

FORSCHUNGSZENTRUM
ROSSENDORF e.V.

FZR

Archiv-Ex.:

FZR-115

November 1995

Bernd Schmidt

Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern

Forschungszentrum Rossendorf e.V.

Postfach 51 01 19 · D-01314 Dresden

Bundesrepublik Deutschland

Telefon (0351) 260 2726

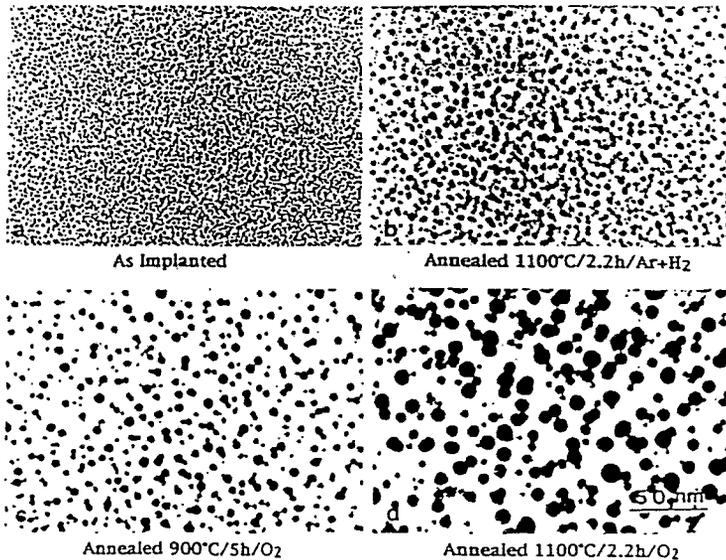
Telefax (0351) 260 3285

E-Mail b.schmidt@fz-rossendorf.de

Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern

Literaturrecherche/Studie

Au (2.75 MeV, $1.5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) in Fused Silica



Bearbeiter: Dr. Bernd Schmidt

Stand: September 1995

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Zielstellung der Studie	2
2. Stand der Forschung und Entwicklung	4
2.1. Ionenimplantation/Ionenstrahlsynthese	4
2.1.1. Metalle der 1. Nebengruppe: Cu, Ag, Au	5
2.1.2. Metallclusterformierung durch Co-Implantation	8
2.1.3. Halbleiterelemente der 4. Hauptgruppe: Si, Ge	10
2.1.4. Metallelemente der 4. Hauptgruppe: Pb, Sn	13
2.1.5. Elemente der 5. Hauptgruppe: P, Sb	14
2.1.6. Seltene Erden: Eu, Er	15
2.1.7. II-VI-Halbleiter (Sulfide, Selenide, Telluride, Oxide) und ionische Halbleiter	18
2.2. Alternative Dünnschichtverfahren	19
2.2.1. Poröses Silicium	19
2.2.2. Kathodenzerstäubung (Sputtern)	20
2.3. Meßverfahren zur Charakterisierung von Nanoclustern	21
2.3.1. Struktureigenschaften	21
2.3.2. Optische Eigenschaften	24
2.4. Anwendungsfelder	26
2.4.1. Lichtleitertechnik / Photonik	26
2.4.2. Optoelektronik	28
3. Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten	29
3.1. Weltweit	29
3.2. Deutschland	31
4. Schlußfolgerungen	33
5. Literatur	35
6. Tabellen	38
7. Abbildungen	52

1. Zielstellung der Studie

Ziel der Studie ist es, die in den letzten Jahren zu beobachtenden verstärkten Aktivitäten auf dem Gebiet der Nanotechnologie, speziell die Forschungsergebnisse hinsichtlich der Erzeugung, der Charakterisierung und der Anwendung von Nanoclustern (Nanokristallen), zusammenzufassen, um Schlußfolgerungen für die Definition möglicher Arbeitsrichtungen bzw. Forschungsaufgaben des Institutes für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrum Rossendorf ziehen zu können.

Unter Nanoclustern oder Nanokristallen versteht man ultra-kleine Kristallite, die Abmessungen im Bereich von ca. 1 nm bis einige 10 nm besitzen und Agglomerationen von entsprechend ca. 10 bis 1000 Atomen (oder Molekülen) darstellen.

Mit abnehmender Teilchengröße Nanometer-großer Cluster findet ein kontinuierlicher Übergang vom Festkörper zum Molekül statt. Das führt dazu, daß aus den Energiebändern diskrete, quantisierte Energieniveaus entstehen. Man spricht deshalb auch von "Quantenteilchen" (Q-Teilchen) oder quantisierter Materie. Folglich werden sich die elektronischen, optischen, magnetischen und chemischen Eigenschaften der Nanokristalle drastisch von denen makroskopischer Festkörper (kristalliner, polykristalliner und amorpher) unterscheiden. Die Bandlücke, in kristallinen- und polykristallinen bzw. amorphen Materialien, eine stoffspezifische Größe, wächst bei Nanokristallen mit sinkender Teilchengröße bis zu mehrere Elektronenvolt an. In Nanoclustern befinden sich etwa gleich viele Atome auf Oberflächenplätzen wie im Inneren des Teilchens. Somit bestimmt neben der Teilchengröße auch die Oberflächenbeschaffenheit zur umgebenden Matrix maßgeblich die physikalisch-chemischen Eigenschaften

Grundlagenforschungen hinsichtlich der Herstellung und Charakterisierung von Nanoclustern wurden in den letzten 10-15 Jahren verstärkt in den folgenden verschiedenen Fachrichtungen durchgeführt:

- **Anorganische Chemie, Kolloidchemie:** Synthese von Metallclustern (Ag, Au, ...) und Halbleiterclustern (Sulfide: z.B. CdS, PbS; Selenide: z.B. CdSe, PbSe; Telluride: z.B. CdTe; Jodide: z.B. HgJ und Arsenide: z.B. GaAs) [1,2].
- **Katalyse:** Metall- und Halbleitercluster im Nanometerbereich in Lösungen und in dünnen Schichten (nach Lösungsmittelentfernung) [1,3].
- **Molekularstrahl- und Plasmatechnik:** Nanocluster im Vakuum und in der Gasphase [4,5].

- **"Nanostrukturierte" Keramiken und Metalle** mit Nanometer-großen kristallinen Bereichen [6].
- **Halbleitertechnologie:** Miniaturisierung von Halbleiterstrukturen bis in den Nanometerbereich (Quantum Wells, Quantum Wires und Quantum Dots) [7].
- Nanocluster-Strukturen in **porösem Silicium** [8,9,10].
- **Dünnschichttechnologie:** Erzeugung von Nanocluster-Strukturen mittels physikalischer Abscheidungsverfahren (Sputtern [11, 12, 13] und Molekularstrahlepitaxie [14, 15]).
- **Ionenstrahltechnik:** Erzeugung von Nanocluster-Strukturen mittels Ionenimplantation (Ionenstrahlsynthese) [16, 17, 18, 19, 20].

Im Rahmen der vorliegenden Studie sind schwerpunktmäßig nur Nanocluster-Strukturen von Interesse, die mittels Ionenstrahlverfahren hergestellt werden. Kurz erwähnt werden die bekannten physikalischen Schichtabscheidungsverfahren zur Herstellung von Nanoclustern, da sich eventuell neue Möglichkeiten aus der Kombination beider Verfahren ergeben und diese Verfahren auch im IIM durchführbar sind.

Hinsichtlich der anderen Herstellungsverfahren sind in der genannten Aufzählung die Quellen mit den entsprechenden Übersichtsarbeiten genannt.

In der Auswertung zum derzeitigen Stand der Forschung und Entwicklung zur Erzeugung von Nanoclustern wurde versucht, die wichtigsten bisher bekannt gewordenen Ergebnisse nach folgendem Ordnungsprinzip zusammenzufassen:

1. Art der implantierten Ionen und Substratmaterialien
2. Ionenstrahlverfahren: Nieder-, Mittel-, Hochenergieimplantation, Mehrfachimplantation
3. Clusterstrukturen und Eigenschaften

Weiterhin werden die notwendigen Meßverfahren zur Charakterisierung von Nanoclustern und deren Anwendungsgebiete zusammengefaßt, um Schlußfolgerungen für eine entsprechende Auswahl von Arbeitsrichtungen treffen zu können.

2. Stand der Forschung und Entwicklung

2.1. Ionenimplantation/Ionenstrahlsynthese

Die Verfahrensentwicklung und Anwendung der Ionenimplantation zur Oberflächenmodifikation von Festkörpern konzentrierte sich bisher vorwiegend auf Halbleiter- und Metallwerkstoffe. In den letzten Jahren wurde in zunehmendem Maße versucht, die Anwendung dieses Verfahrens auf andere Werkstoffe zu erweitern. Hierbei sind besonders optische Materialien zu nennen, bei denen durch Einsatz von Ionenstrahlverfahren die optischen Eigenschaften, wie Reflektivität, Absorption, Lumineszenz, Thermolumineszenz, Elektrolumineszenz, Brechungsindex usw. beeinflusst werden sollen [21]. Hintergrund für diese Zielstellungen sind die Anforderungen an optische Medien hinsichtlich höherer Übertragungsgeschwindigkeiten und Informationsdichten in der Kommunikationstechnik. Bei verstärkter Nutzung nichtlinearer optischer Effekte zur Herstellung von rein optischen Bauelementen und Schaltkreisen (Photonik) verspricht man sich wesentlich verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu Halbleiterbauelementen. Derartige Anforderungen machen die Entwicklung neuer Prozeßtechnologien notwendig, wobei die Ionenimplantation von besonderem Interesse ist, weil sie Materialveränderungen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts erlaubt. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die Menge der implantierten Ionen (Atome) und deren Eindringtiefe über mehrere Größenordnungen exakt kontrollierbar sind und somit eine Variation der chemischen Zusammensetzung über die Tiefe erreicht werden kann. Weiterhin lassen sich mittels Ionenstrahlverfahren fast alle Elemente des Periodensystems in extrem hoher Reinheit und unabhängig vom thermodynamischen Gleichgewicht sowie lateral definiert strukturiert in den Festkörper einbringen.

Die derzeitigen Forschungsaktivitäten beinhalten die Ionenimplantation vorwiegend in:

- amorphe optische Materialien (Gläser, SiO_2 auf Si-Substraten) und
- kristalline optische Materialien (Saphir - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiNbO_3 , SrTiO_3 usw.).

Die dabei erzielten Effekte zur Änderung der optischen Eigenschaften dieser Materialien lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

- Strahlendefekt-induzierte Absorptions- und Lumineszenzveränderungen,
- Elementspezifische Dotierung und damit verbundene Absorption und Lumineszenz, (speziell Seltene-Erden-Elemente) und
- Erzeugung von kolloidalen Präzipitaten - oder Nanoclustern - zur Änderung von Absorption und Lumineszenz.

Im folgenden soll die Erzeugung von Nanoclustern mittels Ionenimplantation zusammengestellt werden, da an derart hergestellten Strukturen neben der Änderung der linearen Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften interessante nichtlineare optische Effekte beobachtet werden. Die Ergebnisse der Implantation von Seltene-Erden-Elementen wurden in der Studie mit erfaßt, da sie hinsichtlich Photo- und Elektrolumineszenz von Interesse sind, obwohl die Bildung von Nanoclustern hier eher unerwünscht ist.

2.1.1. Metalle der 1. Nebengruppe: Cu, Ag, Au

Die wichtigsten verfahrenstechnischen Angaben zur Implantation von Kupfer-, Silber- und Goldionen in optische Gläser sind entsprechend in den Tabellen 1A, 1B, 1C zusammengestellt. Die Implantations-Prozeßparameter wurden für Cu, Ag und Au übersichtshalber zusammengefaßt und in Tabelle 2 aufgeführt. Es kann festgestellt werden, daß in den bisher durchgeführten Experimenten für die genannten Ionenarten praktisch der gesamte Energiebereich von einigen zehn keV bis in den Hochenergiebereich von einigen MeV untersucht wurde. Die für die Nanoclusterbildung üblichen Implantationsdosen liegen im Bereich $(0,1...60) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und die Ionenstromdichten bei $(0,1...15) \mu\text{A/cm}^2$. Implantations- und Ausheiltemperaturen werden elementspezifisch gewählt.

Die Implantations- und Ausheilbedingungen beeinflussen in unterschiedlichem Maße für die einzelnen Elemente die Wachstumskinetik und die Größe der Cluster. Im Gegensatz zu Gold zeigen besonders **Kupfer**-, teilweise auch Silber-implantierte, Gläser bereits während der Implantation ein ausgeprägtes Clusterwachstum auch ohne nachfolgende Temperung. Für Ag und Au sind für ein Clusterwachstum entsprechende Temperaturen von $(400...700) \text{ }^\circ\text{C}$ (Ag) bzw. $(600...1200) \text{ }^\circ\text{C}$ (Au) notwendig, bei denen die Proben entweder bereits während der Implantation [29, 38, 40] oder danach getempert werden. Signifikanten Einfluß auf die Clustergrößen bzw. auf die Größenverteilungen haben weiterhin die Ionenstromdichte j und die Volumenkonzentrationsverteilung über die Tiefe. In den Arbeiten [29] und [32] wurde für synthetisches Quarzglas der Einfluß von Implantationstemperatur T_i und Ionenstromdichte j auf die Clustergröße und deren Verteilung untersucht (Abb. 1). Es ist festzustellen, daß sich bei RT-Implantation bzw. bei niedrigen Ionenstromdichten relativ scharfe Clustergrößenverteilungen mit mittleren Clusterdurchmessern von ca. $(5...10) \text{ nm}$ einstellen. Mit zunehmender Targettemperatur T_i und steigender Ionenstromdichte j wachsen die Cluster bis max. ca. $(25...30) \text{ nm}$ Durchmesser bei breiter werdender Clustergrößen-Verteilung. In [24] wurde die Verteilung der Clustergröße d_c über die Tiefe und somit in Abhängigkeit von der Volumenkonzentration im implantierten Cu-Profil gemessen (Abb. 2), die ein lineares Verhalten $d_c(\text{nm}) = k \cdot N_{\text{Cu}}(\text{cm}^{-3})$ ($k = 0,15$) zeigt. Für Cu-Cluster wurde mittels XPS-Messungen

festgestellt [31], daß keine chemische Verbindungsbildung (z.B. CuO) in der Glasmatrix stattfindet und daß die metallischen Cu-Kristallite, ebenso wie Ag- und Au-Cluster, eine Random-Orientierung im Glas besitzen.

Für **Silber** wurde in [34, 37] ein Clusterwachstum ohne zusätzliche Temperung beobachtet, wobei die mittleren Clustergrößen in Quarzglas 6 nm für ($D = 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bzw. max. ca. 40 nm für $D = 7,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ betragen. Gleichzeitig wurde in [35, 37] ein Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Glassubstrate auf den mittleren Clusterradius beobachtet. Eine zusätzliche Temperung von Ag-implantierten Gläsern führt offensichtlich zu einer Aufteilung von größeren in kleinere Ag-Cluster [36]. Gleiche Ergebnisse wurden in [38] beobachtet, wobei mit erhöhter Substrattemperatur T_i während der Implantation durch einsetzende Diffusionsprozesse sich größere Ag-Cluster zersetzen und zunehmend Ag-Atome in der Glasmatrix gebunden werden. Der Ag-Clusterdurchmesser in Abhängigkeit von der Ag-Ionendosis ist in Abb. 3 für eine Hochenergieimplantation ($E = 1,8 \text{ MeV}$) in Quarzglas dargestellt. Bei geringer Dosis beträgt der mittlere Clusterdurchmesser $d_c \sim 5 \text{ nm}$, während bei $D > 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ sich der mittlere Durchmesser auf ca. 8 nm vergrößert, dabei aber auch Cluster bis ca. 30 nm Durchmesser beobachtet werden, die sich im End-of-Range-Gebiet des implantierten Profils befinden.

Die Erzeugung von **Gold**-Metallclustern wurde vorwiegend durch Einsatz der MeV-Implantation untersucht. Dabei bilden sich im as-implanted Zustand Cluster mit einem mittleren Durchmesser $< 5 \text{ nm}$. Bei Temperung im Bereich $T_A = (900 \dots 1100) \text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Clusterwachstum bis zu Durchmessern von $d_c = (5 \dots 30) \text{ nm}$ beobachtet [39, 40], was in Abb. 4 dargestellt ist. Einfluß auf das Clusterwachstum hat dabei die Temperatmosphäre, wobei die Temperung in oxydierender Atmosphäre im allgemeinen zu größeren Clustern führt. Ähnlich wie im Falle von Cu und Ag steigt die Clustergröße mit zunehmender Implantationsdosis an. Untersuchungen zum Clusterwachstum von Au in Glas in Abhängigkeit von der Temperzeit t_A zeigen, daß der mittlere Clusterdurchmesser d_c mit $(t_A)^{1/3}$ zunimmt [42] und somit dieses Verhalten durch Ostwald-Reifen erklärt werden kann.

Neben den strukturellen Eigenschaften (Kristallitgröße), den chemischen Eigenschaften (Verbindungsbildung, Einbindung in die Matrix) sind hinsichtlich der Anwendung der erzeugten Schichten besonders die optischen Eigenschaften von Bedeutung.

Aus den Strukturuntersuchungen folgt, daß in ionenimplantierten Gläsern der Volumenanteil, der von Nanoclustern eingenommen wird, im Bereich von (1...10) % liegt. Dieser Anteil ist um den Faktor $10^3 \dots 10^4$ größer im Vergleich zum Metall-Kolloid-Einbau während der Glasmelze (thermodynamisches Gleichgewicht!). Folglich ist bei $\sim 0,2 \text{ } \mu\text{m}$ tiefen, durch Ionenimplantation modifizierten Schichten mit dem gleichen linearen Absorptionsverhalten

zu rechnen, wie es bei ~ 1 mm dicken, konventionellen optischen Gläsern beobachtet wird. Bei Materialien mit dispersiven Nanoclustern in einer transparenten dielektrischen Matrix, wobei der Clusterdurchmesser $d_c < \lambda/20$ (λ - Wellenlänge des Lichtes) ist, läßt sich der lineare Absorptionskoeffizient α nach Mie [43] und Maxwell-Garnett [44] folgendermaßen berechnen:

$$\alpha = p \cdot \frac{18 \cdot \pi \cdot (n_d)^3}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2(n_d)^2)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1)$$

wobei $\epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon(\lambda)$ - die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante des Metalls, p - der Volumenanteil der Metallcluster und n_d - der Brechungsindex der Glasmatrix sind. $\alpha(\lambda)$ besitzt ein Maximum bei der Oberflächen - Plasmonen - Resonanzfrequenz ω_{sp} , bei der $\epsilon_1 + 2(n_d)^2 = 0$ ist, wobei ω_{sp} von der Clustergröße abhängt.

Typische Meßergebnisse zur Abhängigkeit des linearen Absorptionskoeffizienten α von der Wellenlänge λ (Bereich 200...700 nm) bzw. von der Photonenenergie E_{ph} (Bereich 1,7...6,2 eV) sind in Abb. 5, Abb. 6 und Abb. 7 entsprechend für Cu-, Ag- und Au-Metallcluster gezeigt. Die entsprechenden charakteristischen Oberflächen- Plasmonen-Resonanzpeaks wurden beobachtet bei:

Cu:	2,18 eV	(= 570 nm),
Ag:	3,10 eV	(= 400 nm),
Au:	2,34...2,4 eV	(= (530...514) nm).

Dabei wurde allgemein festgestellt, daß die schärfsten Absorptionsresonanzen bei Proben mit den breitesten Clustergrößenverteilungen und den größten Clustern beobachtet wurden.

Bezüglich der nichtlinearen optischen Eigenschaften werden üblicherweise der nichtlineare Brechungsindex n_2 und der nichtlineare Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient β gemessen. Nach [45] sind diese Größen mit der optischen Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ folgendermaßen verknüpft:

$$n_2 = \frac{12 \cdot \pi}{n_0} \cdot Re[\chi^{(3)}] \quad (2)$$

$$\beta = \frac{96 \cdot \pi^2 \cdot \omega}{(n_0)^2 \cdot c^2} \cdot Im[\chi^{(3)}] \quad (3)$$

wobei n_0 - der lineare Brechungsindex, c - die Lichtgeschwindigkeit und ω - die Licht-

frequenz sind. Die effektive nichtlineare Suszeptibilität $\chi_{eff}^{(3)}$ des implantierten Glases ist wiederum mit der Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}_{met}$ der Metallcluster durch folgende Gleichung verbunden [46]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = P \cdot \left(\frac{3 \cdot n_d}{\epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2 + 2 \cdot n_d} \right)^2 \cdot \chi_{met}^{(3)} \quad (4)$$

Experimentell wurden bisher die nichtlinearen Eigenschaften ionenimplantierter Quarzgläser vorwiegend an Cu- und Au-Metallclustern studiert [28, 40]. Es wurde festgestellt, daß mit steigender Ionenstromdichte j die Größe der Nanocluster wächst. Abb. 8a zeigt die linearen und Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten als Funktion der Cu-Clustergröße bei $\lambda = 532$ nm und einer Oberflächen-Plasmonen-Resonanz bei $E_{\omega} = 2,2$ eV ($\lambda = 563$ nm). Der Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient β vergrößert sich merklich bei größer werdenden Clusterabmessungen, während sich der lineare Absorptionskoeffizient α nur geringfügig (linear) vergrößert.

Abb. 8b zeigt für Cu-Cluster den nichtlinearen Brechungsindex n_2 als Funktion der Nanoclustergröße bei zwei verschiedenen Wellenlängen. Bei kürzerer Wellenlänge $\lambda = 570$ nm, die der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz ω_{sp} entspricht, vergrößert sich n_2 bei größeren Clusterabmessungen. Oberhalb ω_{sp} (bei $\lambda = 592$ nm) ist der nichtlineare Brechungsindex n_2 negativ für kleine Clusterdurchmesser < 8 nm und für größere Clusterdurchmesser > 13 nm. Es kann somit festgestellt werden, daß die nichtlinearen Eigenschaften ein sehr komplexes Verhalten zeigen, da sowohl die Clusterabmessungen als auch die Wellenlänge des anregenden Lichtes die Größen β und n_2 beeinflussen. In [40] wurde experimentell nachgewiesen, daß n_2 etwa linear mit dem Volumenanteil von Au-Clustern im Quarzglas ($= f(D)$) ansteigt und bei $D = (3...17) \cdot 10^{16}$ cm⁻² Werte von $n_2 \geq 10^{-10}$ cm²/W annimmt.

2.1.2. Metallclusterformierung durch Co-Implantation

Die Implantation von Cu-, Ag- und Au-Ionen und nachfolgender Implantation ebenfalls von Metallionen oder anderer Ionenarten wird mit dem Ziel verfolgt, Clustergrößen und deren Verteilungen zu verändern, um definierte optische Kenngrößen (z.B. Verschiebung der Absorptionsbande) zu erreichen.

Die wichtigsten Prozeßparameter zur Co-Implantation sind in Tabelle 3 zusammengestellt. In [47] wurde durch eine kombinierte Implantation von Cu⁺- und F⁺-Ionen eine Verschiebung des Absorptionspeaks von 2,21 eV (562 nm) zu 2,10 eV (591 nm) aufgrund der veränderten Oberflächen-Plasmonen-Resonanz beobachtet (Abb. 9). TEM-Untersuchungen zeigten, daß die Cu-Cluster nach F⁺-Implantation koaleszieren und sich größere Cluster nichtsphärischer Form bilden.

Die Co-Implantation von Cu^+ - und folgender N^+ - bzw. Ar^- -Implantation führte in Abhängigkeit von der implantierten Glassorte (Quarzglas oder Natrium-Kalk-Glas) zu sehr unterschiedlichen Resultaten [30, 31]. Die verschiedenen Glassorten besitzen offensichtlich gegenüber den implantierten Spezies (Cu, N, Ar) unterschiedliche Reaktivität (Kupfernitrid-, Oxynitridbildung). In Quarzglas lösen sich z.B. nach N^+ -Implantation die Cu-Cluster auf, während in Natrium-Kalk-Glas aufgrund nicht gebundener O-Atome die SiO_xN_y -Bildung bevorzugt stattfindet, ohne daß sich die Cu-Cluster auflösen.

