reagens RG ausgesetzt zu werden. Dabei enthält das Reagens RG ein oder mehrere Chalkogene und die im Precursor PC nicht vorhandenen, noch im fertiggestellten Quantenpunkt QD gewünschten Metalle. Der trockene Precursor PC wird im Ausführungsbeispiel in Form von nanometergroßen Inseln, also in hochstrukturierter Form auf das Substrat SU aufgebracht. Die letztendliche Größe der Quantenpunkte QD der binären, ternären oder multinären Verbindung kann im allgemeinen von der Größe der Precursor-Inseln abweichen und hängt vom Diffusionsprozess der verschiedenen beteiligten Elemente bei den Bedingungen während des Gasphasenreaktionsschlittes ab. Als Funktion dieser Reaktionsbedingungen kann dabei die letztendliche Struktur eine kleinere oder größere Abmessung zeigen als die ursprünglich aufgetragenen Precursor-Inseln.

Beispiel (I): Ternäre CuGaSe₂-Quantenpunkte aus elementarem Cu in einer Ga₂Se₃-Matrix.

[0022] Metallische Punkte aus Cu als Precursor PC mit lateralen und vertikalen Abmessungen im Nanometerbereich werden zuerst auf einem Substrat SU aus Glas (nicht leitfähig) oder aus mit Molybdän beschichtetem Glas (leitfähig) abgeschieden. Die Abscheidung dieses Precursors PC erfolgt mittels Verdampfen unter Verwendung einer geeigneten Maske zur Nanostrukturierung der Metallabscheidung. Sie kann aber auch durch physikalische Gasphasenabscheidung, Molekularstrahlepitaxie, chemische Transportmethoden (chemische Gasphasenabscheidung, Metall-organische Gasphasenabscheidung usw.) oder chemische oder elektrochemische Verfahren (SILAR, ILGAR, Elektrodeposition, chemische Badabscheidung usw.) erfolgen. Das Substrat SU mit den Metall-Precursoren PC wird anschließend einem Temperschlitt unterzogen, der die Reaktion mit dem gasförmigen Reagens RG erlaubt, das in diesem Falle Ga und Se enthält. In Abhängigkeit der Temperatur und anderer Verfahrensparameter, wie zum Beispiel Zeit und Druck, reagieren die gasförmigen Komponenten mit dem Cu, wobei sich die ternäre Verbindung CuGaSe₂ in Form von nanometergroßen Quantenpunkten ausbildet. Die Verfahrensparameter werden dabei so gewählt, dass sich diese ternären Quantenpunkte innerhalb einer Matrix MA einer binären Verbindung (Ga₂Se₃) ausbilden, welche sich gleichzeitig mit der Reaktion zu

den ternären Quantenpunkten abscheidet (vergleiche die Figur). Dabei scheidet sich die Matrix MA zunächst auf dem Substrat SU und dann auch auf den umgewandelten Quantenpunkten QD ab, sodass die Quantenpunkte QD letztendlich von der Matrix MA abgedeckt sind. Die Verfahrenskinetik, welche die Größe und Form der sich ergebenden nanometergroßen Strukturen bestimmt, kann über die Verfahrensparameter kontrolliert werden, welche unter anderem die Verfahrenstemperatur, die Sättigungsbedingungen in der Gasphase bei der entsprechenden Substrattemperatur und die Verfahrensdauer beinhalten.

Beispiel (II): Pentanäre $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ -Quantenpunkte
aus einer CuGa-Legierung in einer $\text{In}_2(\text{Se}, \text{S})_3$ -Matrix.

[0023] In diesem Beispiel besteht der Precursor PC aus einer metallischen Legierung aus Cu und Ga in der gewünschten Zusammensetzung, welcher mittels zuvor beschriebenen Methoden hergestellt wird und anschließend einem Tempersschritt mit In, Se und S als Reagens RG in der Gasphase unterzogen wird. Die Reaktionskinetik wird dabei so kontrolliert, wie ebenfalls zuvor beschrieben. Es bilden sich $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ Quantenpunkte QD in einer $\text{In}_2(\text{Se}, \text{S})_3$ -Matrix MA aus.