Eine zusätzliche N^+ -Implantation in Ag-Cluster-haltige Glassubstrate verschiedenster chemischer Zusammensetzung [35] verursacht im allgemeinen eine Migration von Ag-Atomen zur Oberfläche. Dies führt zu einer merklichen Veränderung der Silberkonzentrationsprofile und zu Koaleszenzeffekten, die eine Clustervergrößerung und eine gleichzeitige Verringerung der Clusteranzahl erzeugen. Abb. 10 verdeutlicht den Einfluß einer zusätzlichen N^+ -Implantation auf den linearen Absorptionskoeffizienten α . Im Vergleich zu Abb. 6a. ist eine Verstärkung des Absorptionspeaks bei $\lambda \approx 400 \text{ nm}$ (3,1 eV) und eine leichte Verschiebung zu größeren Wellenlängen festzustellen. Auch hier wird dieser Effekt mit der Auflösung kleinerer Cluster zugunsten größer werdender Cluster erklärt.

In [41] wurde der Versuch unternommen, die Absorptionsbanden durch eine Doppelimplantation von Ag und Au zu verifizieren. Position und Größe der Oberflächen-Plasmonen-Resonanzen sind jedoch keine einfache Superposition der beiden Einzelement-Absorptionskurven, sondern der beobachtete Absorptionspeak liegt zwischen denen der Einzelemente (siehe Abb. 11). Es ist also möglich, bei entsprechender Wahl der co-implantierten Elemente und entsprechenden Prozeßparametern Schichten mit modifizierten Clusterstrukturen und somit verändertem Absorptionsverhalten zu erzeugen. Die Möglichkeit einer eventuellen metallischen Legierungsbildung von In und Ag wurde in [48] untersucht, wobei signifikante Veränderungen im Absorptionsspektrum beobachtet wurden (Abb. 12). Die nominale Gesamtdosis betrug $D = 12 \cdot 10^{16}$ (In+Ag)-Ionen/ cm^2 , wobei aber das In/Ag-Verhältnis variiert wurde und die Ergebnisse mit individuell implantierten Proben verglichen wurden. Die Änderungen im Absorptionsspektrum werden mit einer InAg-Legierungsbildung und somit mit veränderten frequenzabhängigen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\lambda)$ der Legierungscluster erklärt.

Ein ähnliches Experiment, das die These der Legierungsbildung stützt, wurde mit der Co-Implantation von Cu^+ und Ag^+ in [49] durchgeführt.

2.1.3. Halbleiterelemente der 4. Hauptgruppe: Si, Ge

Si- und Ge-Halbleitercluster unterscheiden sich von Metallclustern dadurch, daß sie bei entsprechender Clustergröße ausgeprägtes Lumineszenzverhalten zeigen. Dieser Effekt ist seit längerer Zeit für poröses Silicium bekannt und wurde hier intensiv untersucht.

Si und Ge als Halbleiter mit indirektem Bandübergang zeigen keine Lumineszenz. Mit kleiner werdenden Kristallabmessungen bis in den nm-Bereich verändert sich die elektronische Bandstruktur derart, daß direkte Elektronenübergänge in das Leitungsband möglich werden und die Rekombination der Elektronen in den Ausgangszustand über Photoemission geschieht (Photolumineszenz - PL oder Elektrolumineszenz - EL).

Die Implantations- und Temperparameter für die Erzeugung von Si- und Ge-Cluster sind entsprechend in den Tabellen 4.A und 4.B zusammengestellt. Bei den Substratmaterialien konzentrieren sich die Aktivitäten neben Quarzglas und Saphir vor allem auf thermisch gewachsene SiO₂-Schichten auf Si, da man hier die Möglichkeit der Herstellung von optoelektronischen Bauelementen und optischen Verstärkern sowie deren Integration mit elektronischen Baugruppen sieht. Für die Implantation in SiO₂-Schichten liegen die Ionenenergien üblicherweise im Nieder- und Mittelenergiebereich von (50...200) keV. Einflußgrößen auf das Clusterwachstum und die Clustergröße sind die Ionendosis D, die Ionenstromdichte j, die Targettemperatur T_i während der Implantation sowie Tempertemperatur T_A und -zeit t_A nach der Implantation.

In [51] wurden PL-Spektren in Abhängigkeit von der Si⁺- und Ge⁺-Implantationsdosis D gemessen. Es zeigte sich, daß Proben im as-implanted-Zustand keine Lumineszenz aufweisen. Nach einer Temperung entsteht im sichtbaren Wellenlängenbereich ($\lambda = (500...800)$ nm, siehe Abb. 13) ein breites PL-Spektrum. Eine Temperung bei T_A = 700 °C, t_A = 40 min führt mit zunehmender Dosis zur Verschiebung des PL-Maximums zu größeren Wellenlängen, was mit dem Wachstum größerer Cluster bei höheren Dosiswerten zusammenhängt. Weiterhin liegt für Ge⁺-implantierte Proben (z.B. für D = 5·10¹⁶ cm⁻²) der PL-Peak bei kürzeren Wellenlängen, $\lambda_{\max} = 580$ nm (2,14 eV) im Vergleich zu Si⁺ implantiertem SiO₂, wo $\lambda_{\max} = 640$ nm (1,94 eV) ist. Dieses Verhalten läßt sich mit dem Modell von Brus [55] erklären. Für Nanokristalldurchmesser kleiner als der effektive Bohrradius der Excitonen können die Elektronen und Löcher unabhängig voneinander im sphärischen Potential der Cluster festgehalten werden (Quantum Confinement). In diesem Fall ist die kleinste Energie der Elektronen-Loch-Paare:

$$E_1 = E_g \cdot \frac{\pi^2 \cdot h^2}{2 \cdot \mu \cdot R^2} \quad (5)$$

wobei E_g - die optische Bandlücke des makroskopischen Halbleiters, h - die Planck-Kon-

stante, μ - die reduzierte Masse des e/h -Paares und R - der Clusterradius sind. Nach Gl. (5) ergibt sich für Ge-Nanokristalle in SiO_2 $E_1 = 2,15$ eV, was in Übereinstimmung mit der beobachteten Peaklage im PL-Spektrum steht.

Ein zweites Beispiel der Photolumineszenz von Si-Nanoclustern zeigt Abb. 14 für eine 200 keV Si^+ -Implantation bei verschiedener Dosis D in thermisches SiO_2 mit nachfolgender Ausheilung ($T_A = 1300$ °C, $t_A = 30$ min). Beide Spektren zeigen ein breites PL-Band mit den Peaks bei $\lambda \approx 600$ nm ($\approx 2,0$ eV) und $\lambda \approx 780$ nm ($\approx 1,6$ eV) entsprechend für $D_1 = 2 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} und $D_2 = 6 \cdot 10^{17}$ cm^{-2} . TEM-Untersuchungen zeigten, daß Proben mit höherer Dosis größere Cluster aufweisen (PL-Peak bei größeren Wellenlängen). Weiterhin wird festgestellt, daß beide Spektren einen bimodalen Charakter besitzen, da kleinere Maxima im PL-Spektrum bei $\lambda \approx 820$ nm (niedrige Dosis) und bei $\lambda \approx 580$ nm (hohe Dosis) gemessen wurden. Präzipitate mit dem größten Clusterdurchmesser (≈ 15 nm) befinden sich in ≈ 250 nm SiO_2 -Tiefe (im Vergleich $R_p \approx 303$ nm für 200 keV Si^+ in SiO_2). Sowohl in Richtung SiO_2 -Oberfläche als auch in Richtung Si/SiO_2 -Interface nimmt die Clustergröße kontinuierlich ab. Der Einfluß der Si^+ - und Ge^+ -Ionenstromdichte j auf die Clustergröße und deren Verteilung spielt offensichtlich eine untergeordnete Rolle, da dazu in der Literatur keine Angaben zu finden waren. Intensiv wurde dagegen das Clusterwachstum von Si und Ge in Abhängigkeit von der Implantationstemperatur T_i und der Ausheiltemperatur T_A nach der Implantation sowie der Einfluß von T_i und T_A auf die optischen Eigenschaften untersucht.

In [50] wurde Quarzglas mit 1 MeV Si^+ -Ionen und $D = (1 \dots 4) \cdot 10^{17}$ cm^{-2} implantiert. Abb. 15 zeigt, daß bei einer Temperaturerhöhung von -196 °C auf Raumtemperatur sich das PL-Maximum zu längeren Wellenlängen verschiebt. Dieser Effekt ist nicht vollständig verstanden, zeigt aber die Möglichkeit der gezielten Einstellung der optischen Eigenschaften bereits während der Implantation. Übereinstimmend wurde in mehreren Arbeiten festgestellt, daß ein effektives Si- und Ge-Clusterwachstum im Bereich $T_A = (600 \dots 1200)$ °C stattfindet. In [51] wurden thermisch gewachsene SiO_2 -Schichten mit Si^+ und Ge^+ implantiert und das PL-Spektrum als Funktion von T_A gemessen (Abb. 16). Die komplizierte Abhängigkeit der PL-Intensität und der Lage des PL-Maximums von T_A wird außer der Clusterbildung mit der Strahlungsrekombination von Quantum-Confined Excitonen und mit Strukturdefekten in der SiO_2 -Matrix erklärt.

Die Korrelation zwischen Form des PL-Spektrums und Clustergröße sowie Größenverteilung wurde in [57] untersucht und theoretisch für (2...9) nm große Ge-Cluster in einer SiO_2 -Matrix berechnet. Unter Verwendung des Rekombinationsmodells für Quantum-Confinement-Excitonen [58] wurde das PL-Spektrum berechnet und mit experimentell beobachteten Spektren verglichen. Abb. 17 zeigt die Clustergrößenverteilung von Ge in SiO_2 in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_A , wie sie aus TEM-Bildern bestimmt wurde. Aus den gemessenen Ge-Clustergrößenverteilungen wurden die entsprechenden Gaussverteilungen $N(r)$ berechnet (Abb. 18) und der Berechnung der PL-Spektren zugrunde gelegt. Aus den Gauss-Verteilungen

wurden für verschiedene Temperaturen folgende Clusterparameter bestimmt:

T_A (°C)	r (nm)	$(\Delta r)_{FWHM}$ (nm)
600	1,9	1,5
800	3,2	3,4
1000	7,2	4,0
1200	8,4	4,3

Nach Yang und Mitarbeitern berechnet sich die PL-Intensität in Abhängigkeit vom Cluster-radius r nach folgender Gleichung [57]:

$$I_{PL} = f(r) \cdot N(r) \cdot Y_r(r) = \frac{I_p \cdot A(r) \cdot N(r) \cdot Y_r(r)}{I_p \cdot A(r) + Y_r(r) + Y_n(r)} \quad (6)$$

wobei $f(r)$ - Anteil der Nanocluster des Radius r , die optisch angeregt werden,

$N(r)$ - Anzahl der Nanokristalle mit dem Radius r (Gauss-Fit),

I_p - Intensität des anregenden Lichtes,

$A(r)$ - Absorptionskoeffizient bei Wellenlänge des anregenden Lichtes,

$Y_r(r)$ - Strahlungsemissionsrate der Cluster mit dem Radius r [58] und

$Y_n(r)$ - Strahlungslose Emissionsrate der Cluster mit dem Radius r sind.

Die Wellenlängenabhängigkeit $I_{pl}(\lambda)$ kann nach [57] berechnet werden, indem der Cluster-radius r in Gl. (6) unter Verwendung der in [58] berechneten Bandlücke $E_g(r)$ in die Wellenlänge λ konvertiert wird.

Abb. 19 zeigt den Vergleich der gemessenen PL-Spektren (a) für verschiedene Temperaturen $T_A = 600, 800, 1000, 1200$ °C mit den theoretischen PL-Spektren, die für unterschiedliche Annahmen berechnet wurden. Am besten beschreibt das Modell die experimentellen PL-Spektren für den Fall, daß $Y_n(r) \approx Y_r(r)$ für $r \approx 2$ nm und daß der "elektronische" Radius (Radius des Confinement-Potentials) $r_{el} \approx 0,75 \cdot r$ ist. Der Umstand, daß $r_{el} < r$ ist, wird damit erklärt, daß offensichtlich eine kompliziertere Grenzflächenstruktur Nanokristall/SiO₂-Matrix (Defektstrukturen etc.) den Lumineszenzeffekt mit beeinflusst.

Die Clusterwachstumskinetik und die Änderung der entsprechenden PL-Spektren in Abhängigkeit von der Temperzeit t_A wurden in [50, 52] untersucht. Abb. 20 zeigt, wie sich die Si-Clustergröße über die SiO₂-Tiefe in Abhängigkeit von der Temperzeit t_A bei $T_A = 1300$ °C ändert. Die größten Clusterdurchmesser nach 15 min Temperung betragen 9 nm und befinden sich in ≈ 150 nm Tiefe von der Si/SiO₂-Grenzfläche entfernt (entsprechend 350 nm Tiefe von der SiO₂-Oberfläche). Die Cluster wachsen bei $t_A = 120$ min bis 15 nm an, wobei sich die Größenverteilung über die Tiefe kaum ändert. Die Änderung des PL-Spektrums in

Abhängigkeit von der Si-Clustergröße und Verteilung wurde in [52] weiterhin dadurch erreicht, daß durch eine zusätzliche Trockenoxydation bei $T_{\text{ox}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{ox}} = 20, 40, 60 \text{ min}$ nach der Temperung bei $T_A = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ die Clusterabmessungen reduziert wurden. Das Ergebnis dieser Behandlung ist in Abb. 21 mit den entsprechenden PL-Spektren dargestellt. Die Si-Cluster werden durch den in das SiO_2 diffundierenden Sauerstoff teilweise bzw. nach längerer Oxydationszeit fast völlig aufoxydiert (Verschiebung des PL-Peaks zu kürzeren Wellenlängen bzw. Verschwinden des PL-Peaks nach 60 min Oxydation).

Bei den optischen Eigenschaften von Si-Clustern wurde neben den üblicherweise durchgeführten PL-Messungen in [50] das Absorptionsspektrum an Quarzglas, implantiert mit Si^+ , $E = 1 \text{ MeV}$, $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, in Abhängigkeit von der Temperzeit t_A untersucht (Abb. 22). Mit Erhöhung der Ausheilzeit t_A entstehen im Wellenlängenbereich $\lambda = (953 \dots 416) \text{ nm}$ ($1,3 \dots 3,0 \text{ eV}$) periodisch Absorptionspeaks. Die entsprechenden PL-Spektren zeigen eine komplizierte Abhängigkeit von der Temperzeit t_A . Die Autoren erklären die Ergebnisse mit der Umwandlung von implantations-induzierten Rekombinationszentren bei entsprechenden T_A und t_A . Eine quantitative Erklärung der Änderung der Clustereigenschaften als Funktion der Temperzeit konnte bisher nicht gegeben werden.

Die Implantation von Si und Ge in Saphir ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) führt ähnlich wie nach Implantation in Gläser zu charakteristischen PL-Spektren. Der Unterschied besteht darin, daß die Si- und Ge-Kristallite, z.B. in (0001)-orientierten Al_2O_3 -Proben keine Random-Verteilung, wie in amorphen Gläsern und SiO_2 -Schichten zeigen, sondern eine Vorzugsrichtung aufweisen. Mittels Röntgenbeugung wurde in [54] nachgewiesen, daß Si-Nanokristalle bevorzugt $(111)\text{-Si} \parallel (0001)\text{-Al}_2\text{O}_3$ orientiert sind und die Ausrichtung $(110)\text{-Si} \parallel (0001)\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine untergeordnete Rolle spielt. Für Ge in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ treten die Orientierungen $(111)\text{-Ge} \parallel (0001)\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $(110)\text{-Ge} \parallel (0001)\text{-Al}_2\text{O}_3$ praktisch mit gleicher Häufigkeit auf. Nach entsprechender Temperung haben Si- und Ge-Cluster in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Abmessungen von $(2 \dots 15) \text{ nm}$ und besitzen vorwiegend sphärische Form.

2.1.4. Metallelemente der 4. Hauptgruppe: Pb, Sn

Die Erzeugung von Metallcluster nach Implantation von Pb^+ [25, 28, 60] und Sn^+ -Ionen [61] wurden in der Literatur mehr beiläufig untersucht. Die Prozeßdaten sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Implantation von Pb in Quarzglas [25] führte im Vergleich, z.B. zu einer Cu-Implantation, zu einem um den Faktor 10 größeren nichtlinearen Brechungsindex von $n_2 \approx 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{W}$ bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ (im Vergleich Cu: $n_2 \approx 2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{W}$). Es zeigte sich jedoch aus IR-Reflexionsmessungen, daß sich bei den verwendeten Dosis- und Ionenstromdichtewerten keine Pb-Cluster bilden, sondern Pb als gemischte Pb-Silikat-Verbindung in der Matrix vorliegt. Es konnte nicht geklärt werden, welche grundlegenden Prozesse zum signi-

fikanten nichtlinearen Verhalten des Brechungsindex führen (thermische Effekte mit großer Zeitkonstante oder rein elektronische Prozesse mit ultrakurzer Zeitkonstante).

Anders stellt sich die Situation bei Sn-implantierten Glasproben dar. Nach einer Sn⁺-Implantation, $E = 400 \text{ keV}$, $D_{\text{max}} = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur, wurden metallische Sn-Nanokristallite von (4...20) nm Durchmesser in der Glasmatrix nachgewiesen [61], wobei sich im implantierten Gebiet ein relativ hoher mittlerer Volumenanteil von 28 % einstellte. Die für diese Schichten gemessene nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung ist hinreichend groß und vergleichbar mit der von konventionell halbleiterdotierten Gläsern.

2.1.5. Elemente der 5. Hauptgruppe: P, Sb

Hosono und Mitarbeiter [62, 63] erzeugten amorphe rote Phosphorcluster in Quarzglas. Die Implantationsparameter sind in Tabelle 5 angegeben. Bei kleineren P-Dosiswerten zeigten XPS-Messungen keine elementare Clusterbildung, sondern die Bildung von P-O-Bindungen. Bei höheren Dosiswerten ergaben XPS-Analysen eindeutig P-P-Bindungen, d. h. elementaren Phosphor. Derartige Ergebnisse wurden auch in [64] beschrieben. TEM-Bilder zeigen P-Cluster von (3...5) nm Durchmesser, und mit Elektronenbeugungsbildern wurde der amorphe Charakter der Cluster nachgewiesen. Für Phosphor ist bekannt, daß dieses Element nur schwach zur Kristallisation neigt und eine Phasenumwandlung amorph-kristallin nur bei höheren Temperaturen, $T_A = (400...580) \text{ }^\circ\text{C}$ und Temperzeiten von $t_A > 10 \text{ h}$ erreicht werden kann. In [65] wird darauf verwiesen, daß die chemische Reaktivität von implantiertem P stark substrat- und dosisabhängig ist. Die gemessene nichtlineare Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ für amorphe P-Cluster wird vermutlich hauptsächlich durch die thermische Komponente in $\chi^{(3)}$ bestimmt, so daß für die rein elektronischen Eigenschaften (kurze optische Zeitkonstanten) Untersuchungen mittel ps-Lasertechnik notwendig sind.

Untersuchungen zu anderen Elementen der 5. Hauptgruppe sind bisher lediglich nur zum Antimon bekannt geworden. In [66] wird über die Änderung der optischen Eigenschaften von Quarzglas durch Sb-Implantation berichtet. Dabei wurde eine Nanoclusterbildung nur nach Temperung in nichtoxydierender Atmosphäre (Ar) bei $T_A \geq 800 \text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Die gemessenen Clustergrößen liegen im Bereich $\approx 15 \text{ nm}$, was im Absorptionsspektrum zu einem Peak bei $\lambda = 282 \text{ nm}$ ($\approx 4,5 \text{ eV}$) führt. Da der mittlere Clusterdurchmesser mit 15 nm über $\lambda/20$ liegt, ist die Theorie von Mie [43] nicht mehr gültig, sondern erfordert außer dem Dipolterm die Berücksichtigung zusätzlicher Terme, um das beobachtete Absorptionsverhalten zu beschreiben. Bei Temperung in O₂-Atmosphäre, $T_A \geq 700 \text{ }^\circ\text{C}$, verringern sich der Absorptionspeak und der nichtlineare Brechungsindex n_2 drastisch, so daß die Bildung einer Sb-O-Silikatphase vermutet wird.

2.1.6. Seltene Erden: Eu, Er

Hintergrund für Experimente zur Implantation von Seltene-Erden-Elementen (bevorzugt Er) in Glas ist die Forderung nach Reduzierung der Abmessungen von optischen Verstärkern und Lasern [67, 68]. Man verfolgt das Ziel, Er-dotierte konventionelle Glasfasern von (10...30) m Länge, die bereits in der technischen Anwendung sind, durch planare Lichtleiterstrukturen gleicher Eigenschaften jedoch im Längenbereich von einigen cm zu ersetzen und schließlich auf einem Si-Substrat mit elektronischen und/oder anderen optischen bzw. optoelektronischen Komponenten zu integrieren. Eine derartige geometrische Skalierung erfordert jedoch eine Erhöhung der Er-Konzentration im Glas um ca. drei Größenordnungen bis in den Atom-%-Bereich. Andererseits verursachen hohe Implantationsdosen signifikante Veränderungen der optischen Eigenschaften der Glasmatrix (Strahlenschäden, Akkumulation von Defekten bei einer Temperung sowie mögliche Clusterbildung und chemische Verbindungbildung). Viele Arbeiten zur Seltene-Erden-Implantation untersuchen neben dem atomaren Einbau und der damit verbundenen Photolumineszenz Veränderungen nach Hochdosisimplantation in der Glasmatrix selbst. Die wichtigsten Schlußfolgerungen hinsichtlich optimaler Dotandenkonzentrationen sind in [41] folgendermaßen zusammengefaßt:

1. Er, implantiert in SiO_2 oder Quarzglas ergibt bei hohen Energien im MeV-Bereich [67, 68, 69] ein stabiles Gauss-Profil in einer Tiefe, die für planare optische Wellenleiter geeignet ist ($E = 3 \text{ MeV}$, $R_p = 1.15 \mu\text{m}$).
2. Tempern von Er-implantierte Proben führt bei Ausheiltemperaturen bis $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu keiner merklichen Diffusion. Für entsprechend hohe Implantationsdosen $D \geq 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und hohe Temperaturen tendiert auch Er zur Metallclusterbildung. Derartige Cluster verringern die Quanteneffektivität der PL in Er-implantierten Gläsern und sind hinsichtlich optischer Anwendungen für Verstärker und Laser unerwünscht.
3. Eine Temperung nach Er-Implantation ist jedoch notwendig, um die dotierenden Er^{3+} -Ionen in der Matrix so einzubauen, daß sie möglichst mit sechs benachbarten Sauerstoffatomen eine Bindung mit der gewünschten Er-O-Koordination bilden (notwendige Konfiguration für effektive PL). Weiterhin müssen hierfür die implantationsinduzierten Strahlenschäden durch Tempern beseitigt werden.
4. Die Er-Implantation (bis max. 0,1 at% Konzentration) führt in den untersuchten Substratmaterialien zu einem scharfen PL-Peak mit relativ hohen Fluoreszenzlebensdauern und erlaubt somit die Entwicklung von optischen Verstärkern, Lasern und integrierten optischen Bauelementen in planaren Dünnschichtstrukturen.

Typische PL-Spektren von Er-implantiertem SiO_2 , Phosphorsilikatglas, und Si_3N_4 -Schichten sowie die Abhängigkeiten der PL-Intensität und der Fluoreszenzlebensdauer von der Ausheiltemperatur T_A sind in Abb. 23 gezeigt. Für alle Substratmaterialien sind ein scharfer PL-Peak bei $\lambda = 1,535 \mu\text{m}$ (806 meV) und ein Nebenpeak bei $\lambda \approx 1,54 \mu\text{m}$ zu erkennen. Die

Wellenlänge $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$ entspricht der Wellenlänge des Übergangs vom ersten angeregten Zustand $^4I_{13/2}$ in den Grundzustand $^4I_{15/2}$ von $\text{Er}^{3+}(4f^{11})$ (optische Anregung bei $\lambda_{\text{pump}} = 488 \text{ nm}$, entsprechend $2,54 \text{ eV}$) [68].