Beispiel (III): Multinäre I-III-VI₂-Quantenpunkte aus
metallischen Precursoren mit chemischem Reagens-Transport.

[0024] In diesem Beispiel besteht der Precursor PC entweder aus Inseln aus Gruppe-I oder Gruppe-III Elementen oder aus Legierungen aus Gruppe-I oder Gruppe-III Elementen oder aus Legierungen bzw. Inseln des Typs I-III, welche dann dem Tempersschritt in Gegenwart der nicht im Precursor PC enthaltenen, noch benötigten Metalle und des gewünschten Chalkogens unterzogen werden, wobei dieser mittels chemischem Gasphasentransport ausgeführt wird. Dabei werden zum Beispiel Metallhalogenide, organometallische Verbindungen und Chalkogenhalogenide verwendet, wie in einem gewöhnlichen chemischen oder metall-organischen Gasphasenprozess. Es bildet sich neben den Quantenpunkten QD gleichzeitig eine Matrix MA aus nicht im Precursor PC enthaltenen, noch benötigten Metallen und dem gewünschten Chalkogen auf dem Substrat SU aus.

[0025] Bei Halogeniden handelt es sich um binäre Verbindungen aus einem Halogenatom und einem Element oder Radikal ist, das weniger elektronegativer als das Halogen ist. Mit den salzbildenden Halogenen F, Cl, Br, I werden entsprechend Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide gebildet. In Verbindung mit Metallen oder Chalkogenen als Partner werden entsprechend Metall- oder Chalkogenhalogenide gebildet. Metallhalogenide werden insbesondere bei der Lichttechnik eingesetzt. Bei den organometallischen Verbindungen handelt es sich um Verbindungen, bei denen ein organischer Rest oder eine organische Verbindung direkt an ein Metallatom gebunden ist. Bei der Erfindung können insbesondere alle diejenigen Metallhalogenide, organometallische Verbindungen und Chalkogenhalogenide eingesetzt werden, die dem Fachmann zur Verwendung in einem gewöhnlichen chemischen oder metall-organischen Gasphasenprozess bekannt sind.

Beispiel (IV): Multinäre I-III-VI₂-Quantenpunkte mit magnetischen Eigenschaften
aus magnetischen Precursoren mit chemischem Reagens-Transport.

[0026] In diesem Beispiel besteht der Precursor PC aus Metallen wie zuvor beschrieben, wobei diesen Metallen ein gewisser Anteil von einigen Prozent oder mehr an magnetischen Elementen, z. B. Mn oder Fe, beigemischt wird. Der Tempersschritt erfolgt dann wieder wie zuvor beschrieben. An der Zusammensetzung der Matrix MA ändert sich gegenüber dem zuvor Beschriebenen nichts. Die Magnetisierung erfolgt nur im Bereich der Quantenpunkte QD.

Für die angegebenen Beispiele:

[0027]

Verfahrensparameter Precursor:

Maskenöffnungen	< 0,5 mm bis lithographische Grenze
T _{Quelle} (Cu)	> 1000°C
T _{Substrat} (Glas)	25°C
Druck	1 × 10 ⁻⁴ Pa
Depositionszeit	< 10 s

Verfahrensparameter Reagens:

für CVD-Abscheidung für Quantenpunkte CuInS_2 , CuGaS_2 , CuGaSe_2 , $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$ in III_2VI_3 -Matrix

$T_{\text{Quelle}} (\text{III}_2\text{VI}_3)$	600°C
T_{Substrat}	520°C
Druck	10000 Pa
HCl-Gasströmung (Transport)	160 ml/min
H_2 -Gasströmung (Träger)	460 ml/min
Niederschlagszeit	10 min

für MBE-Prozess für Matrix Ga_2Se_3

$T_{\text{Quelle}} (\text{Ga})$	920°C
$T_{\text{Quelle}} (\text{Se})$	200°C
T_{Substrat}	450°C
Druck	2×10^{-6} Pa
Niederschlagszeit	105 min

Allgemeine Angaben für die typischen Parameter für das Wachstum von von einer Matrix MA abgedeckten Quantenpunkten QD

[0028] Verfahrensdruck: von UHV (10^{-6} mbar und weniger) in verdampfungsbasierten Systemen (PVD, MBE), geringen Drücken (10^{-1} bis 10^2 mbar) in auf chemischem Transport basierenden Systemen, Umgebungsdruck bei Elektrodeposition und höher.