In [71] wurde versucht, durch eine zusätzliche Laser-Ausheilung (ArF-Excimer-Laser, $\lambda = 193 \text{ nm}$, $t = 12 \text{ ns}$, $P = (110 \dots 190) \text{ mJ/cm}^2$) die bei höheren Ausheiltemperaturen entstandenen Cluster in den atomar-dispersiven Zustand zurückzuführen und somit die PL-Intensität wieder anzuheben. Dabei wurde die Er-Implantation durch Implantation von Eu in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ersetzt, da für Eu die Photoemission bei $\lambda = 622 \text{ nm}$ (Übergang $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) liegt und somit von den Autoren Kathodenlumineszenzmessungen durchgeführt werden konnten. Tatsächlich konnte im Vergleich zu einer optimalen Ofentemperatur bei $T_A = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ mit zusätzlicher Laserausheilung eine Erhöhung der PL-Intensität bei $\lambda = 622 \text{ nm}$ um den Faktor 20 erreicht werden.

Lombardo und Mitarbeiter [72] berichten über die Elektrolumineszenz in Er-implantierten semi-isolierenden polykristallinen Silicium- (SIPOS)- Schichten mit einem Sauerstoffgehalt von 27 at%. In 30 nm dicke SIPOS-Schichten wurde mit entsprechend niedriger Energie von $E = 35 \text{ keV}$ und der Dosis $D = (2,5 \dots 5,0) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ implantiert, was bei größter Dosis zu einer Volumenkonzentration von $\sim 1,6 \text{ at\% Er}$ in 9 nm Tiefe führt. Um Diffusionserscheinungen für derart flache Implantate auszuschließen, wurde mittels RTA, $T_A = (400 \dots 1000) \text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 5 \text{ min}$ in N_2 , getempert. Die Er-Lumineszenz wurde durch elektronische Anregung unter Verwendung einer geeignet ausgelegten Si-Diode (Abb. 24) erzeugt. Aufgrund des hohen spezifischen Widerstandes der SIPOS-Schicht konzentriert sich der Diodenstrom im Gebiet unter dem oberen Metallkontakt und fließt danach im niederohmigen p-Si verbreitert zu dem ringförmigen rückseitigen Metallkontakt. Das EL-Licht im IR-Bereich ($\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$) wird von der Rückseite der Diode detektiert (Absorptionskoeffizient $\alpha_{\text{Si}}(1,5 \mu\text{m}) < 1 \text{ cm}^{-1}$). Die intensivste EL wurde für Proben, die bei $T_A = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ getempert waren, beobachtet (Abb. 25). Dabei wurde die Diode in Sperrichtung im Durchbruchsbereich betrieben. Die Lumineszenz wird dabei durch Stoßanregung von heißen Ladungsträgern generiert, die aus dem Si in die Er-dotierte SIPOS-Schicht injeziert werden.

Interessant erscheint die Implantation von Er^+ -Ionen in kristallines Silicium, um außer der Lichtemission von Si-Nanoclustern und von porösem Silicium diese auch im kristallinen Si erzeugen zu können. Die Rekombinationsenergie eines Elektronen-Loch-Paares sollte ausreichen, um Er vom Grundzustand in einen geeigneten höheren Zustand anzuregen. Das kann z. B. durch injezierte Ladungsträger in einer pn-Sperrschichtstruktur erreicht werden. Ziel ist es, bei Raumtemperatur Lumineszenz mit hoher Intensität in entsprechend dotiertem, monokristallinem Si zu erzeugen.

Erstmals wurde über Elektrolumineszenz bei Raumtemperatur von Er-dotiertem Si in [74] berichtet. Die Arbeiten zur Implantation von Er in Si sind durch folgende Zielstellungen gekennzeichnet:

- hohe Er-Konzentration in c-Si (10^{20} cm^{-3}),
- hohe "optische" Aktivierung der implantierten Er^+ -Ionen,
- hohe Ladungsträgerlebensdauer,
- hohe Lumineszenzeffektivität und
- hohe optische Anregungseffektivität.

Bei Erfüllung dieser Anforderungen wird es möglich sein, auf Si-Basis lichtemittierende Dioden bei $\lambda = 1,5 \text{ }\mu\text{m}$ herzustellen, genau in dem Wellenlängenbereich, der bevorzugt in der optischen Kommunikationstechnik verwendet wird.

Die Implantationsparameter für die Dotierung von Si mit Er sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Von Polman [75] sowie von Priolo und Mitarbeitern [76] wurde der bisherige Entwicklungsstand der Er-Implantation bewertet. Aufgrund der Bedeutung der O-Liganden für die "optische" Aktivierung ist CZ-Si gegenüber FZ-Si vorzuziehen, da CZ-Si eine um den Faktor ca. 100 höhere Sauerstoffkonzentration ($N_{\text{O}} = (10^{17} \dots 10^{18}) \text{ cm}^{-3}$) besitzt. In [76] wurde die O-Konzentration durch eine zusätzliche O^+ -Implantation weiterhin erhöht (bis $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), was zu einer weiteren Verstärkung der PL-Intensität führte. Abb. 26 zeigt als Beispiel den Einfluß der Ausheilbedingungen auf das PL-Spektrum. Nach der Er-Implantation wurde über Festphasen-Epitaxie die amorphisierte Schicht rekristallisiert. Außer dem PL-Peak ist bei $\lambda = 1,34 \text{ }\mu\text{m}$ ein defektinduzierter Peak vorhanden. Nach zusätzlicher Kurzzeittemperung ($T_{\text{A}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{A}} = 15 \text{ s}$) verschwindet dieser Peak und sowohl die Si-Bandkanten-PL als auch die Er-PL steigen an. Das Ansteigen der PL-Intensität bei $\lambda = 1,54 \text{ }\mu\text{m}$ wird durch eine verbesserte Ladungsträgerlebensdauer und damit höhere Anregungseffektivität erklärt. Die Verbesserung der PL-Effektivität durch zusätzliche O^+ -Implantation demonstriert Abb. 27. Besonders bei Raumtemperatur kann dadurch die PL-Intensität um den Faktor 10 angehoben werden. Durch Co-Implantation von Er^+ und O^+ in eine geeignete Si-pn-Sperrschichtdiode konnte Elektrolumineszenz bei Raumtemperatur nachgewiesen werden [74, 76]. Abb. 28 zeigt gut ausgeprägte EL-Peaks bei $\lambda = 1,54 \text{ }\mu\text{m}$, die bei hohen Dioden-Stromdichten ($j \sim 2,5 \text{ A/cm}^2$) in der Intensität um den Faktor 4 höher sind als die entsprechenden PL-Peaks bei Raumtemperatur. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die EL-Intensität linear mit der Dioden-Stromdichte ansteigt und somit bei entsprechenden Implantationsdosen ($2 \cdot 10^{14} \text{ Er}^+/\text{cm}^2$ und $(0,1 \dots 1,0) \cdot 10^{16} \text{ O}^+/\text{cm}^2$) ausreichend Er-Atome in das Si-Gitter eingebaut werden und für Lumineszenzanregung zur Verfügung stehen.

2.1.7. II-VI - Materialien (Sulfide, Selenide, Telluride, Oxide) und ionische Halbleiter

In der Kolloidchemie sind bisher hinsichtlich der Nanocluster-Synthese halbleitende II-VI-Materialien (Sulfide, Selenide, Telluride und Oxide) und ionische Halbleiter (z.B. CuCl, AgI) sehr intensiv untersucht [1, 2, 3] und bereits für verschiedenste Einsatzfälle technisch umgesetzt worden. Für die Synthese der genannten Verbindungs-Nanocluster in Festkörpern mittels Ionenstrahlsynthese sind bisher kaum Arbeiten bekannt geworden. Als Ursache ist zu vermuten, daß ähnlich wie bei der Kristallzüchtung von II-VI-Halbleitern die Wachstumsprozesse wesentlich komplizierter als für elementare Halbleiter sind.

In der im Recherchezeitraum einzig gefundenen Arbeit [79] wurden erste Ionenstrahlexperimente zur Herstellung von CdSe-Nanokristallen in SiO₂-Schichten durchgeführt. In plasmaabgeschiedene SiO₂-Schichten (400...600 nm dick) auf Quarzglas wurden Cd⁺- und Se⁺-Ionen implantiert. Die Implantationsparameter und die Ausheilbedingungen sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Es wurden zwei Fälle untersucht: a) Einfache Co-Implantation von Cd und Se (entsprechend 450 keV und 350 keV) und b) Mehrfachimplantation von Cd und Se mit den in der Tabelle angegebenen Energien und Dosiswerten. Es wurde festgestellt, daß ein signifikantes Nanoclusterwachstum bei T_A ≥ 900 °C stattfindet. Für beide Fälle sind die Clusterkonzentrationen in Cluster/μm² und der mittlere Clusterradius über die Tiefe sowie der mittlere Clusterradius über die gesamte implantierte und getemperte Schicht in Abb. 34 gezeigt. Die Ergebnisse wurden aus TEM-Bildern gewonnen. Aus Abb. 29 ist zu erkennen, daß die Clusterverteilung wesentlich durch die Ausgangsverteilung der implantierten Ionen bestimmt wird (Einfach- oder Mehrfachimplantation von Cd und Se). Durch Mehrfachimplantation bei abgestuften Energien kann eine homogenere Dotandenverteilung über eine größere Schichtdicke erreicht werden, was zu einer geringeren Streubreite der Clusterabmessungen führt. Bei Einfachimplantation wurde mittels Elektronenbeugung gefunden, daß ca. die Hälfte der Cluster ein stabiles Wurtzit-Gitter und die zweite Hälfte ein metastabiles Blenden-Gitter besitzen. Bei Mehrfachimplantation (Gesamtdosis D = 3·10¹⁵ cm⁻²) wurden dagegen bei T_A = 900 °C, t_A = 4 h quasi-amorphe Cluster (metastabile Nanophasen) gefunden.

2.2. Alternative Dünnschichtverfahren

2.2.1. Poröses Silicium

Unter bestimmten chemischen Prozeßbedingungen beim elektrochemischen, anodischen Ätzen von kristallinem Silicium in Flußsäure (HF) [80] bildet sich poröses Silicium (PS), das man sich als dicht untereinander vernetzte Kanäle vorstellen kann, wobei sowohl die Kanal-durchmesser als auch die Querschnittsdurchmesser des verbleibenden Si-Skeletts nur wenige Nanometer betragen. Somit sind auch für PS Energieveränderungen der Ladungsträger durch Einschränkung ihrer Wellenfunktion (Quantum-Confinement) zu beobachten. Es treten ähnliche optische Effekte auf, wie sie in Pkt. 2.1.3. beschrieben wurden, nämlich mit dem Übergang zu Nanometerstrukturen verändert sich das Bandschema so, daß strahlende Rekombinationsübergänge möglich werden. Die Bandlücke z.B. kann sich bei PS bis $E_g = 2$ eV vergrößern. Ein typisches PL-Spektrum von PS zeigt Abb. 30. Durch Variation der anodischen Ätzbedingungen läßt sich die Struktur von PS modifizieren und somit durch Verschiebung des PL-Peaks unterschiedliches PL-Verhalten realisieren.

Durch Einsatz von halbleitertechnologischen Verfahren ist es möglich, lichtemittierende Dioden bei verschiedenen Wellenlängen (rot-orange bis blau) auf der Basis von PS herzustellen. In [80] wird eine relativ einfache Technologie zur Herstellung von pn-Sperrschichtdioden mit PS-Schichten beschrieben. Außer der Diffusion zur Herstellung von pn-Strukturen mit PS wurde auch die Ionenimplantation eingesetzt, wobei die PS-Formierung nach dem Implantationsschritt durchgeführt wurde [82].

Die Ionenimplantation wurde weiterhin zur Beeinflussung des Wachstumsprozesses bei der naßchemischen PS-Anodisation angewendet [83]. Dabei wurden Si^+ und F^+ vor der anodischen HF-Ätzung implantiert (Si: $E = 50, 100$ keV, $D = 2 \cdot 10^{14}, 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; F: $E = 40, 80$ keV, $D = 5 \cdot 10^{14}, 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$). Es konnte gezeigt werden, daß die PS-Formierung auch in voramorphisierten Schichten stattfindet und daß sich die Porositätsverteilung stark von der Porosität des anodisierten kristallinen Siliciums unterscheidet. Das führt zu einer merklichen Veränderung des PL-Spektrums und zu einer Verschiebung des PL-Peaks in den roten Wellenlängenbereich (Abb. 30), was mit der Existenz implantationsinduzierter Defekte erklärt wird.

Ein bisher störender Nachteil von PS-Schichten ist, daß die Langzeitstabilität der PL (und EL) unzureichend ist, was meistens mit Degradationseffekten durch die Desorption von Wasserstoff aus den PS-Schichten erklärt wird.

2.2.2. Kathodenzerstäubung

Die Herstellung von Nanoclustern durch RF-Magnetron-Sputtern wurde an den Systemen Si-Cluster in Glas [84] und Ag-Cluster in SiO_2 [85] bzw. in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [86] erfolgreich erprobt. Die für dieses Verfahren relevanten Prozeßparameter sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Bei der Formierung von Si-Nanoclustern in SiO_2 wurden vorwiegend SiO_2 -Targets, die mit kristallinen Si-Chips im entsprechenden Flächenverhältnis bedeckt sind, verwendet. Für die Erzeugung von Metallclustern werden üblicherweise zwei unabhängige Targets eingesetzt und die Schichtzusammensetzung über die Sputterzeiten für die einzelnen Targets geregelt.

Die durch Sputtern erzeugten Nanocluster besitzen zur Implantation vergleichbare strukturelle Eigenschaften: die Abmessungen der Cluster liegen im Bereich von (2...10) nm mit einem Volumenanteil von (2...12) % für Si und im Bereich von (5...25) nm mit einem Volumenanteil von bis zu 28 % für Ag. Neben der abgeschiedenen Menge der Clusterelemente wird die Clustergröße und deren Verteilung im wesentlichen durch die Substrattemperatur T_s , während der Abscheidung bzw. durch die nachfolgende Temperung beeinflusst.

Für Si-Nanocluster sind die Verteilungen der Kristallitgrößen bei $T_s = 400\text{ °C}$ und der relative Volumenanteil in Abhängigkeit von T_s in Abb. 31 dargestellt. Die Änderung der Ag-Clustergröße in Abhängigkeit von der Tempertemperatur T_A und bei gegebener T_A von der Tempzeit t_A ist in Abb. 32 gezeigt. Dabei wurde im Falle von Ag ähnliches Wachstumsverhalten wie für ionenimplantierte Schichten festgestellt: bereits bei RT entstehen Nanocluster von ca. 5 nm Durchmesser. Das Ergebnis, daß der Clusterdurchmesser $d \sim (t_A)^{1/3}$ ist, (Abb. 32b), zeigt, daß das Ag-Clusterwachstum in einer übersättigten Festphasenlösung stattfindet. Hinsichtlich der PL-Eigenschaften von gesputterten Si-Clustern ist festzustellen, daß die PL-Intensität im PL-Peak bei $\lambda \approx 730\text{ nm}$ (1,7 eV) bei $T_s = 400\text{ °C}$ und einem Volumenanteil von 2,5 % am größten ist und bei höheren T_s wieder kleiner wird (Abb. 33). Der Si-Nanoclustervolumenanteil von 2,5 % entspricht einem Si: SiO_2 - Flächenverhältnis auf dem Sputtertarget von ca. 7,5 %. In [84] wird darauf hingewiesen, daß die PL von Si-Nanoclustern mit einem Durchmesser $d \leq 3\text{ nm}$ hauptsächlich durch Oberflächeneffekte der Cluster zur umgebenden SiO_2 -Matrix bestimmt wird. Bei Durchmessern $\leq 3\text{ nm}$ wird aus der Linienform des PL-Spektrums geschlußfolgert, daß effektive strahlungslose Übergänge in den Clustern stattfinden, die in Zusammenhang mit der Struktur an der Grenzfläche Si-Cluster/ SiO_2 stehen. Bei Ag-Nanoclustern mit einem hohen Volumenanteil von 20 % wird der Peak im Absorptionsspektrum bei $\lambda \approx 420\text{ nm}$ beobachtet, wobei eine maximale Absorption bei einer Tempertemperatur von $T_A = 800\text{ °C}$ erreicht wird (Abb. 34).

Außer PL-Untersuchungen wurden an gesputterten Si-Nanoclustern auch EL-Experimente durchgeführt [86]. Dabei wurden ultradünne, Si-reiche, SiO_2 -Schichten (ETSRO-Schichten, Extra Thin Silicon Rich Oxid) von (3...5) nm Dicke in einer MOS-Diodenstruktur Au/ETSRO/p-Si eingesetzt. In Durchlaßrichtung mit $V_f = (4...15)\text{ V}$ wurde das Maximum des

EL-Spektrums bei $\lambda = 660 \text{ nm}$ (1,9 eV) für ungetemperte ETSRO-Schichten beobachtet. Mit Temperung dieser Schichten bei $T_A > 300 \text{ °C}$ wurde eine Abnahme der EL-Intensität festgestellt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß in [86] die EL nicht nur durch Si-Cluster bedingt ist, sondern möglicherweise auch durch Lumineszenzzentren im SiO_2 verursacht wird. Zusammenfassend muß für das Verfahren der Katodenzerstäubung festgestellt werden, daß diese Methode ähnlich den Ionenstrahlverfahren eine breite kombinierbare Materialvielfalt zuläßt und auch die Möglichkeit bietet, Schichtkompositionen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts abzuscheiden. Das Material, das zur Clusterbildung verwendet wird, muß aber immer mit der umgebenden Matrix abgeschieden werden, so daß das Clusterwachstum während einer Temperaturbehandlung gleichzeitig von Matrixformierungsprozessen begleitet wird. Es ist auffallend, daß zur Nanoclusterherstellung mittels Sputterverfahren im Vergleich zur Ionenimplantation wesentlich weniger Arbeiten bekannt geworden sind.

2.3. Meßverfahren zur Charakterisierung von Nanoclustern

Alle in Frage kommenden und üblicherweise verwendeten Meßverfahren zur Charakterisierung von Nanoclustern lassen sich in zwei Bereiche einteilen:

- Meßverfahren für Strukturuntersuchungen und zur chemischen Analyse sowie
- Meßverfahren zur Untersuchung der optischen Eigenschaften.

Im folgenden werden die üblicherweise angegebenen Meßmethoden zusammengestellt.

2.3.1. Struktureigenschaften

Die Strukturuntersuchungen werden nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

- Bestimmung der Tiefenverteilung (Konzentrationsverteilung) der implantierten Ionen; dabei deuten in den meisten Fällen bimodale Verteilungen, die von den üblichen Gaussverteilungen signifikant abweichen, auf die Konglomeration von Atomen in Clustern hin,
- Bestimmung der Clustergröße (Clusterdurchmesser) und der Clustergrößenverteilung sowie Bestimmung des relativen Volumenanteils der Cluster in der Matrix,
- Untersuchung der Kristallinität und der Orientierung der Nanocluster und
- Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Cluster.

Bestimmung der Tiefenprofile (Konzentrationsverteilung):

Methode:	Parameter/Gerätetyp:
Rutherford-Rückstreuung (RBS)	(1,8...2,4) MeV He ⁺ (4 MeV He ⁺)
Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	z.B.: CAMECA IMS 4F z.B.: A-DIDA 3000

Das am meisten verwendete Analyseverfahren ist die RBS, die praktisch von allen Autoren eingesetzt wird. SIMS spielt mehr eine untergeordnete Rolle, da sich in vielen Fällen die Durchführung der Analysen an Isolatoren sehr kompliziert gestaltet.

Bestimmung der Clustergrößen und Größenverteilungen:

Methode:	Parameter/Gerätetyp:
Transmissions-Elektronen- Mikroskopie (Cross-Section TEM) Breitfeld-Abbildung (BFI), Dunkelfeld-Abbildung (DFI),	$E_e = (200...400) \text{ keV}$ z.B.: JEOL 4000 FX
STM/AFM	z.B.: Rasterscope 3000, DanishMicroEngineering
Raman-Spektroskopie	z.B.: JASCO NF 1000

TEM ist eine der wichtigsten Methoden und unbedingt notwendig zur Untersuchung des Nanoclusterwachstums, wobei eine Auflösung von $\sim 1 \text{ nm}$ garantiert sein muß. In der Literatur wird darauf verwiesen, daß sich Metallcluster in Isolatormatrix im TEM stabil verhalten, wenn ihr Durchmesser $> 5 \text{ nm}$ ist. Bei kleineren Clustern müssen die isolierenden Substrate mit einer leitenden Schicht (z.B. Kohlenstoff) bedampft werden. STM/AFM wurden bisher kaum verwendet, sind aber zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie nach entsprechender teilweiser Freilegung durch selektive naß- oder trockenchemische Ätzverfahren durchaus einsetzbar. Die Raman-Spektroskopie wird teilweise in den Fällen eingesetzt, wenn es um die Untersuchung sehr kleiner Cluster mit Durchmessern $\leq (1...2) \text{ nm}$ geht und TEM aufgrund unzureichender Auflösung nicht anwendbar ist.

Untersuchung der Kristallinität und Kristallorientierung:

Methode	Parameter/Gerätetyp:
Röntgendiffraktometrie (XRD)	z.B.: SIEMENS Kristalloflex Diffraktometer 5000, 4-Kreis-Goniometer
Elektronenbeugung im TEM (SAED)	$E_e = (200...400) \text{ keV}$

Während die Kristallinität einzelner Cluster üblicherweise mit Elektronenbeugungsbildern bei TEM charakterisiert wird, kommt XRD bevorzugt bei Nanoclustern in kristallinen Substraten ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LiNbO_3 , etc.) zur Anwendung, wenn die Kristallorientierung bezüglich des Matrixgitters zu bestimmen ist.

Chemische Zusammensetzung, Chemische Bindungen, Elektronische Struktur:

Methode	Parameter/Gerätetyp:
Röntgeninduzierte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	Al $K\alpha$ -, Mg $K\alpha$ -Anregung z.B.: VG ESCALAB MK II
Infrarot-Reflektometrie bzw. Infrarot-Spektroskopie (IRR, IRS)	z.B.: BOMEM MB 100 IR-FT-Spektrometer
Elektron-Spin-Resonanz (ESR)	?

Diese Methoden sind bei der Untersuchung von Nanoclustern notwendig, wenn mit einer chemischen Reaktivität der implantierten Spezies mit der Matrix bzw. Matrixeinflüsse chemischer Natur auf das Clusterwachstum zu erwarten sind. Die bevorzugte Methode in den meisten Fällen ist XPS.

2.3.2 Optischer Eigenschaften

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Nanoclustern werden mit folgenden Zielrichtungen durchgeführt:

- Untersuchung des Absorptionsverhaltens und Bestimmung des linearen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda)$,
- Bestimmung der Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ bzw. des nichtlinearen Absorptionskoeffizienten $\beta(\lambda)$ und des nichtlinearen Brechungsindex n_2 ,
- Zeitliches optisches Ansprechverhalten und Bestimmung von t_r , t_p ,
- Untersuchung der Photolumineszenz (PL) an Halbleiterclustern und
- Untersuchung der Elektrolumineszenz (EL) an entsprechend präparierte Halbleiterbauelementen (Si-Dioden).

Absorptionskoeffizienten und Brechungsindizes sind hauptsächlich bei Metallclustern von Interesse, während PL und EL bei der Charakterisierung von Halbleiterclustern im Vordergrund stehen. Im folgenden wird ein Überblick über die technischen Voraussetzungen zur Bestimmung der genannten optischen Kenngrößen gegeben.

Absorption, linearer Absorptionskoeffizient:

Doppelstrahlspektrometer mit unimplantierter Probe im Referenzstrahlengang und implantierter Probe im zweiten Strahlengang,

Z.B.: PERKIN-ELMER Lambda 9UV-VIS-NIR,

Üblicher Wellenlängenbereich: $\lambda = (200...700) \text{ nm}$ (6,2...1,8 eV)

Suszeptibilität 3. Ordnung , nichtlineare Absorptions- und Brechungskoeffizienten:

Für die Bestimmung dieser optischen Kenngrößen kommen vorwiegend zwei Methoden zum Einsatz:

z - Scan - Methode [88] und

Vier-Wellen-Mischen-Methode (DFWM - Methode) [89].

Notwendige Lasertechnik (z.B.):

Q-switched, frequency doubled Nd:YAG-Laser mit $\lambda = 532 \text{ nm}$,

$t_p = 100 \text{ ps}$, $f = 76 \text{ MHz}$;

Mode-locked, cavity-dumped, durchstimmbarer Farbstofflaser mit $\lambda = (500...600) \text{ nm}$,

$t_p = 6 \text{ ps}$, $f = 3,8 \text{ MHz}$, Laserausgangsleistung (100...200) mW.

Zeitliches optisches Ansprechverhalten:

Für die Messung des zeitlichen Verhaltens optischer Medien wird die Ultra-Kurzzeit-spektroskopie unter Verwendung entsprechender Impulslasersysteme im ps-Bereich (und fs-Bereich) eingesetzt.

Photolumineszenz-Messungen:

Für PL-Untersuchungen werden Pump-Laser mit einer bestimmten Wellenlänge zur Anregung der Lumineszenz benötigt. Die generierte PL wird mit geeigneten optischen Spektrometern (durchstimbare Monochromatoren oder optische Vielkanalanalysatoren - OMA) meistens im sichtbaren Wellenlängenbereich detektiert. Lediglich bei Er-implantierten Proben liegt der PL-Peak im IR-Wellenlängenbereich bei $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$.

Pump-Laser: CW Ar-Ionen-Laser $\rightarrow \lambda = 488 \text{ nm}$,
CW Ar-Ionen-Laser $\rightarrow \lambda = 514,5 \text{ nm}$,
mit Laserausgangsleistungen im Bereich $P = (50 \dots 500) \text{ mW}$
CW He-Cd-Laser $\rightarrow \lambda = 325 \text{ nm}$ mit einer Leistungsdichte $J \approx 1 \text{ W/cm}^2$,
oder Linien im UV-Bereich,
(z.B. von Hg-Hochdrucklampen, monochromatisiert).

Detektion: Gekühlte Ge-Detektoren (LN_2),
CCD-Streifendetektoren (OMA),
Einzelphotonenzählung mit SEV.

Elektrolumineszenz-Messungen:

Die elektrisch angeregte Lumineszenz, die von Halbleiterbauelemente-Strukturen emittiert wird, fokussiert man über geeignete Linsensysteme auf ein Spektrometer und verwendet ähnliche Detektionssysteme, wie beim Nachweis der PL.

2.4. Anwendungsfelder

Wie bereits in der Einleitung und bei der Darstellung der Ionenstrahlverfahren angedeutet, sind als Hauptanwendungsgebiete von Ionenstrahl-synthetisierten Nanoclustern eindeutig die *Lichtleitertechnik bzw. Photonik* und die *Optoelektronik* zu nennen. Einsatzfälle bzw. potentielle Anwendungsmöglichkeiten sind für andere Gebiete, wie z.B. die Sensorik nicht bekannt geworden und offensichtlich nur schwer denkbar.

Im folgenden sollen aus den beiden Bereichen Lichtleitertechnik/Photonik und Optoelektronik typische Bauelementestrukturen, in denen Ionenstrahlsynthetisierte Nanocluster zum Einsatz gelangen können und die technologischen Bedingungen bei der Bauelementeherstellung kurz dargestellt werden

2.4.1. Lichtleitertechnik /Photonik

Lichtleiter auf der Grundlage von Dünnschichtsystemen haben üblicherweise einen Schichtaufbau, wie er in Abb 35a dargestellt ist. Jeder dieser Schichtaufbauten kann verschiedenartig lateral strukturiert (fotolithografische Strukturierung) werden, so daß, wie in Abb.35b gezeigt, folgende Lichtleitergrundstrukturen entstehen:

- a) gerader Leiter,
- b) abgewinkelter Leiter (paralleler Versatz der Ausbreitungsrichtung des Lichtes),
- c) Y-Verzweigung (Strahlteiler oder Strahlzusammenführung),
- d) Kombinierte Y-Verzweigung (Mach-Zehnder-Interferometer) und
- e) zwei Wellenleiter in unmittelbarer Nähe (Ankopplung für Richtungskoppler).

Die am weitesten fortgeschrittene Technologie zur Herstellung von planaren Lichtwellenleitern ist die lokale Diffusion von Ti in monokristalline LiNbO_3 -Substrate, wobei die Ti-dotierten Wellenleiter einen höheren Brechungsindex als das Substratmaterial besitzen. GaAs-Lichtleiterstrukturen werden durch eine MBE-Abscheidung von GaAs- und AlGaAs-Schichten mit einem geringeren Brechungsindex im Vergleich zum Substrat hergestellt. Glaslichtwellenleiter werden konventionell auf der Grundlage dotierter Gläser (Ionenaustausch an der Glasoberfläche) hergestellt. Alle genannten Lichtleiterstrukturen finden bei der Auslegung von optischen Bauelementen, wie Kopplern, Schaltern und Lichtmodulatoren, Anwendung. Solange die planaren Lichtleiterstrukturen lineare optische Eigenschaften besitzen, lassen sich die Bauelemente durch eine rein geometrische Dimensionierung herstellen. Für optische Koppler ist dieser Fall in Abb. 36 gezeigt. Bei entsprechender Wahl der sogenannten Transferlänge L_0 (und bestimmtem Abstand zwischen den Lichtleitern) kann Licht der Leistung P entweder von einem Leiter vollständig in einen zweiten Leiter eingekoppelt werden oder leistungsmäßig auf zwei Leiter verteilt werden.

Völlig andere Übertragungsfunktionen der grundlegenden Lichtleiterstrukturen entstehen, wenn die optischen Schichten nichtlineares Verhalten besitzen, wie es z.B. durch Metallnanocluster hervorgerufen wird. Wie in Abschnitt 2.1.1. gezeigt, besitzen optische Schichten mit inkorporierten Metall-Nanoclustern einen nichtlinearen Brechungsindex $n_2 \neq 0$. Somit wird der Brechungsindex des optischen Mediums $n = n_0 + n_2 \cdot I$, wobei n_0 der lineare Brechungsindex und I die Lichtintensität sind, intensitätsabhängig sein, d.h. $n = n(I)$ (Kerr-Effekt oder Kerr-Medium). Unter Nutzung dieses Effektes lassen sich alle linearen optischen Bauelemente (z.B. Koppler und Schalter in Abb. 36) in Bauelemente überführen, die einen optisch - optischen Wandlereffekt besitzen (All-Optical Devices). Die bisher am meisten untersuchten Strukturen [90, 91, 92] sind in Abb. 37 gezeigt. Die schnellsten Schaltcharakteristika werden mit nichtlinearen Richtungskopplern und nichtlinearen Bragg-Reflektoren erreicht. Die Schaltzeiten liegen hier im fs-Bereich. Ein Mach-Zehnder-Interferometer schaltet, wenn Wellen gleicher Intensität beide Schenkel durchlaufen und dabei eine relative Phasenverschiebung von 180° erzeugt wird. Die Phasenverschiebung wird dadurch hervorgerufen, wenn in einem Schenkel durch einen Steuerstrahl eine intensitätsabhängige Änderung des Brechungsindex entsteht. Richtungskoppler mit nichtlinearem Verhalten können eingesetzt werden, um Lichtimpulse unterschiedlicher Intensität zu schalten. Brechungsindex und Transferlänge der Lichtleiter werden so gewählt, daß Impulse kleiner Intensität in den zweiten Leiter übertragen werden, während Impulse hoher Intensität den Brechungsindex ändern und im gleichen Lichtleiter verbleiben.

Aufgrund der relativ großen nichtlinearen Brechungsindizes n_2 von Metall-Nanoclustern, z.B.:

$$n_2 = (5 \dots 40) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W} \quad \text{für Au : Quarzglas,}$$

$$n_2 = (2 \dots 4) \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W} \quad \text{für Cu : Quarzglas,}$$

und der extrem kurzen optischen Schaltzeiten sind diese Schichtsysteme somit sehr gut für optisch - optische Schaltbauelemente geeignet. Da die Strukturen mittels Ionenimplantation hergestellt werden können, besteht der Vorteil gegenüber anderen Verfahren in der Kompatibilität mit dem Halbleiterplanarprozeß.

Ein typische Beispiel für ein planares nichtlineares optisches Bauelement, das in einem zweistufigen Implantationsprozeß hergestellt werden kann, wurde in [17] vorgeschlagen und ist in Abb. 38 schematisch dargestellt. Die Lichtleiterstruktur kann durch eine He⁺-Implantation in SiO₂ zur lokalen Änderung des linearen Brechungsindex erzeugt werden [21]. Das nichtlineare optische Strukturelement im Kreuzungspunkt der Lichtleiter kann z. B. durch eine Cu-, Ag- oder Au-Implantation hergestellt werden. Die Struktur ist geeignet, um Experimente zum Vier-Wellen-Mischen (DFWM-Methode) durchzuführen, die außer der Bestimmung von n_2 und β auch Informationen über optische Schaltzeiten liefern.

Es muß bemerkt werden, daß die nichtlinearen Kenngrößen von Metallclustern für eine Anwendung hinreichend groß erscheinen. Das Schlüsselproblem in der Lichtleitertechnologie besteht zur Zeit jedoch in der Optimierung der Eigenschaften nichtlinearer optischer Materi-

alien 3. Ordnung in realen Bauelementegeometrien und unter realen Betriebsbedingungen. Weiterhin können das mechanische, thermische und optische Langzeitverhalten nur an konkreten Bauelementegeometrien getestet werden.

Abb. 39 zeigt zusammenfassend einen Vergleich der elektronischen und der "photonischen" Materialien bezüglich der kritischen Parameter Schaltenergie und Schaltzeit. Es ist zu sehen, daß z.B. Au : SiO₂- und Cu : SiO₂ -Materialsysteme kürzere Schaltzeiten aufweisen als die meisten anderen Materialien (außer PTS - Polymerisiertes Diazethylen), die benötigten Schaltenergien (bisher nur theoretisch abgeschätzt) liegen jedoch über denen der meisten anderen Materialien (vergleichbar mit halbleiterelektronischen Bauelementen), wobei Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen an optimierten Bauelementestrukturen noch fehlen.

2.4.2. Optoelektronik

Ionenstrahl-erzeugte Halbleiter-Nanocluster sind aufgrund ihres Lumineszenz-Effektes vorwiegend für lichtemittierende Bauelemente, wie Lumineszenzbildschirme und lichtemittierende Halbleiterbauelemente interessant. Dabei spielen die Auswahl von Si als Substratmaterial und die Ionenimplantation (oder die Schichtabscheidung durch Sputtern) als wesentlicher technologischer Prozeßschritt hinsichtlich der Kompatibilität zum halbleitertechnologischen Planarprozeß eine besondere Rolle. Wie in den Abschnitten 2.1.3., 2.2.1. und 2.2.2. erwähnt, kann die Lumineszenz entweder durch Photonenanregung (Photolumineszenz, PL) oder durch Elektronenanregung (Elektrolumineszenz, EL) erzeugt werden.

Halbleiter-Nanocluster mit ausgeprägter Lumineszenz können als optische Systeme zur Wellenlängenwandlung eingesetzt werden, wenn es darum geht, Licht kürzerer Wellenlänge (z.B. blau) in Licht längerer Wellenlänge (rot) zu wandeln. Die Anwendung in integrierten optischen Schaltkreisen ist jedoch durch die relativ langen Abklingzeiten der PL im ms-Bereich stark eingeschränkt. Der Einsatz in optisch adressierbaren Bildschirmen ist jedoch durchaus realistisch.

Halbleitercluster in elektrolumineszierenden Si-Bauelementen sind bisher mehr vereinzelt untersucht worden, obwohl das Anwendungspotential als relativ groß eingeschätzt werden kann (ähnlich wie der Einsatz von porösem Silicium). Hauptsächlich zwei technologische Probleme stehen einem breiteren Einsatz gegenüber:

1. Die Halbleitercluster müssen in extrem dünnen Matrixschichten (z.B. SiO₂) erzeugt werden, um das Funktionsprinzip einer in Flußrichtung betriebenen MOS-Diode zu realisieren.
2. Die EL liegt üblicherweise im sichtbaren Wellenlängenbereich und somit müssen über der aktiven Schicht extrem dünne, semitransparente Metall- oder Halbleiterkontakte bzw. transparente ITO-Schichten hergestellt werden, um eine hinreichend große Quantenaus-

beute der Bauelemente zu erreichen.

Hinsichtlich des Anwendungspotentials von Si :SiO₂- und Ge :SiO₂- Schichtsystemen ist die monolithische Integration von LED's im sichtbaren Wellenlängenbereich, Fotodioden und elektronischen Bauelementen in einem Si-Substrat aufgrund der Technologiekompatibilität besonders hervorzuheben.

3. Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten

3.1. Weltweit

Universität/Institut	Aktivität
<i>USA:</i>	
Vanderbilt University Department of Physics and Astronomy Department of Material Science and Engineering Nashville, TN 37235	Metallcluster (R.F. Haglund) (R.F. Magruder III)
Fisk University Physics Department Nashville, TN 37208	Metallcluster (D.O. Henderson)
Oak Ridge National Laboratory Solid State Physics Division Surface Modification and Characterization Facility Oak Ridge, TN 37831	Metallcluster (C.W. White) (R.A. Zuhr)
AT&T Laboratories Murray Hill, NJ 17974	Ionenimplantation für optische Materialien
Sandia National Laboratory Department 1111 Albuquerque, NM 87181	Metallcluster (G.W. Arnold)
California Institute of Technology Thomas J. Watson Laboratory of Applied Physics Pasadena, CA 91125	Halbleiter-Cluster (H.A. Atwater)

Massachusetts Institute of Technology Department of Materials Science and Engineering Cambridge, MA 02139	Er-Dotierung (F.Y.G. Ren)
<i>Japan:</i>	
Nagoya Institute of Technology Department of Material Science and Engineering Nagoya 466	Metallcluster (H. Hosono)
Nagoya University School of Engineering Crystalline Materials Science Nagoya 464-01	Metallcluster (N. Matsunami)
Government Industrial Research Institute Osaka Osaka 563	Metallcluster
Aichi University of Education Department of Material Science Aichi 449	Halbleitercluster (T. Shimizu-Iwayama)
Toyota Central Research & Development Laboratories Aichi-ken 480-11	Metallcluster
Hiroshima-Denki Institute of Technology Department of Electrical Engineering Hiroshima 739-03	Halbleitercluster, Sputtern (K.Kohno)
Matsushita Electric Industries Co. Central Research Laboratory Kyoto 619-02	Metall-Cluster, Sputtern
<i>Europa:</i>	
Unita del Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Fisica della Materia Dipartimento di Fisica 35131 Padova	Metallcluster (P. Mazzoldi)

Instituto Nazionale per la Fisica della Materia Dipartimento di Chimica Fisica 30123 Venezia	Metallcluster (G. Battaglin)
University of Sussex School of Mathematical & Physical Science Brighton, BN1 9QH	Metallcluster (N.D. Skelland) (P.D. Townsend)
FOM Institute for Atomic & Molecular Physics 1098 SJ Amsterdam	Halbleitercluster, Er-Implantation (A. Polman)
University of Surrey Department of Electrical & Electronic Engineering Guilford, Surrey	Halbleitercluster (P.L.F. Hemment)
Universita di Catania Dipartimento di Fisica 95129 Catania	Er-Implantation (F. Priolo)
Centre de Spectrometrie Nucleaire et de Spectrometrie de Masse / CNRS 91405 Orsay	Clusterwachstum (H. Bernas)
Centr d' Elaboration des Matroaux et d' Etudes Structurales / CNRS 31055 Toulouse	Halbleitercluster III-V-Verbindungen (A. Claverie)
A. F. Ioffe Physico-Technical Institute 194021 St. Petersburg	Halbleitercluster, II-VI-Verbindungen (A. Ekimov)

3.2. Deutschland

Forschungszentrum Jülich GmbH Institut für Schicht- und Ionenstrahltechnik 52425 Jülich	Implantation in optische Medien (C. Buchal)
---	---

Institut für Neue Materialien gem. GmbH
Abteilung Glas, Keramik, Verbindungen
66123 Saarbrücken

Metall-Kolloide
(U. Becker)

Technische Universität Berlin
Sonderforschungsbereich 296
10623 Berlin

Wachstumskorellierte
Eigenschaften nieder-
dimensionaler Halblei-
terstrukturen

Die bedeutendsten Forschungseinrichtungen auf dem Gebiet der Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern sind in den USA: die Vanderbilt Universität in Nashville, das Oak Ridge National Laboratorium, die AT&T Laboratorien in Murray Hill, das California Institut für Technologie in Pasadena und das Sandia National Laboratorium in Albuquerque; in Japan: die Nagoya Universität für Technologie und die Aichi Universität; in Europa: die Institute für Physik und Mateialforschung in Padova und Venedig, das FOM Institut in Amsterdam und die Universitäten von Surrey in Guilford und Sussex in Brighton sowie das CNRS-Institut für Spektrometrie in Orsay, mit dem bereits eine Zusammenarbeit im Rahmen des PROKOP-Projektes existiert.

In Deutschland ist auf dem Gebiet der Nanocluster-Herstellung mittels Ionenstrahltechnik nur das Forschungszentrum in Jülich (Institut für Schicht- und Ionenstrahltechnik) hervorzuheben, das sich seit mehreren Jahren mit der Anwendung von Ionenstrahltechniken zur Herstellung neuer optischer Materialien beschäftigt.

Es kann geschlußfolgert werden, daß hinsichtlich der Ionenstrahlsynthese neuer optischer Materialien im Vergleich zum internationalen Forschungs- und Entwicklungsstand in Deutschland offensichtlich ein Nachholebedarf besteht.

4. Schlußfolgerungen

Aus der Studie der Publikationen für den Recherche-Zeitraum 1990-95 lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Für die bedeutenden Teilgebiete der Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern, nämlich die Cu-, Ag- und Au-Metallclustererzeugung und die Si- und Ge-Halbleiterclusterherstellung, liegt ein umfangreiches empirisches Material vor. Das betrifft insbesondere die Untersuchung der für spätere Technologien relevanten Implantationsparameter und die Untersuchung des Einflusses von Temperprozessen auf das Clusterwachstum sowie die Untersuchung der optischen Kenngrößen der Cluster.
Innovations- und Risikopotential von Forschungsthemen auf diesen Gebieten sind als gering einzuschätzen.
2. Das Gebiet der Nanoclustersynthese ableitender III-V- und II-VI-Materialien sowie der ionischen Halbleiter mittels Ionenimplantation ist durch Publikationen praktisch noch nicht belegt. Es ist für dieses Gebiet einzuschätzen, daß die Ionenstrahlsynthese von Verbindungshalbleiter-Cluster sich wesentlich komplizierter gestalten dürfte, als die Erzeugung von Element-Clustern.
Forschungsthemen auf diesem Gebiet sind durch relativ hohe Innovation und ein hohes Risiko gekennzeichnet.
3. Weitgehendst offen sind Fragen zum grundlegenden Verständnis und zur theoretischen Beschreibung des Clusterwachstums (Wachstumskinetik) in Abhängigkeit von den Prozeßparametern und von Einflüssen der Substratmatrix.
Die technischen Voraussetzungen, um die Wachstumskinetik mit TEM-in-situ Experimenten (kombinierter Elektronen- und Ionenstrahl) zu studieren, sind nur in wenigen Forschungslabors vorhanden (Argonne National Laboratory, CNRS-Institut für Spektrometrie Orsay und einige Institute in Japan).
Ein Forschungsthema zur Clusterwachstumstheorie gepaart mit entsprechenden In-situ-TEM-Experimenten kann somit als sehr innovativ charakterisiert werden und besitzt bei vorhandener technischer Ausrüstung ein relativ geringes Risiko.

4. Hinsichtlich der Anwendungsgebiete, Lichtleitertechnik/Photonik bei den Metallclustern und Optoelektronik bei den Halbleiterclustern, wird eingeschätzt, daß sich die zukünftigen Schwerpunkte der Forschung und Entwicklung an der Übertragung der bisher gewonnenen physikalischen (bzw. physikalisch-chemischen) Erkenntnisse auf konkrete "photonische" und optoelektronische Bauelementestrukturen orientieren werden. Das bedeutet vorwiegend Technologie- und Produktentwicklung und beinhaltet die Bauelementeoptimierung und die Untersuchung zum optischen, thermischen und mechanischen Langzeitverhalten der Bauelemente.

5. Literatur

- [1] A. Henglein, Chem. Rev. **89** (1989), 1861.
- [2] H. Weller, Angew. Chem. **105** (1993), 43.
- [3] L.E. Brus, Appl. Phys. **A53** (1991), 465,
- [4] M.M. Kappes, Chem. Rev. **88** (1988), 369.
- [5] C. Courteille et al., J. Appl. Phys. **78** (1995), 61.
- [6] H. Gleiter, Phys. Blätter **47** (1991), 733.
- [7] Sonderbeitrag in Science **254** (1991), 1300.
- [8] MRS Symp. Proc. **256** (1992).
- [9] MRS Symp. Proc. **283** (1993).
- [10] U.Gösele, V. Lehmann, Phys. Blätter **50** (1994), 241.
- [11] K. Tsuetomo et al., Jap. J. Appl. Phys. **28** (1989), 1928.
- [12] B. Potter, J. Simmons, J. Appl. Phys. **68** (1990), 1218.
- [13] M. Fujii et al., Appl. Phys. Lett. **57** (1990), 2692.
- [14] G. Medeiros-Ribeiro et al., Appl. Phys. Lett. **66** (1995), 1767.
- [15] M. Grundmann et al., Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 4043.
- [16] Mat. Sci. & Technol., Ed. R.W. Cahu et al., vol. 9: Glasses and Amorphous Materials. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991.
- [17] R.F. Haglund et al., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **B91** (1994), 493.
- [18] P. Mazzoldi et al., Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. **B91** (1994), 478.
- [19] Ch. Buchal et al., Annu. Rev. Mat. **24** (1994), 125.
- [20] J.E. Tyschenko, IIM-Bericht, unveröffentlicht.
- [21] P.D. Townsend, Rep. Prog. Phys. **50** (1987), 501.
- [22] R.H. Magruder et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B59/60** (1991), 1308.
- [23] R.H. Magruder et al., J. Non-Cryst. Sol. **129** (1991), 46.
- [24] H. Hosono et al., J. Non-Cryst. Sol. **143** (1992), 157.
- [25] R.F. Haglund et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B65** (1992), 405.
- [26] R.F. Haglund et al., Optics Letters **18** (1993), 373.
- [27] L. Yang et al., J. Opt. Soc. Am. **B11** (1994), 457.
- [28] R. H. Magruder et al., J. Appl. Phys. **76** (1994), 708.
- [29] N. D. Skelland, P.D. Townsend, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B93** (1994), 433.
- [30] P. Mazzoldi et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B91** (1994), 505.
- [31] R. Bertoncetto et al., J. Appl. Phys. **77** (1995), 1294.
- [32] R.F. Haglund et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. ... (1994),
- [33] G. W. Arnold, J. A. Borders, J. Appl. Phys. **48** (1977), 1488.
- [34] N. Matsunami, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. **63** (1993), 2050.
- [35] P. Mazzoldi et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. **B80/81** (1993), 1192.

- [36] R. A. Wood et al., *J. Appl. Phys.* **74** (1993), 5754.
- [37] N. Matsumi, H. Hosono, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B80/81** (1993), 1233.
- [38] N. D. Skelland et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B90** (1994), 446.
- [39] R. H. Magruder et al., *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993), 1730.
- [40] C. W. White et al., *Mat. Res. Soc. Symp.* **316** (1994), 499.
- [41] C.W White et al., *Proc. 3rd Int. Conf. Advanced Materials*, Amsterdam, Elsevier, (1994), im Druck.
- [42] K. Fukumi et al., *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 3075.
- [43] G. Mie, *Ann. Phys.* **25** (1908), 377.
- [44] C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc.* **203** (1904), 385.
- [45] P.N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Non-Linear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1990).
- [46] C. Flytzanis et al., in "Nonlinear Optics in Composite Materials" in "Progress in Optics", ed. by E. Wolf, North Holland, Amsterdam, vol. 29, (1991).
- [47] H. Hosono et al., *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992), 2613.
- [48] R. H. Magruder R.A. Zuhr, *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 3546.
- [49] R. A. Zuhr et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 457.
- [50] T. Shimizu-Iwayama et al., *J. Appl. Phys.* **75** (1994), 7779.
- [51] H. A. Atwater et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 409.
- [52] T. Komada et al., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B96** (1995), 387.
- [53] T. Shimizu-Iwayama et al., *Jap. J. Appl. Phys. Pt. 2*, **34**, Suppl. 34-1 (1994), 86.
- [54] C.W. White et. al., *Mat Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 487.
- [55] L. E. Brus, *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-22** (1986), 1909.
- [56] J. R. Philips et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 475.
- [57] C. M. Yang et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* ...(?)
- [58] T. Takayahara, K. Takeda, *Phys. Rev. B: Cond. Matt.* **B46** (1992), 15578.
- [59] R. H. Magruder et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **152** (1993), 258.
- [60] D. O. Henderson et al., in "Properties and Characteristics of Optical Glass III", *Proc. SPIE*, im Druck.
- [61] Y. Takeda et al., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B91** (1994), 515.
- [62] H. Hosono et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **142** (1992), 287.
- [63] H. Hosono et al., *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992), 2747.
- [64] T. Tagami et al., *Mat Res. Soc. Symp. Proc.* **128** (1989), 519.
- [65] K. Oyoshi et al., *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.* **B59/60** (1991), 1324.
- [66] S. H. Morgan et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 469.
- [67] A. Pollman et al., *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990), 2859.
- [68] A. Pollman et al., *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 3778.
- [69] A. Pollman et al., *Nucl. Instr. Meth in Phys. Res.* **B59/60** (1991), 1313.

- [70] E. Snoeks et al., *J. Appl. Phys.* **73** (1993), 8179.
- [71] N. Can et al., *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 1871.
- [72] S. Lombardo et al., *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 6504.
- [73] M. Flensters et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 463.
- [74] F.Y.G. Ren et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **301** (1993), 87.
- [75] A. Polman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 386.
- [76] F. Priolo et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 397.
- [77] F.Y.G. Ren et al., *Mat. Res. Symp. Proc.* **316** (1994), 493.
- [78] I. deMaat-Gersdorf et al., *Semicond. Sci. & Technol.* **10** (1995), 666.
- [79] A. Ekimov et al., *J. Cryst. Growth*, **151** (1995), 38.
- [80] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991), 856.
- [81] A. Gupta et al., *Semicond. Sci. & Technol.* **10** (1995), 698.
- [82] Z. Chen, G. Bosmann, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993), 708.
- [83] L. Wang et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **316** (1994), 445.
- [84] K. Kohno et al., *Jap. J. Appl. Phys.* **33** (1994) Pt. 1, 6616.
- [85] I. Tanahashi et al., *J. Mat. Res.* **10** (1995), 362.
- [86] G.G. Quin et al., *J. Appl. Phys.* **78** (1995), 2006.
- [87] C.W. Bates, Q. Y. Chen, *Materials Lett.* **23** (1995), 7.
- [88] M. Sheik-Bahae et al., *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-26** (1990), 760.
- [89] A. L. Smirl et al., *Opt. Commun.* **34** (1980), 463.
- [90] G. I. Stegemann et al., *IEEE J. Lightwave Technol.* **LT-6** (1988), 953.
- [91] G. I. Stegemann et al., *J. Opt. Soc Am. B*, **B-6** (1989), 652.
- [92] B. E. A. Saleh, M.C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley, Interscience, New York, 1991.

Tabelle 1.A: Implantation von Cu

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Mittel-energie	Fused Silica, Spectrosil (Typ A)	Cu ⁺	160	1·10 ¹⁶ 1·10 ¹⁷	0,7...7,5	RT	-	-	-	[22],[23] [26],[27] [28]
Nieder-energie, Doppel-implant	Fused Silica (Typ III)	Cu ⁺ und Cu ⁺	160 und 35	(2...6)·10 ¹⁶ und (2...6)·10 ¹⁶	4 und 4	RT	-	-	-	[24]
Mittel-energie	Fused Silica	Cu ⁺	160	0,5;1;3; 6·10 ¹⁶	7,5	RT	-	-	-	[25]
Nieder-energie, Heiz-target	Fused Silica, Spectrosil (Typ A)	Cu ⁺	55	6,4·10 ¹⁶	10	RT, 373, 498, 623, 873, 1123	-	1	Vakuum	[29]

Tabelle 1.A: Implantation von Cu (Fortsetzung)

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Nieder-energie	Fused Silica, Corning #9740, PYREX, BSG, SLG	Cu ⁺	90	5·10 ¹⁶	< 2	RT	-	-	-	[30],[31]
Nieder- bis Hoch-energie	Fused Silica, Float glass, Sapphire	Cu ⁺	60...3500	(0,1...15)·10 ¹⁶	0,7...7,5	RT, 400...600	-	?	?	[32]

Tabelle 1. B: Implantation von Ag

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant. - Temperatur. T _i (°C)	Ausheil-Temperatur. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Mittel-energie, Kühl-target	Lithia-alumina-silica-glas	Ag ⁺	275... 285	1·10 ¹⁶	1...2 0,2...0,3	RT, -193	Not Ann. 200...550	- 0,25...13	- ?	[33]
Nieder-energie	Fused Silica, Alkaline-earth-metaphosphate-glass	Ag ⁺	150	(0,1...60)·10 ¹⁶	1,5...14	RT (50...150)	-	-	-	[34], [37]
Mittel-energie	Fused silica, Corning #9740, PYREX, BSG, SLG	Ag ⁺	270	1,5·10 ¹⁶	?	RT	-	-	-	[35]

Tabelle 1. B: Implantation von Ag (Fortsetzung)

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Nieder-energie	Float-glass	Ag ⁺	60	4·10 ¹⁶	?	RT	RTA, Furnace 700	12 ns, (10...45) s 0,17	?	[36]
Nieder-energie, Heiz-target	Soda-lime-silica	Ag ⁺	55	6,4·10 ¹⁶	10	RT, 100, 225, 350, 600	-	1	Vakuum	[29],[38]
Hoch-energie	Fused Silica	Ag ⁺	1800	(2,8...12)·10 ¹⁶	?	RT	?	?	?	[41]

Tabelle 1. C: Implantation von Au

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Hoch-energie	Fused Silica, Corning #9740	Au ⁺	2750	1,5·10 ¹⁷	?	RT	1100, 900	2,2 5,0	Ar+4%H ₂	[39]
Hoch-energie, Heiz-target	Fused Silica Corning #9740	Au ⁺	2750	3·10 ¹⁶ ... 1,5·10 ¹⁷	?	LN ₂ ... 600	900... 1100, 1100	5,0 2,2 2,2	O ₂ Ar+4%H ₂ O ₂	[40]
Hoch-energie	Fused Silica	Au ⁺	2750	1,5·10 ¹⁷	?	RT, 600	-	-	-	[41]
Hoch-energie	Fused Silica	Au ⁺	1500	5·10 ¹⁶ ... 1·10 ¹⁷	0,68	RT	700, 800, 900,1000, 1100, 1200	0,5...36	Luft	[42]

Tabelle 2.: Zusammenfassung der Implantations- und Temperbedingungen für Cu, Ag, Au

Prozeßparameter	Cu	Ag	Au
Energie E (keV)	35...160; 3500	55...285; 3500	1500...4400
Dosis D (cm ⁻²)	(1...10)·10 ¹⁶	(0,1...60)·10 ¹⁶	(0,1...15)·10 ¹⁶
Stromdichte j (µA/cm ²)	0,7...10	0,2...14	0,5...2,0
Targettemperatur T _i (°C)	RT...1100	RT...600	LN ₂ , RT,...600
Tempertemperatur T _A (°C)	-	(max. 700)	700...1200
Temperzeit t _A (h)	1 (während Implantation)	12 ns ...0,17 (RTA), 1	0,5...36
Temperathmosphäre	Vakuum (in Implantations- kammer)	?, Vakuum (in Implantations- kammer)	Luft, O ₂ , Ar + 4%H ₂

Tabelle 3: Metallclusterformierung durch Co-Implantation

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Mittel-energie	Fused Silica	Cu ⁺ und F ⁺	160 und 40	6·10 ¹⁶ und 3·10 ¹⁶	2,5 und 2,5	RT und RT	-	-	-	[47]
Mittel-energie	Fused Silica, BSG,SLG	Cu ⁺ und N ⁺ , Ar ⁺	90 und 100, 100	5·10 ¹⁶ und 1,5·10 ¹⁷ , 1,0·10 ¹⁷	< 2,0	RT und RT	-	-	-	[30],[31]
Mittel-energie	Fused Silica, BSG,SLG	Ag ⁺ und N ⁺	270 und 100	1,5·10 ¹⁶ und 1,5·10 ¹⁶	?	RT und RT	-	-	-	[35]
Hoch-energie	Fused Silica	Au ⁺ und Ag ⁺	2750 und 1800	(2,8...12)·10 ¹⁶ und ((3...15)·10 ¹⁶	?	600 und RT	-	-	-	[41]
Mittel-energie, Kühl-target	Fused Silica Corning #9740	In ⁺ und Ag ⁺	320 und 305	12·10 ¹⁶ (In+Ag-Gesamt-dosis)	?	~ (-193) und ~ (-20)	-	-	-	[48]
Mittel-energie	Fused Silica, Corning # 9740	Cu ⁺ und Ag ⁺	160 und 300	6·10 ¹⁶ und 1,2, 4·10 ¹⁶	2,5 und 2,0	RT	-	-	-	[49]

Tabelle 4. A: Implantation von Si

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Hoch-energie, Kühl-target	Fused Silica	Si ⁺	1000	(1...4)·10 ¹⁷	5	LN ₂ , RT	200... 1100	0,5...16	Vakuum	[50]
Nieder-energie	100 nm SiO ₂ auf <100>-Si	Si ⁺	50	1,2,5·10 ¹⁶	?	RT (?)	400... 1000	0,6	Vakuum	[51]
Mittel-energie	500 nm SiO ₂ auf <100>-Si	Si ⁺	150, 200	(1...6)·10 ¹⁷	2...4	RT	900, 1100 1300	0,25...2,0	N ₂	[52]
Hoch-energie	1,75 μm SiO ₂ auf <100>-Si	Si ⁺	1000	(1...4)·10 ¹⁷	1	RT	1100	1,5	Vakuum	[53]
Mittel-energie, Heiz-target	α-Al ₂ O ₃ , Fused Silica	Si ⁺	400	6·10 ¹⁶ , 6·10 ¹⁷	?	RT, 650	800... 1100	0,5...2,0	Ar + 4% H ₂	[54]

Tabelle 4. B: Implantation von Ge

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Nieder-energie	100 nm SiO ₂ auf <100>-Si	Ge ⁺	70	1,2,5·10 ¹⁶	?	RT (?)	400... 1000	0,5	Vakuum	[51]
Mittel-energie, Heiz-target	α-Al ₂ O ₃ , Fused Silica	Ge ⁺	500	6·10 ¹⁶ , 6·10 ¹⁷	?	RT, 650	800... 1100	0,5...2,0	Ar + 4% H ₂	[54]
Nieder-energie	100 nm SiO ₂ auf <100>-Si, 150 nm SiO ₂ auf NaCl	Ge ⁺ Ge ⁺ und Ge ⁺	80 200 und 120	1·10 ¹⁶ 3·10 ¹⁶ und 2·10 ¹⁶	?	RT (?)	300...800	0,17...4,0	Ar	[56]
Nieder-energie	100 nm SiO ₂ auf <100>-Si	Ge ⁺	70	2·10 ¹⁶	?	RT (?)	600, 800, 1000, 1200	?	?	[57]

Tabelle 5. Implantation von Pb, Sn und P, Sb

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j (μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Mittel-energie	Fused Silica, Suprasil Typ A	Pb ⁺	320	(1,3...6,0) · 10 ¹⁶ 2,2 · 10 ¹⁶	5,1 1,0	RT	-	-	-	[25]
Mittel-energie	Fused Silica	Sn ⁺	400	(1...2) · 10 ¹⁶	1,0	RT	-	-	-	[61]
Mittel-energie	Fused Silica	P ⁺	180	3 · 10 ¹⁵ ... 5 · 10 ¹⁷	2,5	RT	-	-	-	[62], [63]
Mittel-energie	Fused Silica	Sb ⁺⁺	160	6 · 10 ¹⁶	5,0	RT	500... 1000	1,0	Ar, O ₂	[66]

Tabelle 6: Implantation von Eu und Er

Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j (μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Hoch-energie	10 μm SiO ₂ , 2 μm PSG, 120 nm Si ₃ N ₄	Er ⁺ , Er ⁺⁺	550... 3500	3,8·10 ¹⁵ ... 9,0·10 ¹⁶	0,5	RT	200... 1200	1,0	Vakuum	[67], [68]
Hoch-energie	Fused Silica	Er ⁺	2900	(0,34..3,4) · 10 ¹⁶	?	RT	900	1,0	Vakuum	[69]
Mittel-energie	SLG	Er ⁺	500	8,6·10 ¹⁴ 1,8·10 ¹⁶	0,5	RT	300... 650	1,0	Vakuum	[70]
Mittel-energie	α-Al ₂ O ₃	Eu ⁺	460	1·10 ¹⁶	?	RT	100... 1200, Laser	1,0 12 ns	?	[71]
Nieder-energie	30 nm SIPOS*) auf p-Si	Er ⁺	35	(2,5...5,0) · 10 ¹⁴	?	RT	400... 1000, RTA	5 min	N ₂	[72]
Hoch-energie	LiNbO ₃	Er ⁺	3500	5·10 ¹⁵ ... 3·10 ¹⁶	?	RT	1060	RTA: 1 min Furnace: 0,25...8,0	O ₂	[73]

*) SIPOS: Semi - Insulating Polycrystalline Silicon

Tabelle 7 Implantation von Er in Silicium

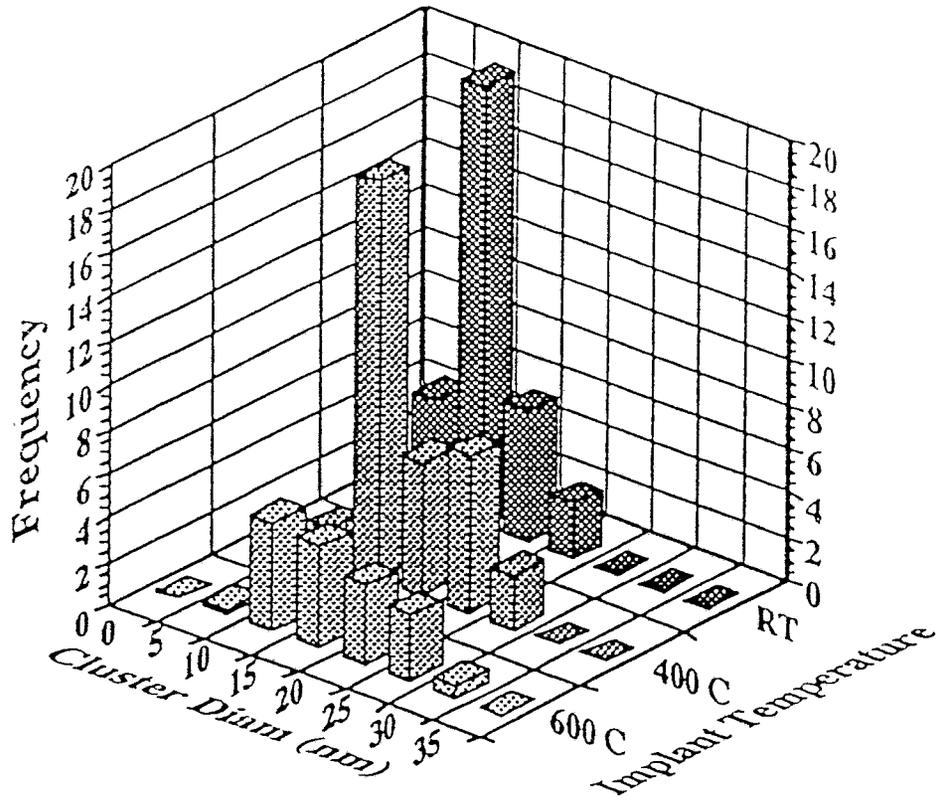
Verfahren	Substrat-Material	Implant. Ion	Energie E (keV)	Dosis D (cm ⁻²)	Strom-dichte j(μA/cm ²)	Implant.-Temperat. T _i (°C)	Ausheil-Temperat. T _A (°C)	Ausheil-zeit t _A (h)	Ausheil-atmosph.	Quelle
Mittel-energie, Kühl-target	<100>-Si, CZ-Si	Er ⁺	250	9·10 ¹⁴	?	LN ₂	500... 1000, Furnace + RTA	?	?	[75]
Hoch-energie	<100>-Si, CZ-Si	Er ⁺ und O ⁺	500... 5000 und 150... 1400	2·10 ¹⁴ und 1·10 ¹⁵ ... 1·10 ¹⁶	?	300	620	3,0	?	[76]
Hoch-und Mittel-energie	<111>-Si, FZ-Si	Er ⁺ und F ⁺	1000. und 150	1·10 ¹³ und 1·10 ¹³ ... 1·10 ¹⁵	?	RT	700... 1100	0,5...10	Ar	[77]
Hoch-energie	FZ-Si, CZ-Si, Fused Silica	Er ⁺	1000	1,6·10 ¹⁵ , 1,0·10 ¹³ , 1,7·10 ¹⁵	?	RT (?)	450, 550; 450, 550; 900	1,2; 1,2; 0,5	Cl-haltige Atmosph. (?)	[78]

Tabelle 8: Implantation von Cd und Se

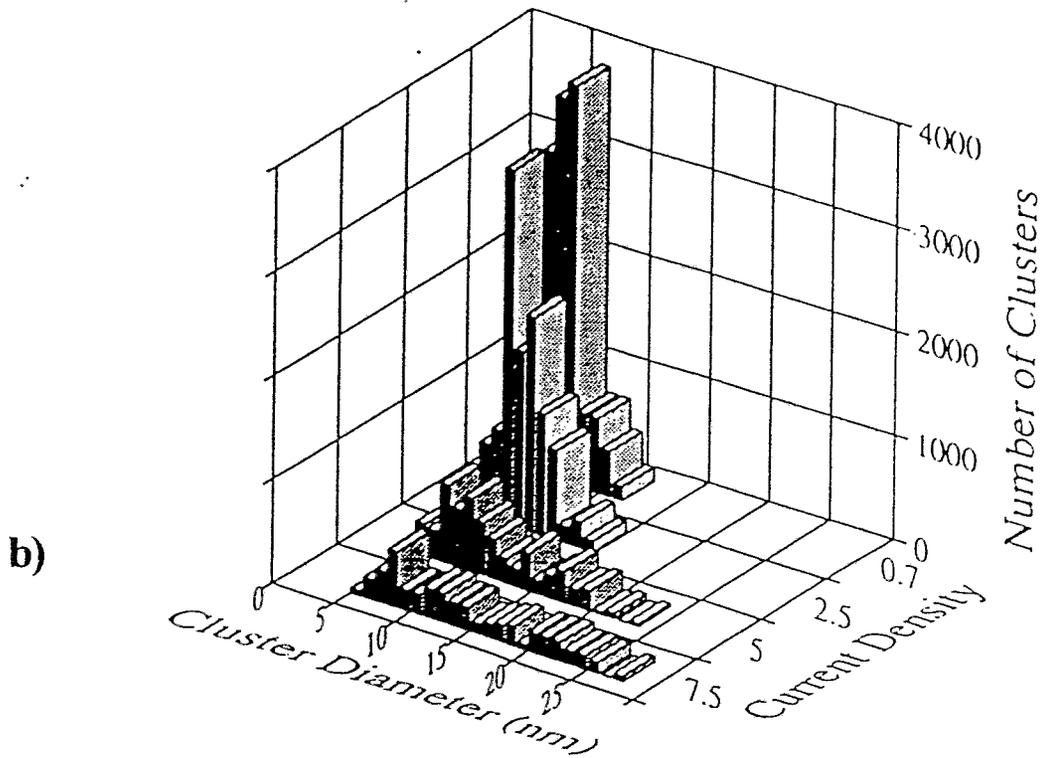
Substrat-Material	Energie E (keV)		Dosis D (cm ⁻²)	Ausheil-Temperatur T _A (°C)	Ausheilzeit t _A (h)	Ausheilat-mospäre
	Cd	Se				
SiO ₂ auf Fused Silica	450	350	2,0·10 ¹⁵ , 3,0·10 ¹⁶ , 1,0·10 ¹⁷	1060	2...10	?
	230	180	7,1·10 ¹⁴	900	2...4	
	90	80	3,9·10 ¹⁴			
	30	30	1,6·10 ¹⁴			

Tabelle 9. Kathodenzerstäubung

Substrat	Targetmaterial	Trägergas	Gasdruck p (Pa)	Leistung P (W)	Substrattemperatur T _s (°C)	Schichtdicke d _s (nm)	Temperatur T _A (°C)	Temperaturzeit t _A (min)	Temperatmosph.	Quelle
Fused Silica, c-Si; Substratheizung	4" SiO ₂ und 10x10x1 mm ³ c-Si Chips	Ar	5*10 ⁻³ Torr	200	300...800, Halogenlampenheizung	200...300	-	-	-	[84]
SiO ₂ , GaAs	Multi-target, 3" Ag, 3" SiO ₂	Ar	2,0	20, 200	"RT"	Sputterzeit: 10 s (Ag), 60s(SiO ₂)	200...800	?	Luft	[85]
<100>-Si, p-Typ	SiO ₂ und Si-Chips	Ar	2,0	?	"RT"	4	600, 800, 1100	30	N ₂	[86]
Al ₂ O ₃	Multi-target, Ag, Si, C	Ar	?	?	"RT"	1000 mit 20 nm SiO ₂ od. (3...5) nm C Top-layer	-	-	-	[87]



a)



b)

Abb. 1: Histogramm der Verteilung der Clusterdurchmesser für das Materialsystem Cu:Quarzglas: a) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur T_i während der Implantation [32], b) in Abhängigkeit von der Ionenstromdichte j [28].

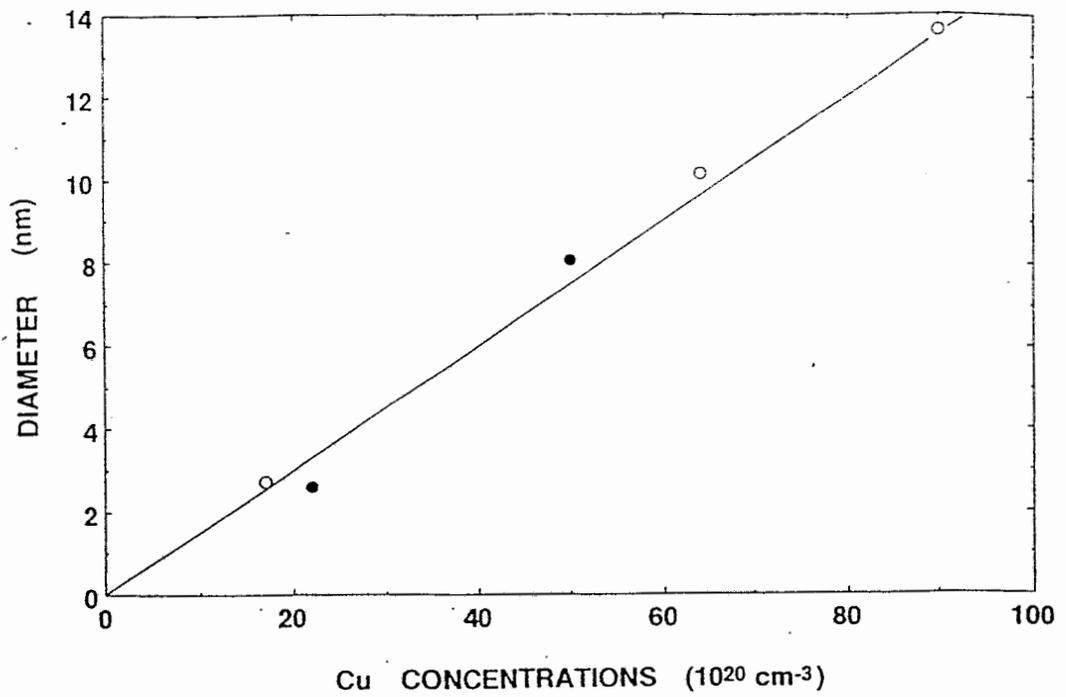


Abb. 2: Abhängigkeit des Clusterdurchmessers von der Cu-Volumenkonzentration im Peak des implantierten Profils [24].