[0029] Verfahrenstemperatur: abhängig vom Typ des verwendeten metallischen Precursors. Von $\sim 300^\circ\text{C}$ für Cu-Al-Na-basierte Precursor PC und höher; von Raumtemperatur für In-Ga-basierte Precursor und höher. Obere Temperaturgrenzen werden durch den verwendeten Typ des Substrats SU gesetzt: $\sim 600^\circ\text{C}$ für Standardglas, über 1000°C für Metallfolien, unter 250 bis 300°C für Kunststoffsubstrate. Die chemische Reaktion für Elemente wie Cu, In und Se erfolgt exotherm, sodass hier die Raumtemperatur als Verfahrenstemperatur ausreichend ist.

[0030] Verfahrenszeit: abhängig von der Deposition und der Prozesstechnik. Die Deposition des Precursors PC kann innerhalb weniger Sekunden erfolgen. Der bereits gleichzeitig oder nachfolgend erfolgende Erhitzungsprozess kann – ohne Heiz-Kühl-Zyklen – zwischen ein paar Sekunden und Stunden dauern (je nach gewünschter Materialzusammensetzung der Quantenpunkte QD und Schichtstärke der Matrix MA).

[0031] Materialqualität und Elementreinheit: obwohl das vorgeschlagene Verfahren theoretisch nicht durch Einlagerungen von Unreinheiten bezüglich Konzentration und Dotierungshöhe beeinflusst wird, können die Funktionalität und elektrooptischen Eigenschaften der endgültigen Struktur es erforderlich machen, bestimmte Grenzwerte für die Reinheit der am Verfahrens beteiligten Elemente anzugeben.

Bezugszeichenliste

MA	Matrix
PC	Precursor
QD	Quantenpunkt
RG	Reagens
SU	Substrat

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von von einer Matrix (MA) abgedeckten Quantenpunkten (QD) auf einem Substrat (SU) mit einem Aufbringen von Quantenpunkten (QD) aus einem Precursor (PC) aus zumindest einem ersten Metall oder einer Metall-Verbindung auf das Substrat (SU), wobei der Precursor (PC) entweder flüssigphasig ausgebildet und in einem verdampfbaren Lösungsmittel gelöst ist, das in Tröpfchenform auf dem

Substrat (SU) versprüht und vor, während oder nach der Einleitung der chemischen Reaktion zwischen dem Precursor (PC) und dem Reagens (RG) verdampft wird, oder festphasig ausgebildet ist und in hoch- bis nanostrukturierter Form auf das Substrat (SU) aufgebracht wird, und einem anschließenden Inkontaktbringen der aufgetragenen Quantenpunkte (QD) und des von den Quantenpunkten (QD) unbedeckten Substrats (SU) mit einem gasphasigen Reagens (RG) aus zumindest einem zweiten Metall und/oder einem Chalkogen, wobei die Matrix (MA) eine Zusammensetzung ausschließlich aus den Elementen des Reagens (RG) aufweist und wobei eine chemische Reaktion zwischen dem Precursor (PC) und dem Reagens (RG) durch eine zum Inkontaktbringen gleichzeitige oder nachfolgende Temperaturerhöhung herbeigeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elementen aus den Gruppen I, II, III, IV, V und VI für den Precursor (PC) und das Reagens (RG).

3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch die Verwendung von halbleitenden Elementen für den Precursor (PC) und das Reagens (RG).