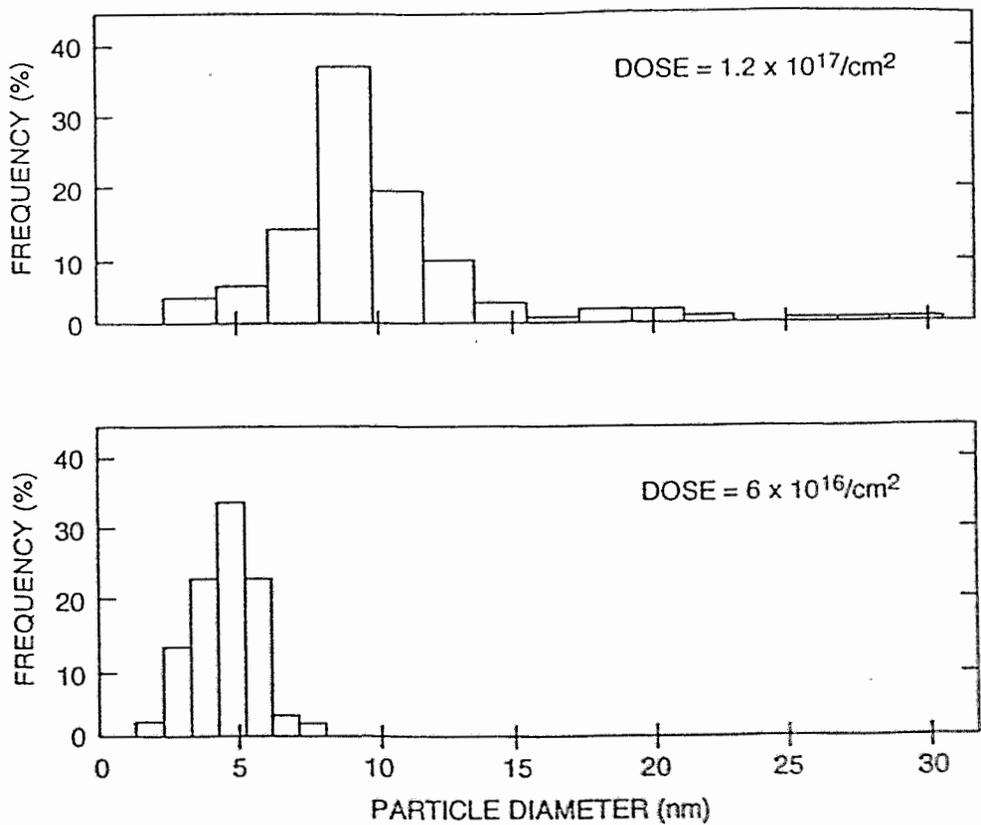


Abb. 3: Ag-Clustergrößenverteilung in Quarzglas in Abhängigkeit von der Ag-Implantationsdosis [41].

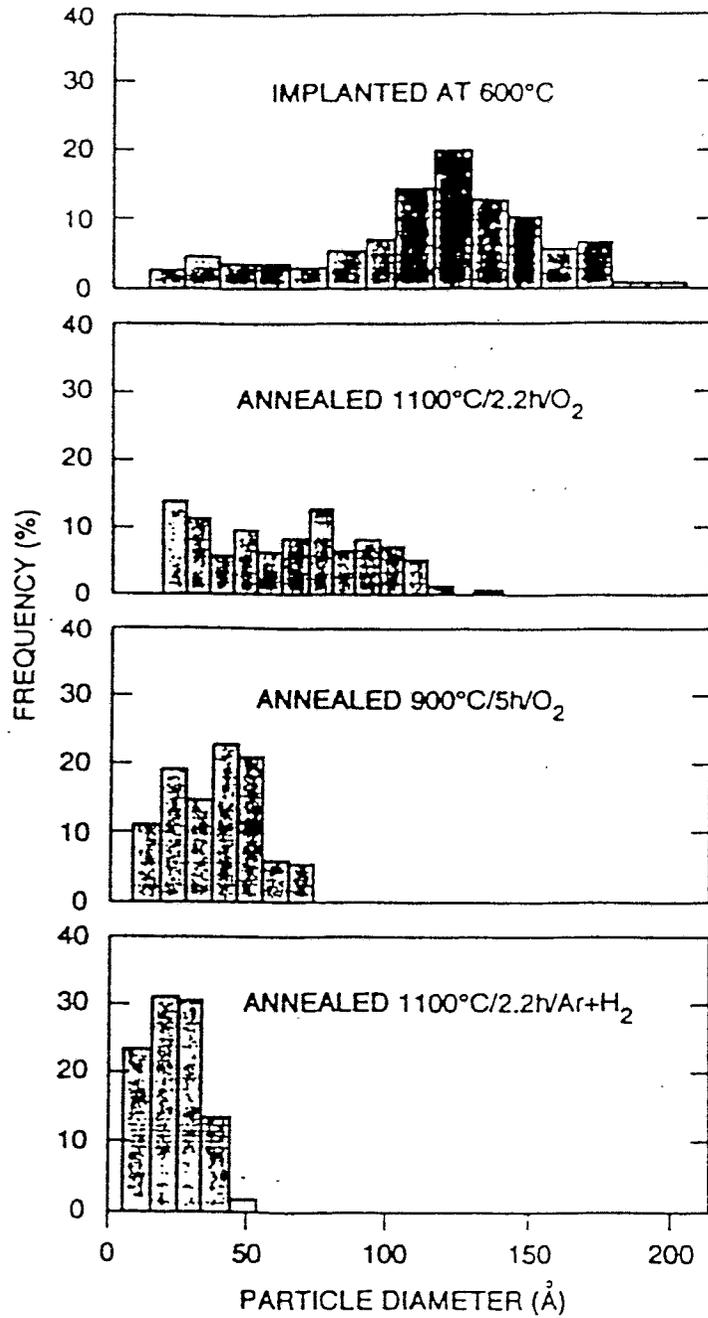


Abb. 4: Einfluß der Temperbedingungen auf die Au-Clustergrößenverteilung in Quarzglas nach Au⁺-Implantation, E = 2,75 MeV, D = 1,5·10¹⁷ cm⁻²) [40].

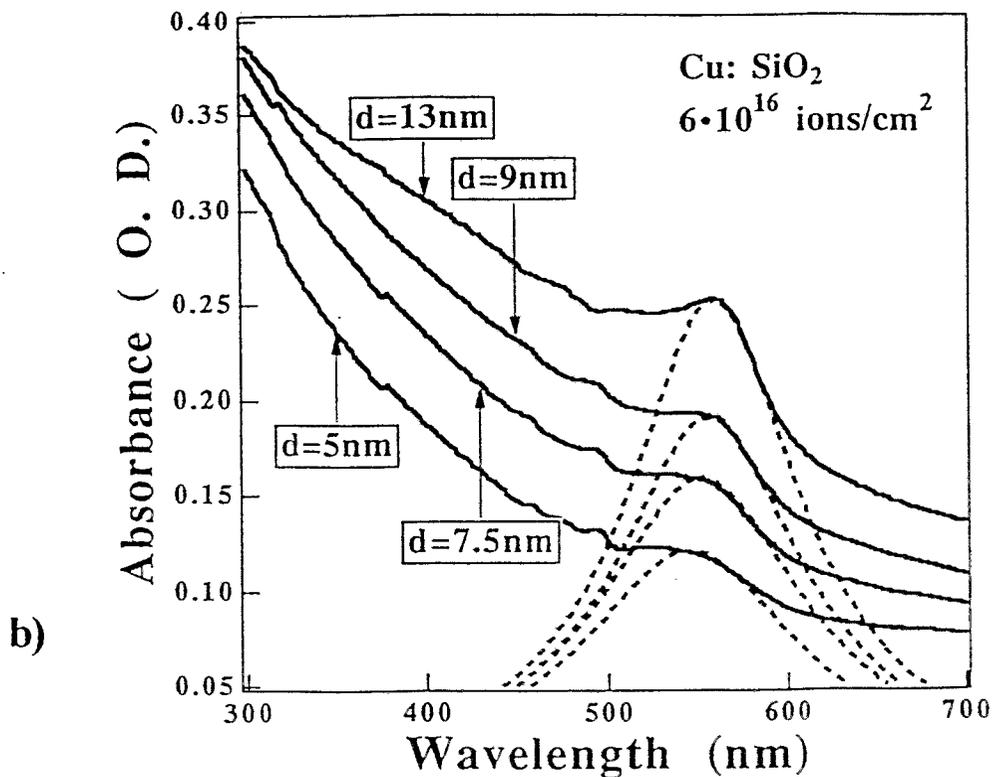
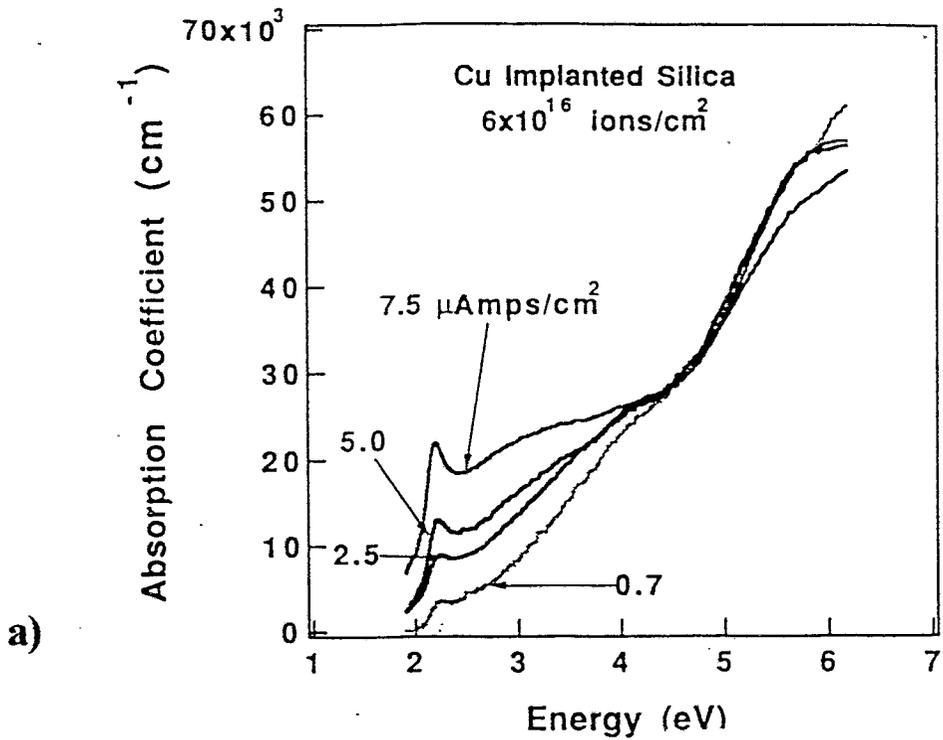


Abb. 5: Änderung des Absorptionskoeffizienten α von Quarzglas nach Cu-Implantation: a) in Abhängigkeit von der Ionenstromdichte j [28], b) in Abhängigkeit vom mittleren Cu-Clusterdurchmesser [17].

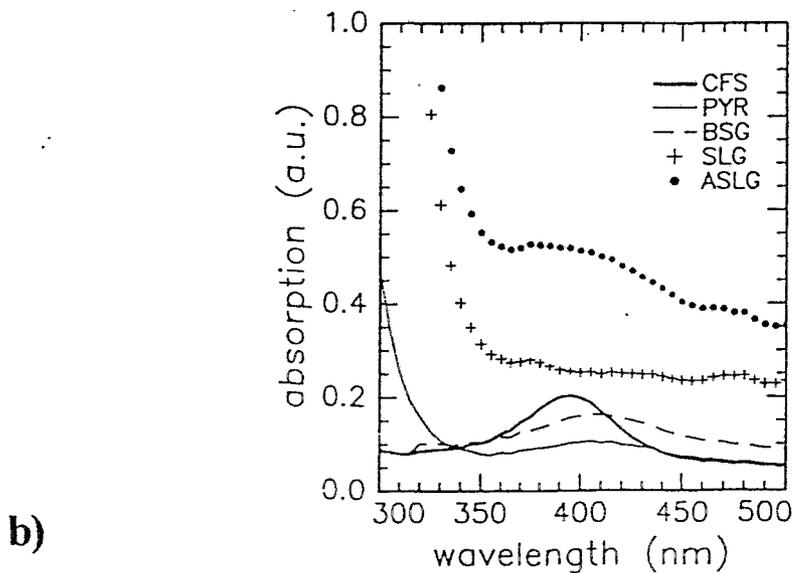
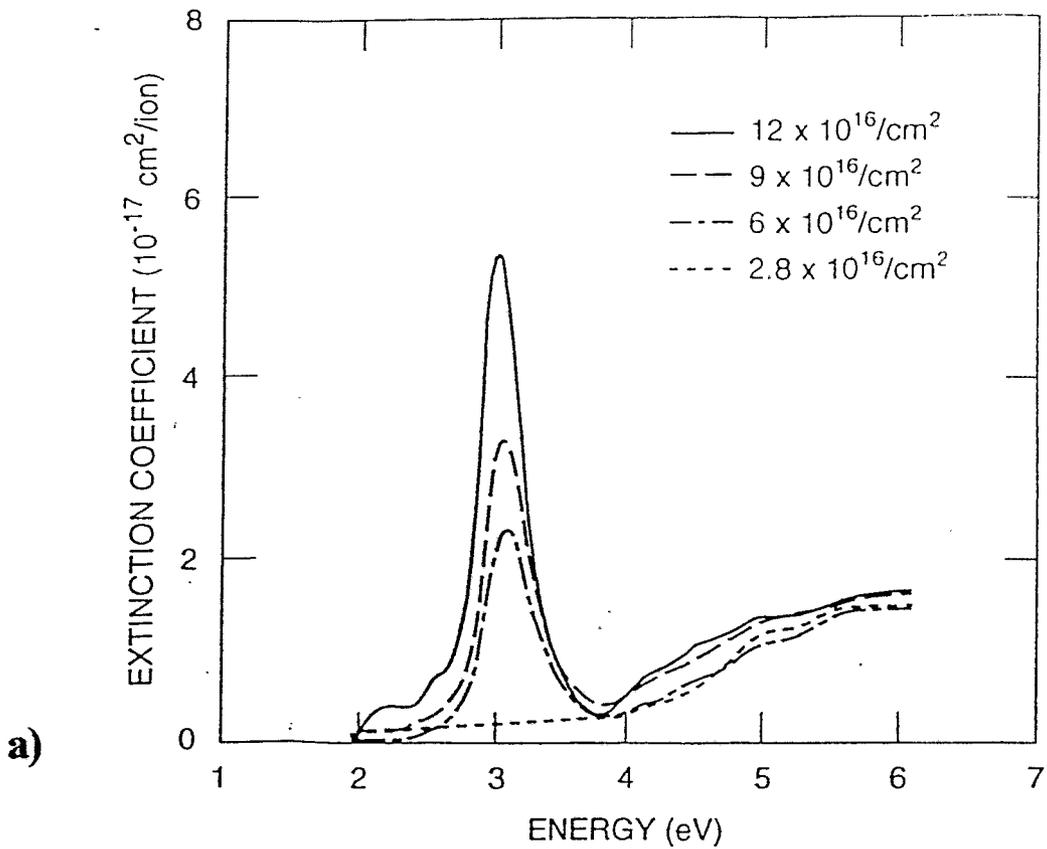


Abb. 6: Änderung der Absorption von verschiedenen Gläsern nach Ag-Implantation: a) Quarzglas, Einfluß der Implantationsdosis D bei $E = 1,8 \text{ MeV}$ [19], b) Substrateinfluß bei $E = 270 \text{ keV}$, $D = 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ [35].

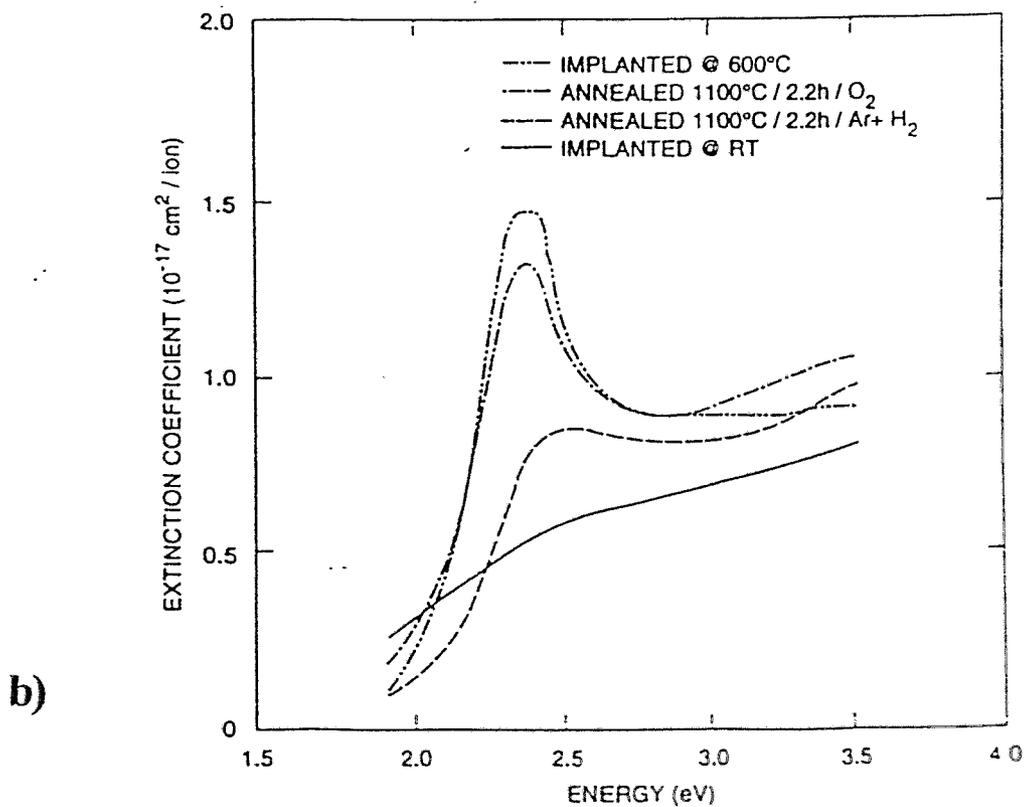
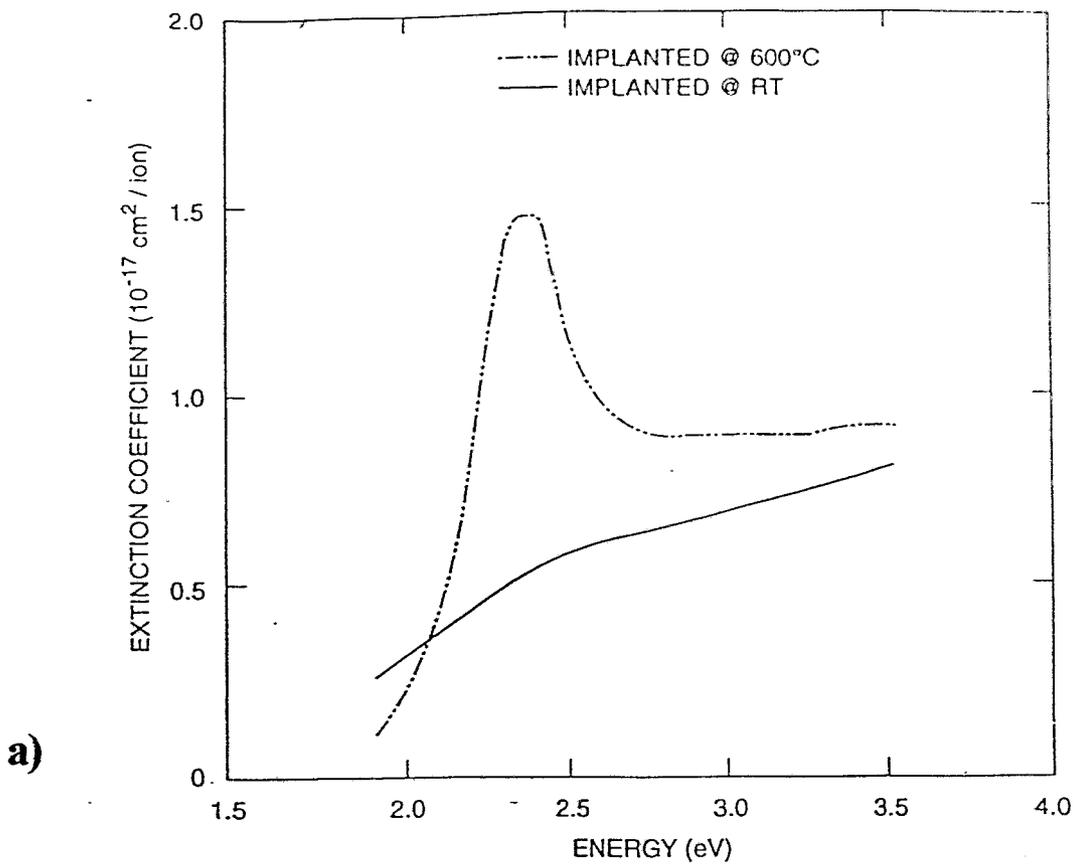


Abb. 7: Absorptionskurven von Au-implantiertem Quarzglas: a) Einfluß der Substrattemperatur T_i während der Implantation ($E = 2,75 \text{ MeV}$, $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [19], b) Einfluß der Ausheilatmosphäre während des Temperprozesses ($E = 2,75 \text{ MeV}$, $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [40] und c) Einfluß der Temperzeit t_A (Implantation: $E = 1,5 \text{ MeV}$, $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), mit Erhöhung des Absorptionspeaks ist t_A entsprechend: as-implanted, 30 min, 4 h, 16 h und 36 h [42].

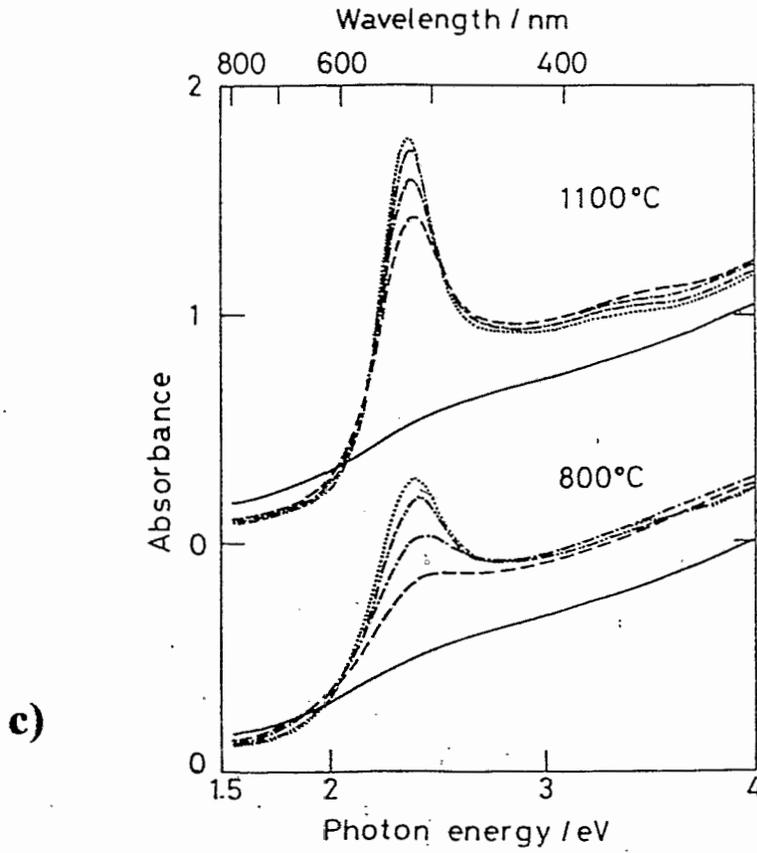


Abb. 7: Absorptionskurven von Au-implantiertem Quarzglas: a) Einfluß der Substrattemperatur T_i während der Implantation ($E = 2,75 \text{ MeV}$, $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [19], b) Einfluß der Ausheilatmosphäre während des Temperprozesses ($E = 2,75 \text{ MeV}$, $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) [40] und c) Einfluß der Temperzeit t_A (Implantation: $E = 1,5 \text{ MeV}$, $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$), mit Erhöhung des Absorptionspeaks ist t_A entsprechend: as-implanted, 30 min, 4 h, 16 h und 36 h [42].

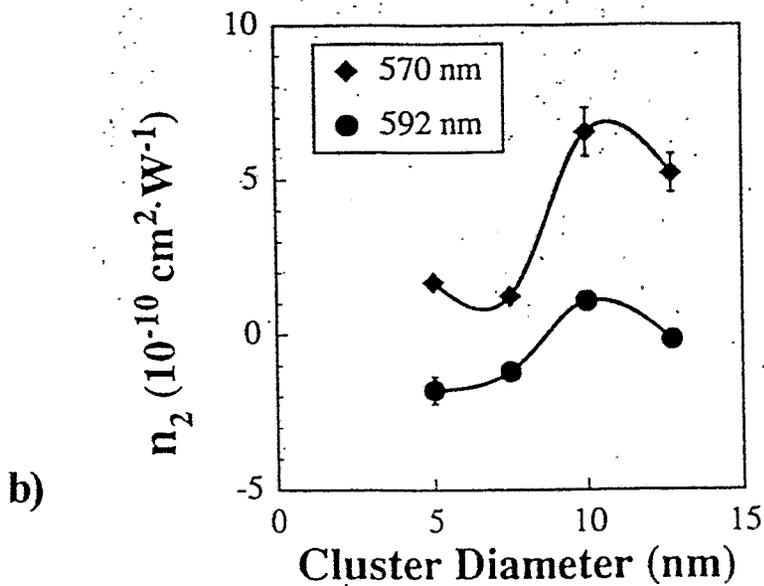
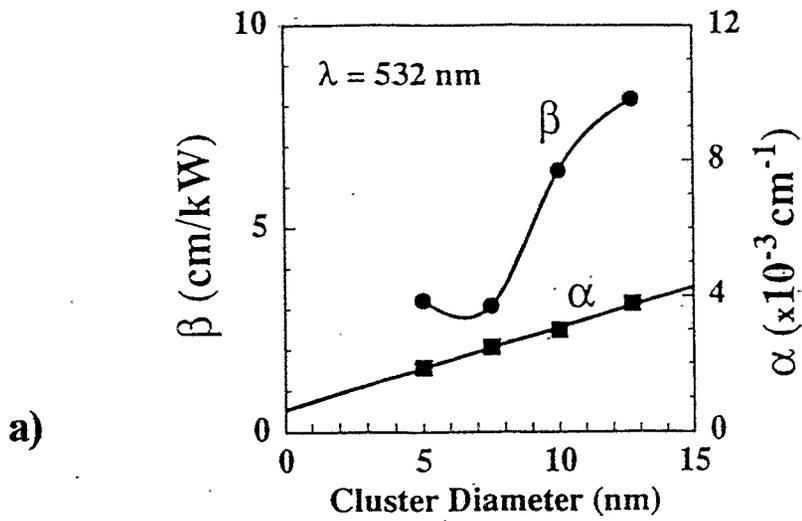


Abb. 8: Nichtlineare optische Kenngrößen für Cu-implantiertes Quarzglas: a) Vergleich des linearen (Ein-Photonen-) und des nichtlinearen (Zwei-Photonen-) Absorptionskoeffizienten bei $\lambda = 532 \text{ nm}$ als Funktion des Clusterdurchmessers, b) Nicht-linearer Brechungsindex als Funktion des Clusterdurchmessers für verschiedene Anregungswellenlängen λ [28].

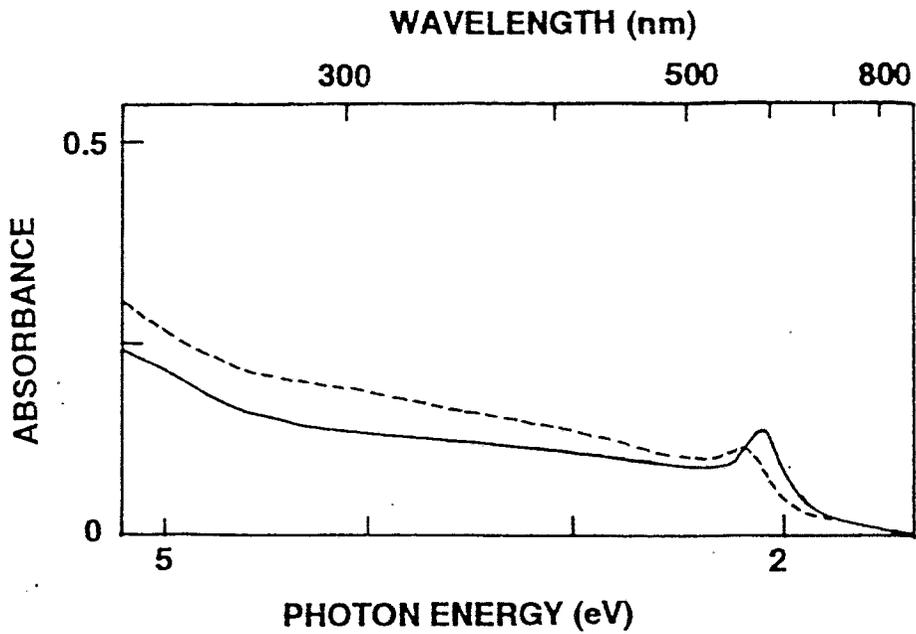


Abb. 9: Einfluß der Co-Implantation von Cu⁺- und F⁺-Ionen in Quarzglas auf das Absorptionsspektrum: ----- Cu⁺ (E = 160 keV, D = 6·10¹⁶ cm⁻²), — Cu⁺ (E = 160 keV, D = 6·10¹⁶ cm⁻²) und F⁺ (E = 40 keV, D = 3·10¹⁶ cm⁻²) [47].

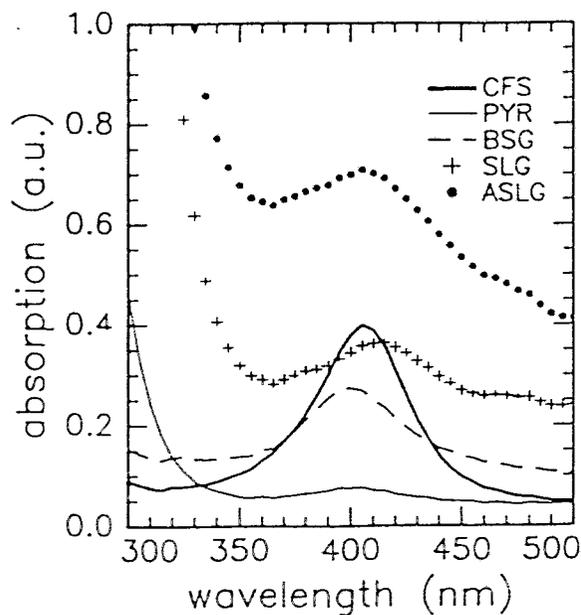


Abb. 10: Absorptionsspektrum für verschiedene Co-implantierte Gläser: Ag (E = 270 keV, D = 1,5·10¹⁶ cm⁻²) und N⁺ (E = 100 keV, D = 1,5·10¹⁷ cm⁻²) [35].

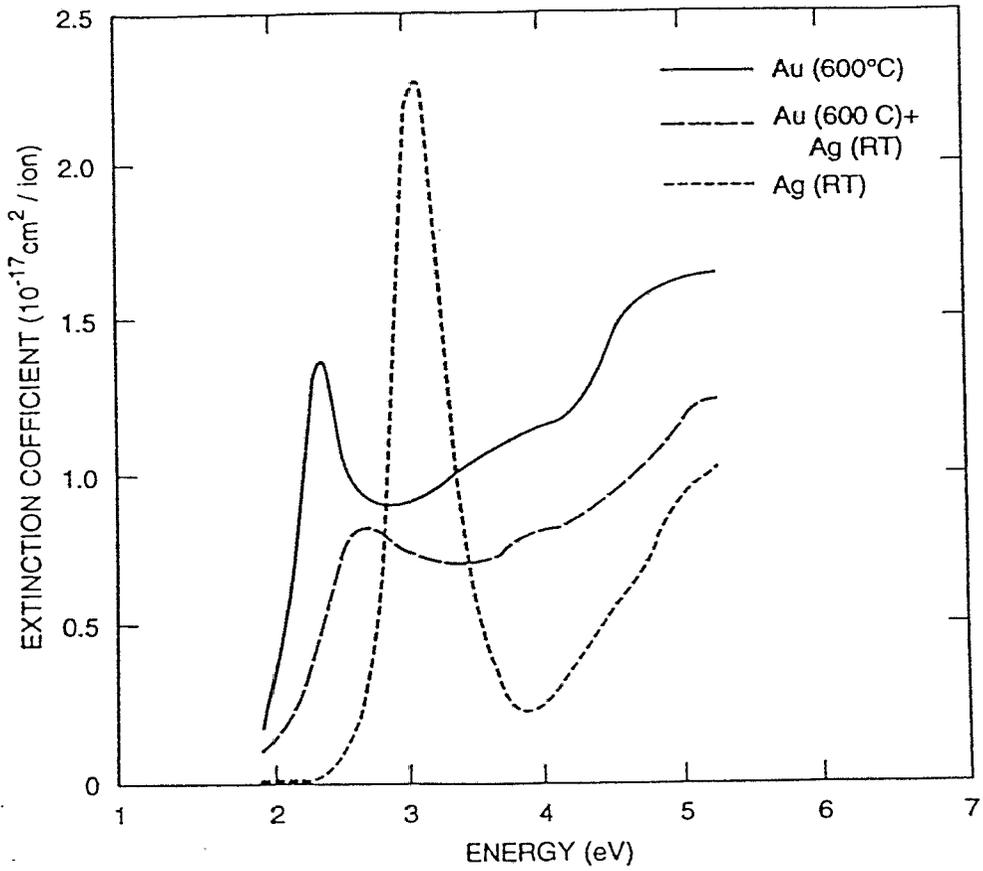


Abb. 11: Optisches Absorptionsspektrum von Quarzglas nach Co-Implantation von Au und Ag im Vergleich zu den Absorptionskurven von individuellen Au- und Ag-Nano-clustern [19].

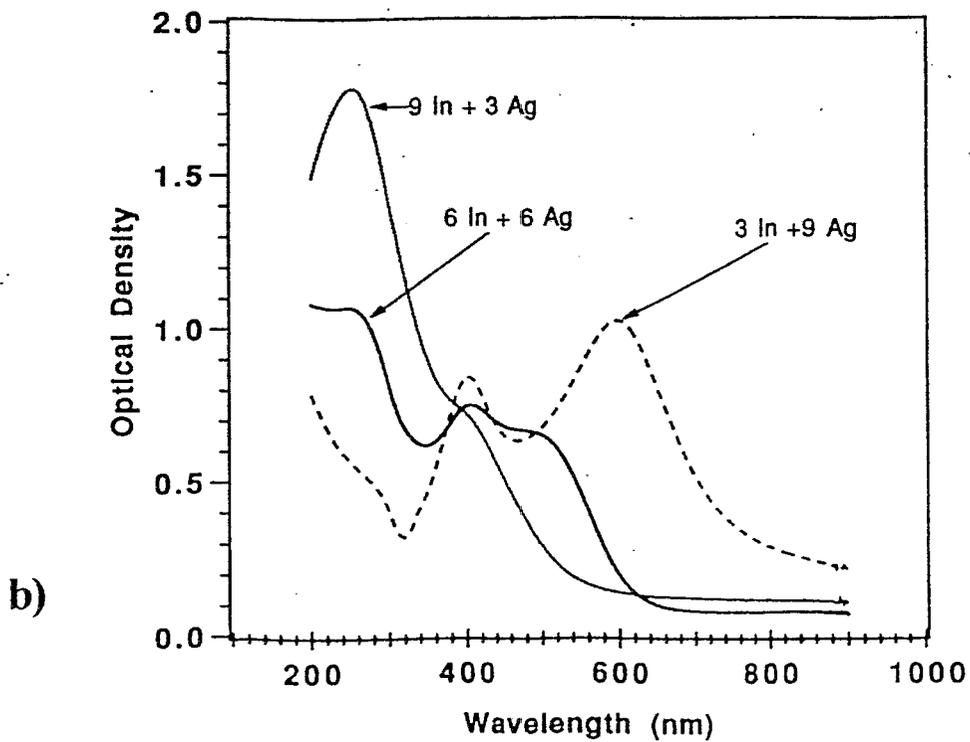
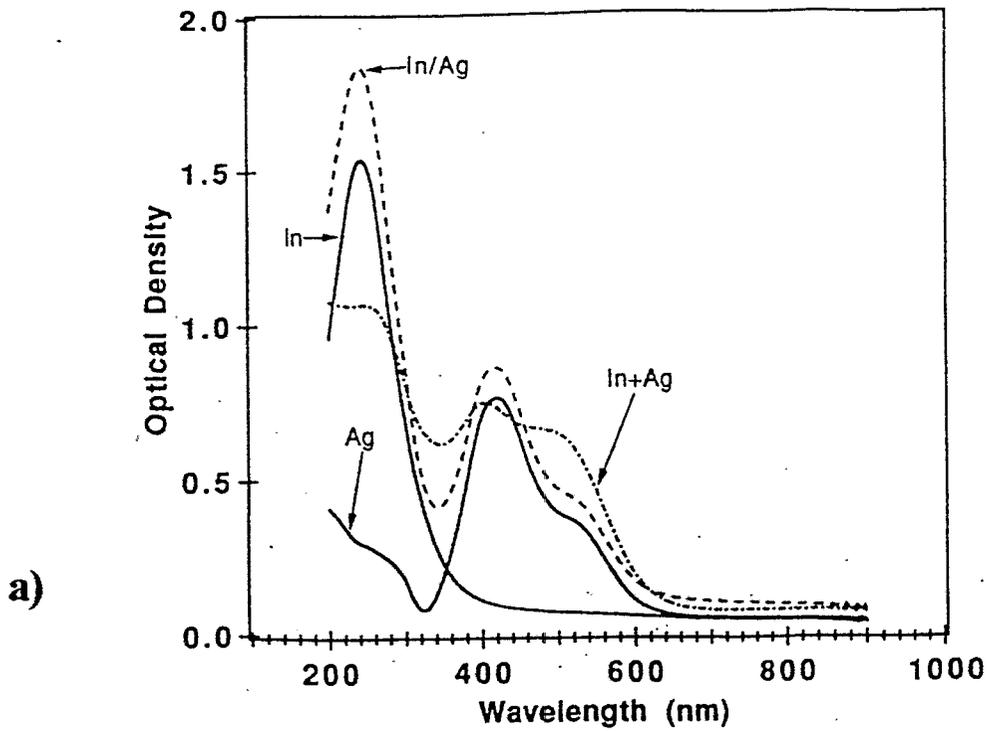


Abb. 12: Absorptionskurven für In- und Ag- co-implantierte Glas-Proben: a) Vergleich individuell implantierter In- und Ag-Proben (In, Ag) mit Summe beider individuellen Kurven (In/Ag) und co-implantierten Proben (In + Ag), b) Variation der Dosisanteile $D(\text{In})$ und $D(\text{Ag})$ bei konstanter Gesamtdosis $D(\text{In}+\text{Ag})$ [48].

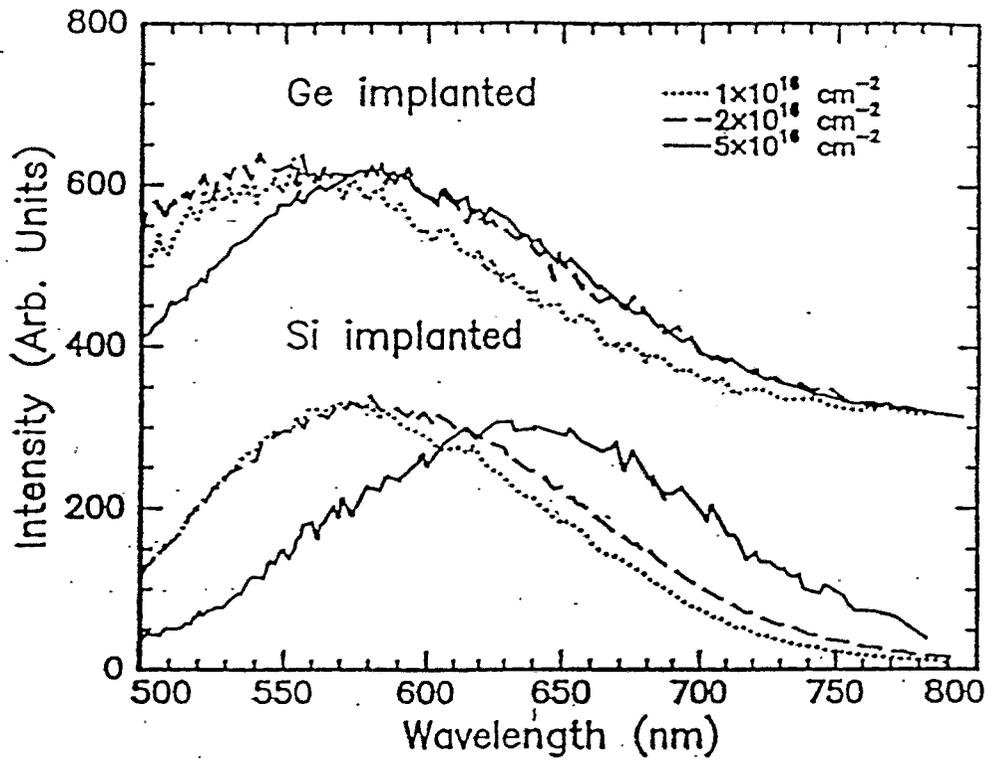


Abb. 13: PL-Spektrum von Si- und Ge-Nanoclustern in SiO_2 (Implantation Si: $E = 50 \text{ keV}$, Ge: $E = 70 \text{ keV}$, Temperatur: $T_A = 700 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 40 \text{ min}$) [51].

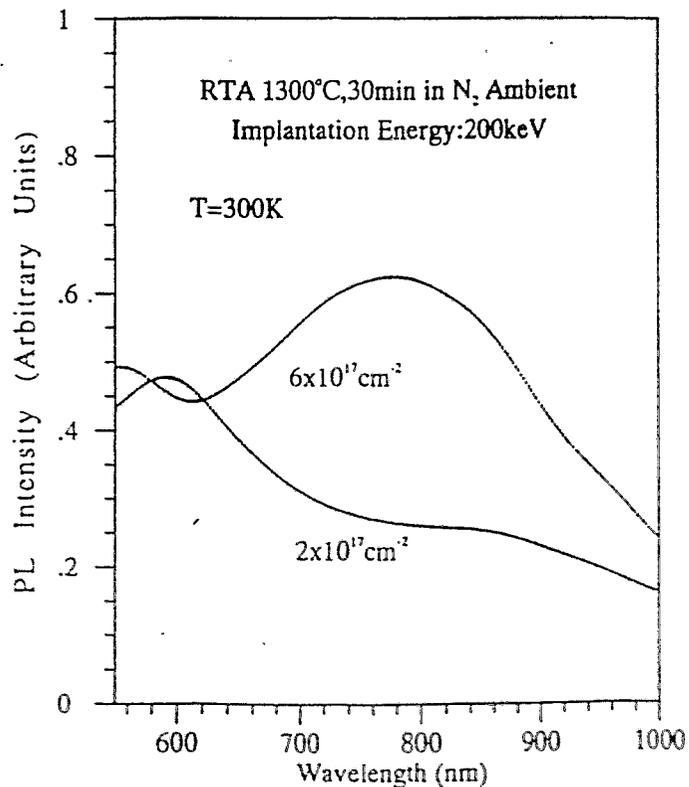


Abb. 14: Einfluß der Implantationsdosis auf das Raumtemperatur-PL-Spektrum von Si^+ -implantiertem SiO_2 (Probentemperatur: $T_A = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_A = 30 \text{ min}$) [52].

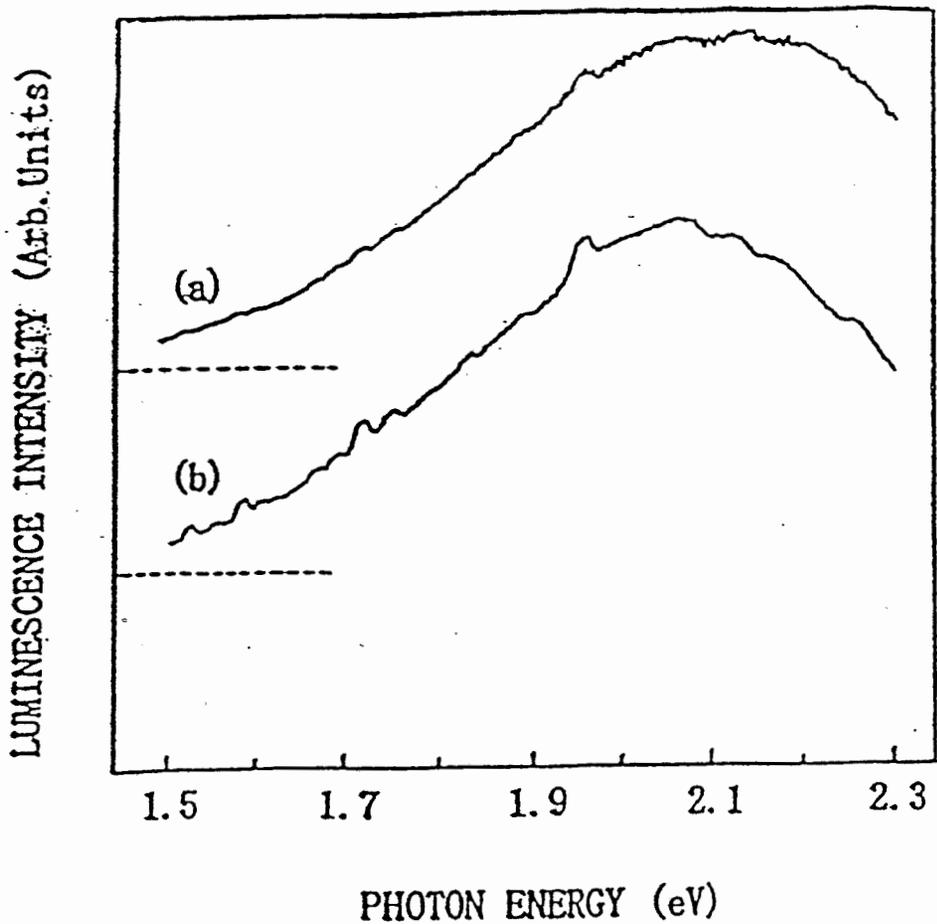


Abb. 15: Einfluß der Targettemperatur T_i während der Si^+ -Implantation auf das PL-Spektrum (Implantation: $E = 1 \text{ MeV}$, $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$): a) LN_2 -Temperatur, b) Raumtemperatur [50].

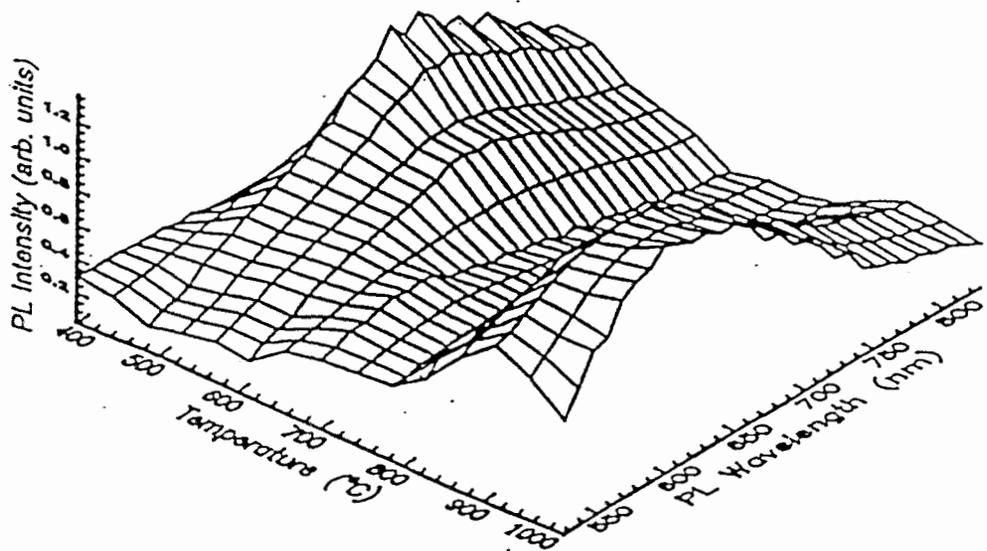


Abb. 16: PL-Spektrum als Funktion der Ausheiltemperatur T_A von 100 nm SiO_2 auf $\langle 100 \rangle$ -Si implantiert mit Si^+ , $E = 50 \text{ keV}$, $D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ [51].

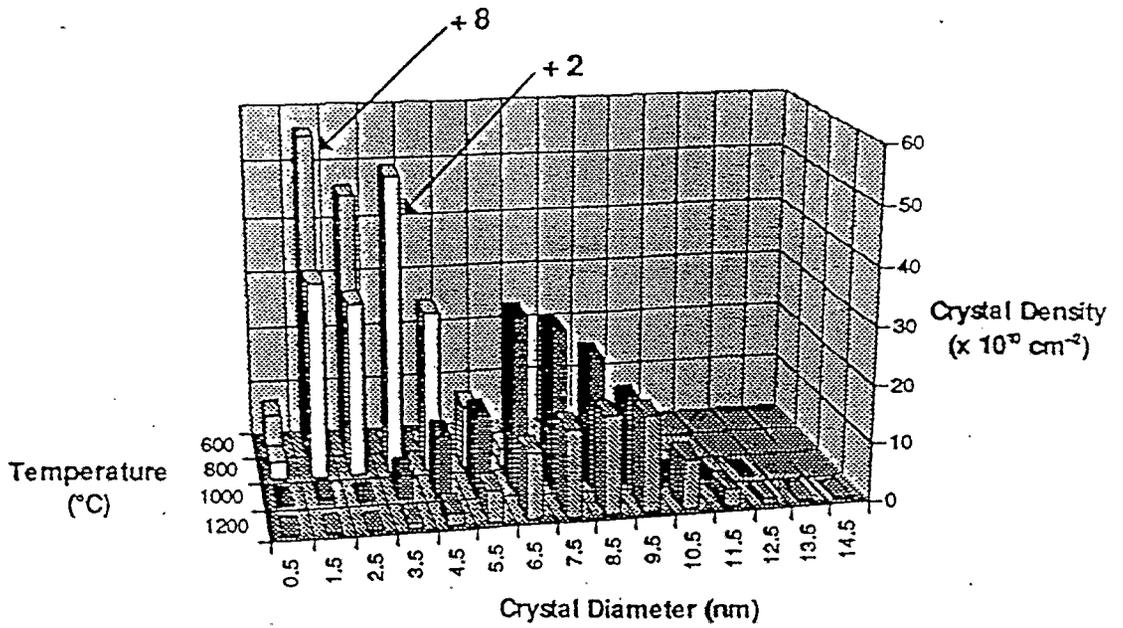


Abb. 17: Clustergrößen-Verteilung von Ge in SiO₂ in Abhängigkeit von der Ausheiltemperatur T_A [57].

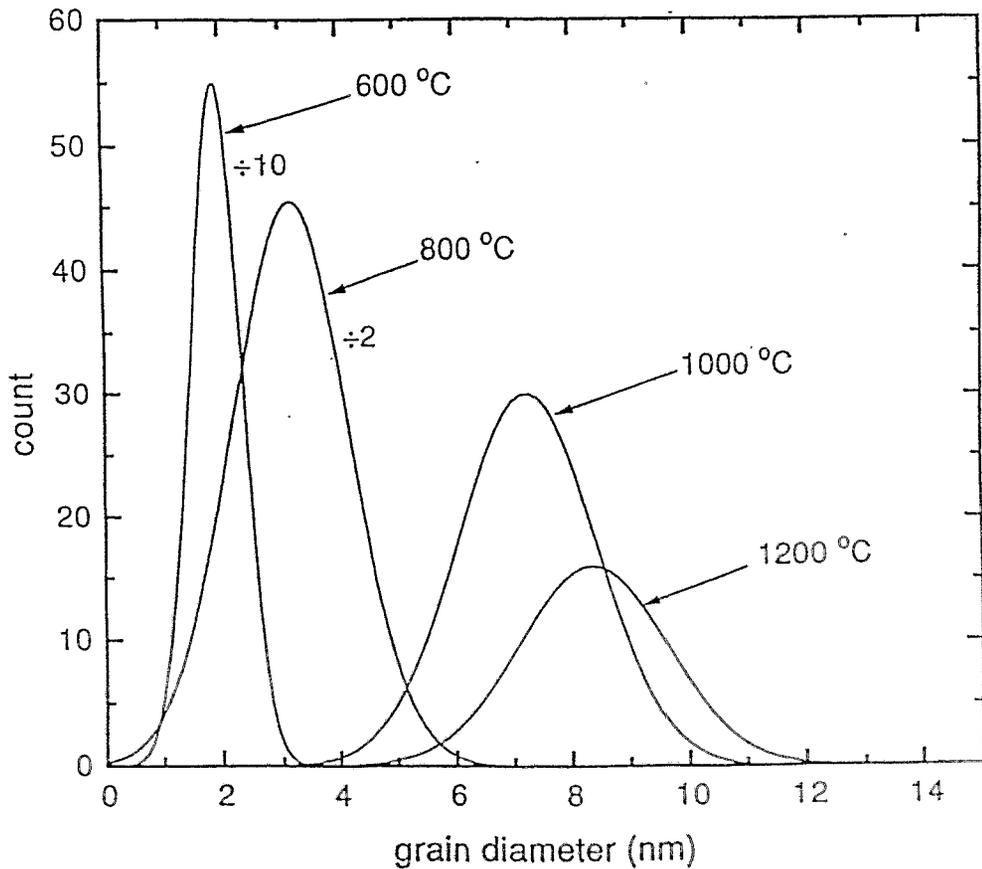


Abb. 18: Berechnete Gauss-Verteilungen $N(r)$ der Ge-Clusterdurchmesser in SiO₂ für verschiedene Ausheiltemperaturen T_A [57].

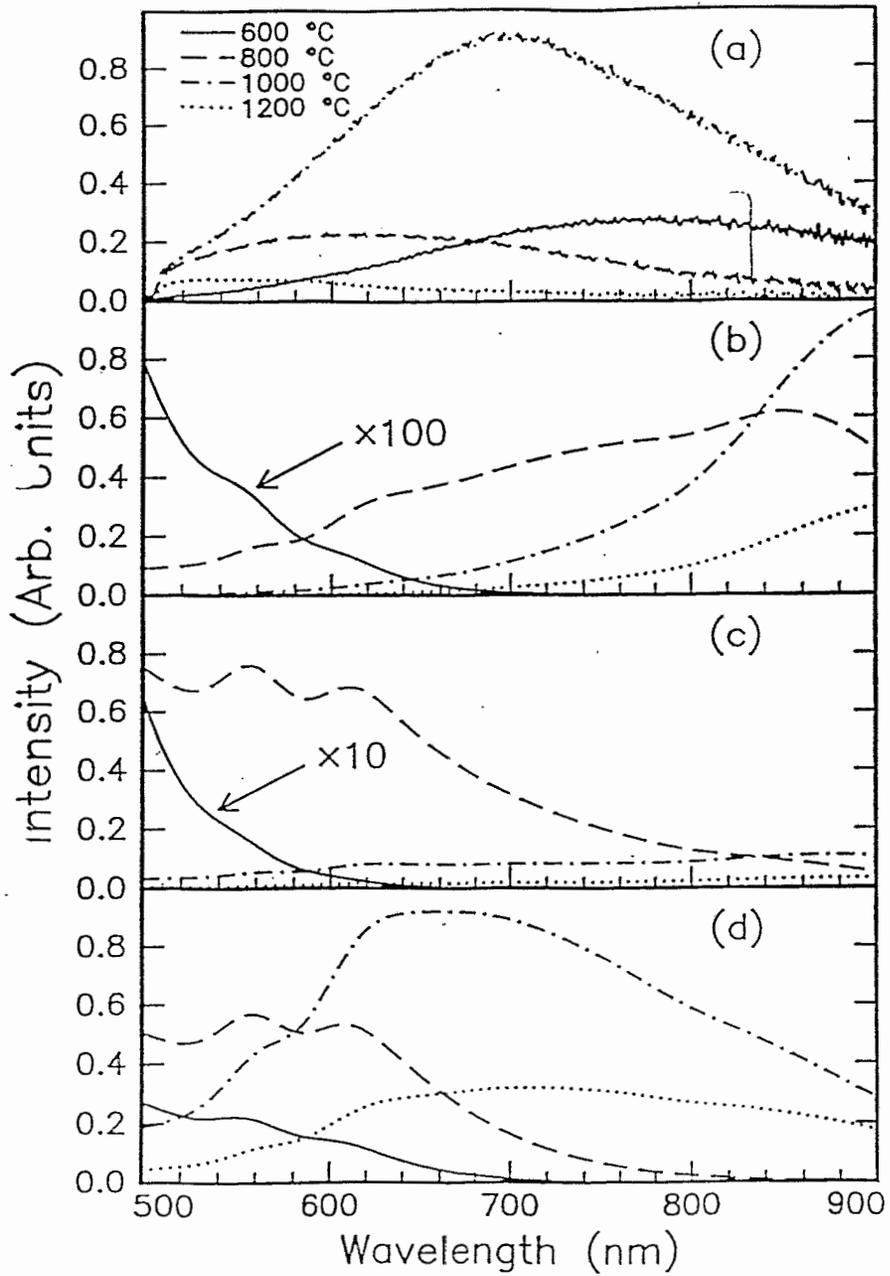


Abb. 19: Vergleich der gemessenen PL-Spektren (a) mit den berechneten Spektren (b, c, d) für entsprechende Ausheiltemperaturen $T_A = 600, 800, 100, 1200 \text{ } ^\circ\text{C}$ [57].

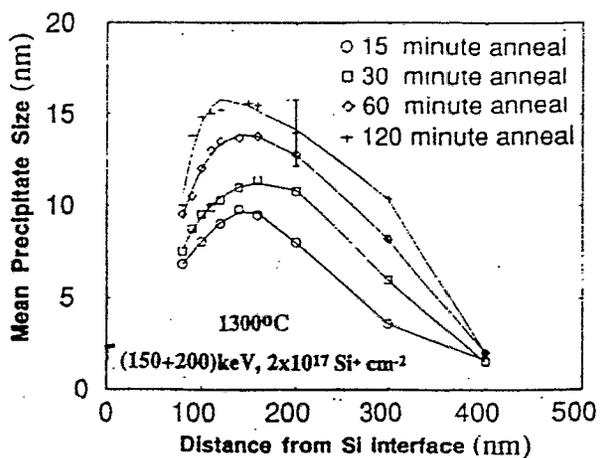


Abb. 20: Tiefenverteilung des mittleren Clusterdurchmessers von Si in SiO₂ als Funktion der Ausheilzeit t_A [52].

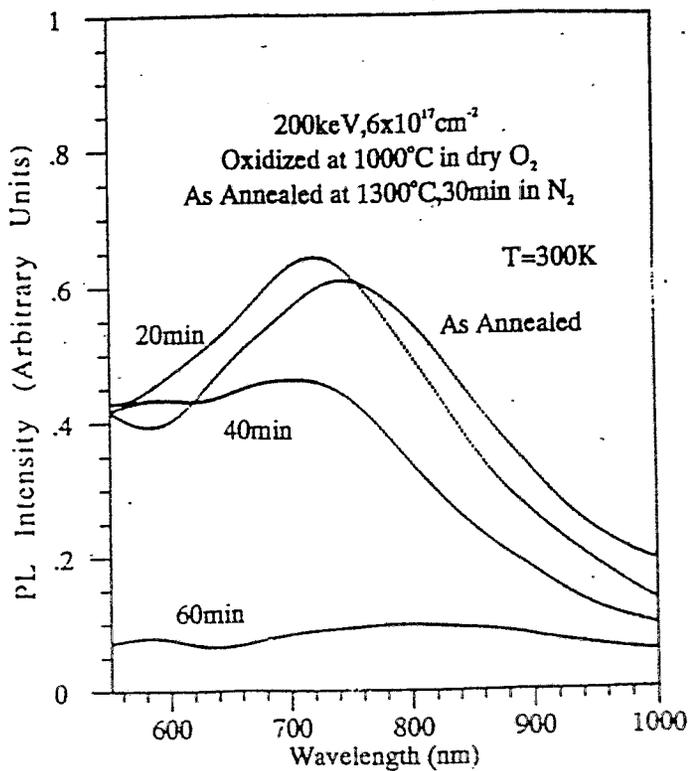


Abb. 21: Einfluß der Temperung in oxydierender Atmosphäre auf das PL-Spektrum von Si-Clustern [52].

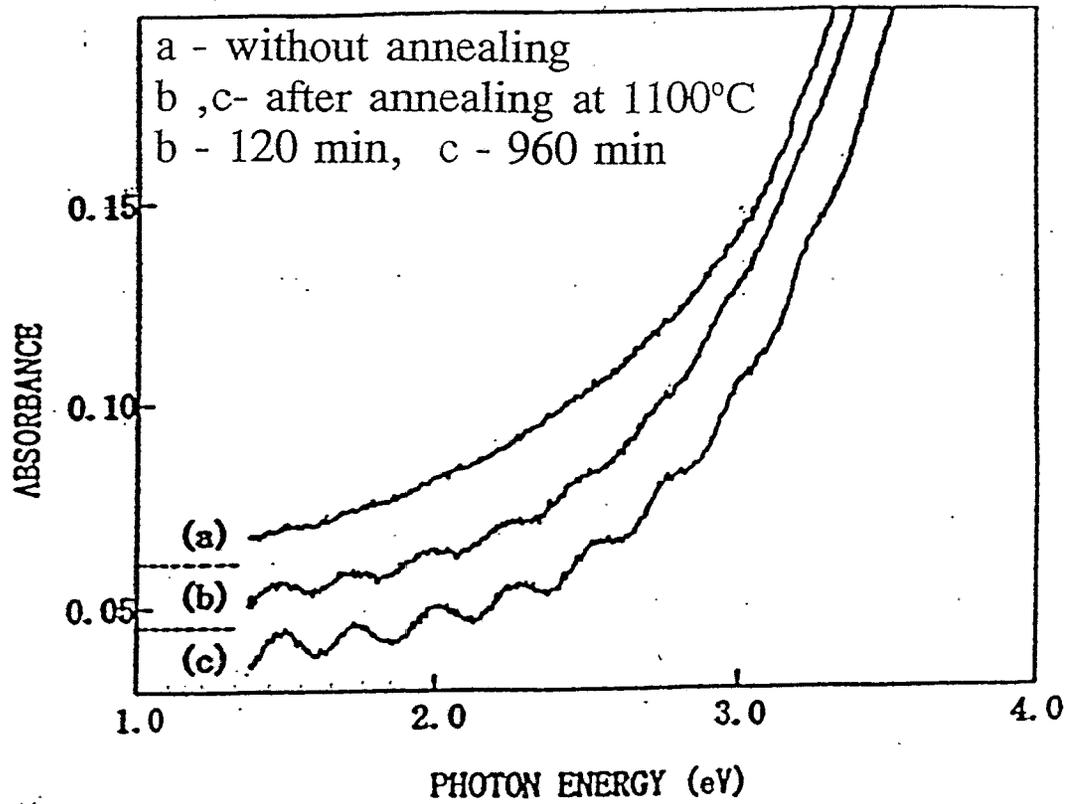


Abb. 22: Einfluß der Temperzeit t_A auf das optisches Absorptionsspektrum von Si^+ -implantiertem Quarzglas (Implantation: $E = 1 \text{ MeV}$, $D = 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei RT) [50].

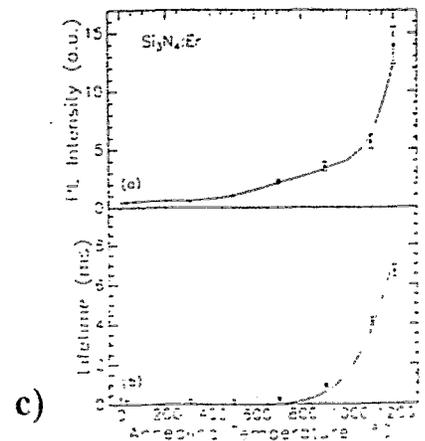
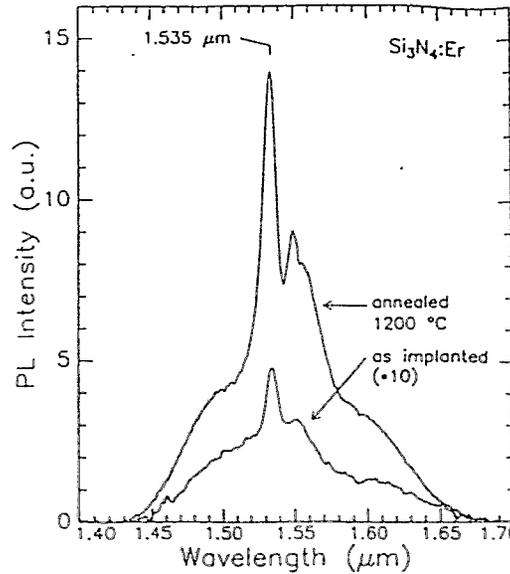
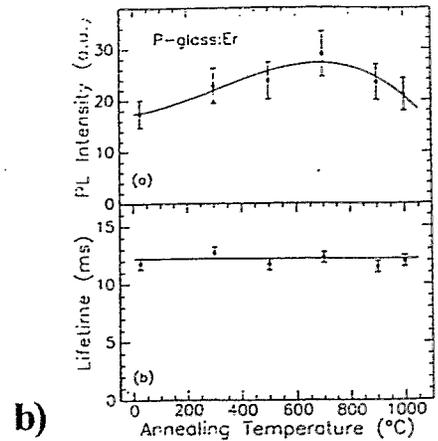
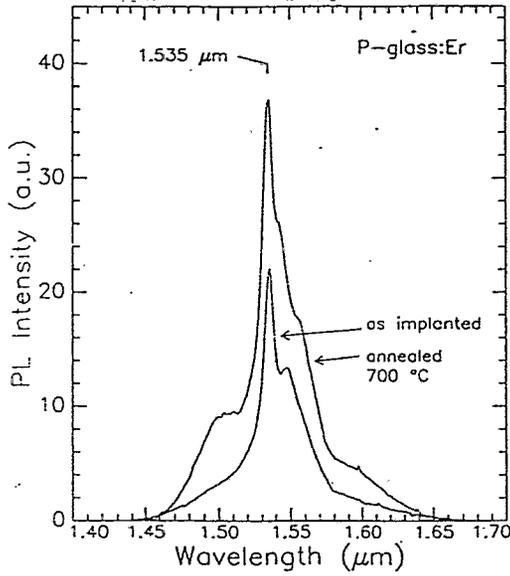
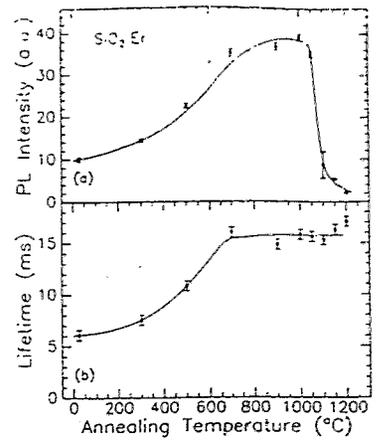
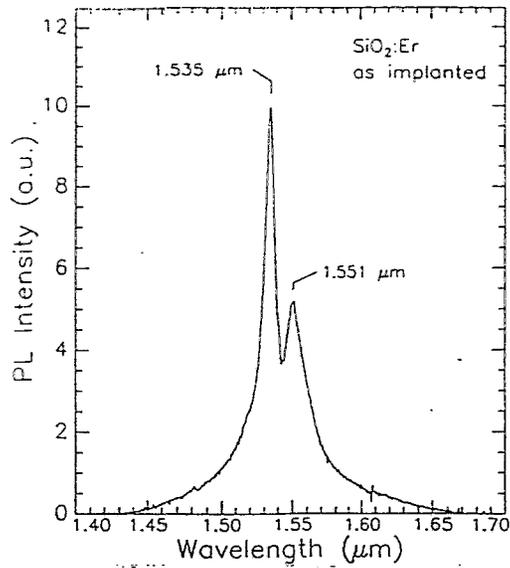


Abb. 23: Raumtemperatur-PL-Spektren sowie Abhängigkeiten der PL-Intensität und der Fluoreszenzlebensdauer von der Ausheiltemperatur T_A von Er'-implantierten Proben: a) SiO₂ (Quarzglas), b) Phosphorsilikatglas und c) Si₃N₄-Schicht [68]

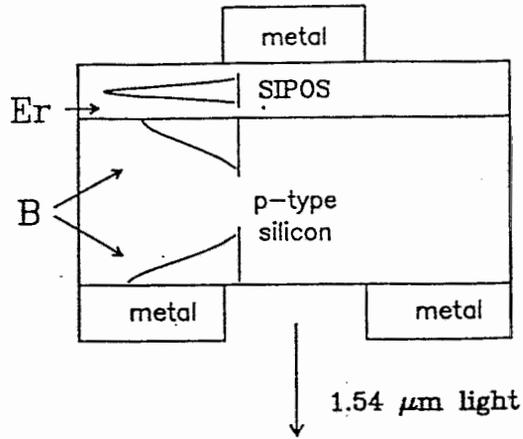


Abb. 24: Schematische Darstellung einer Metall - SIPOS - p⁺-Si - Diode für EL-Messungen [72].

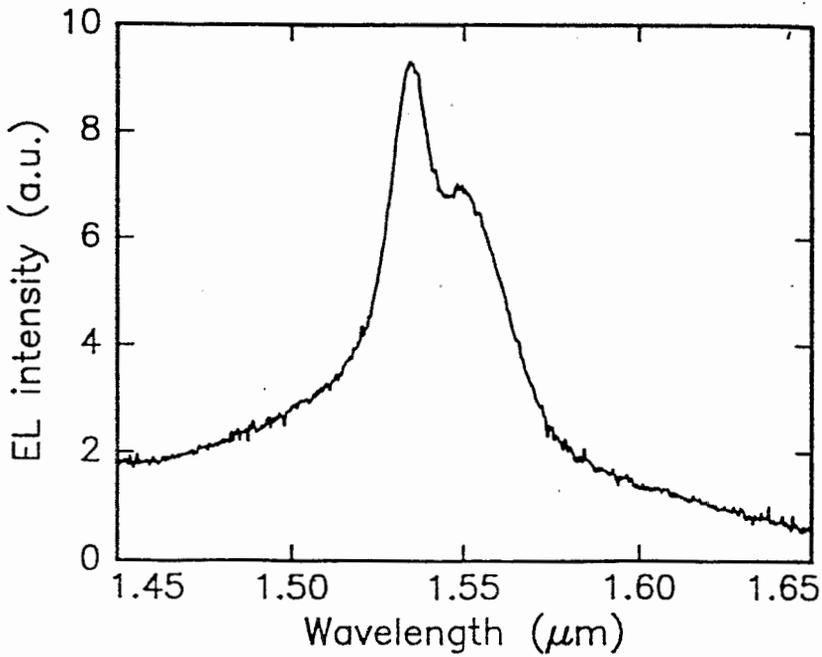


Abb. 25: Raumtemperatur-EL-Spektrum einer Diode mit Er⁺-implantierter SIPOS-Schicht (Implantation: E = 35 keV, D = 5·10¹⁴ cm⁻²) [72].