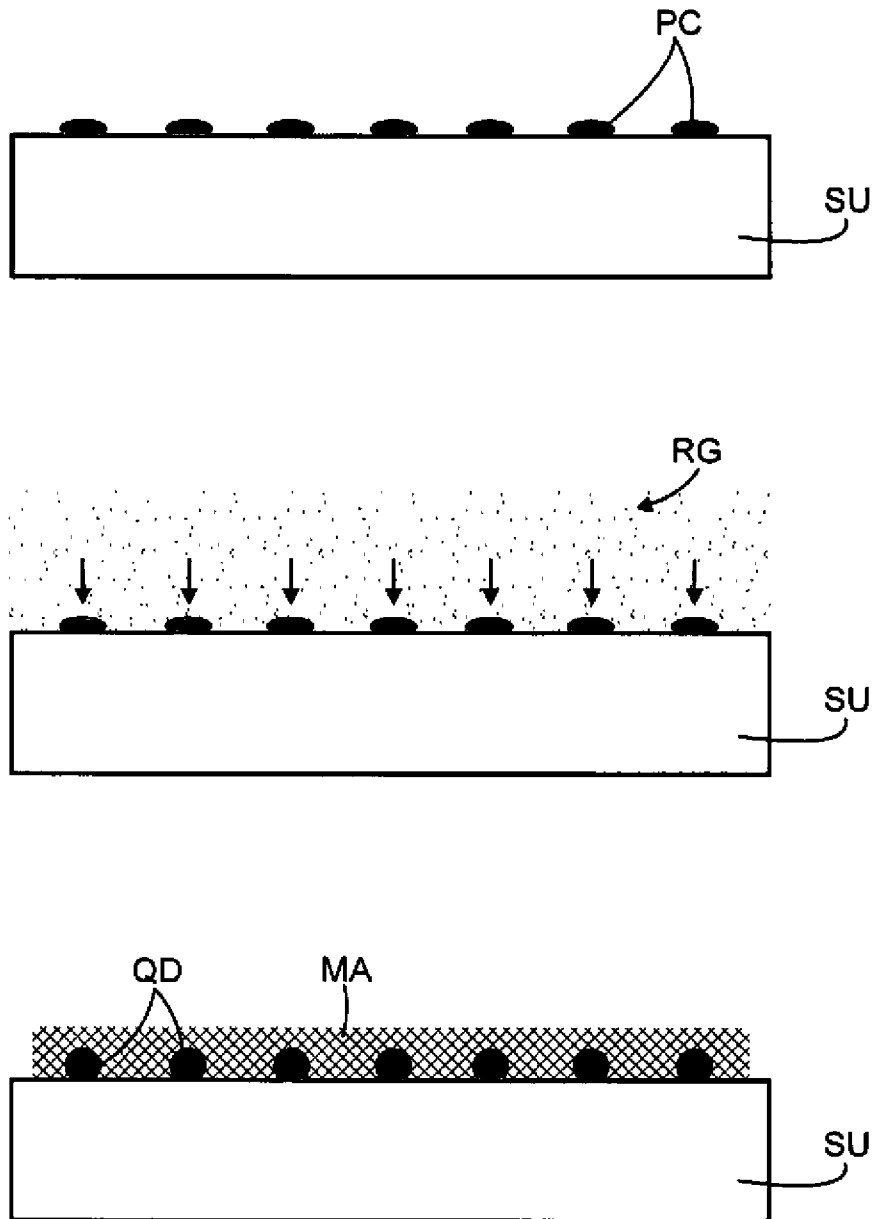
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch eine Beimischung eines magnetischen Elements in den Precursor (PC).

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Beimischung von in einem gewöhnlichen chemischen oder metall-organischen Gasphasenprozess verwendbaren Metallhalogeniden, organometallischen Verbindungen und/oder Chalkogenhalogeniden in das Reagens (RG).

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch ein Aufbringen einer Diffusionsbarriere oder einer Passivierungsschicht auf die aufgetragenen Quantenpunkte (QD).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur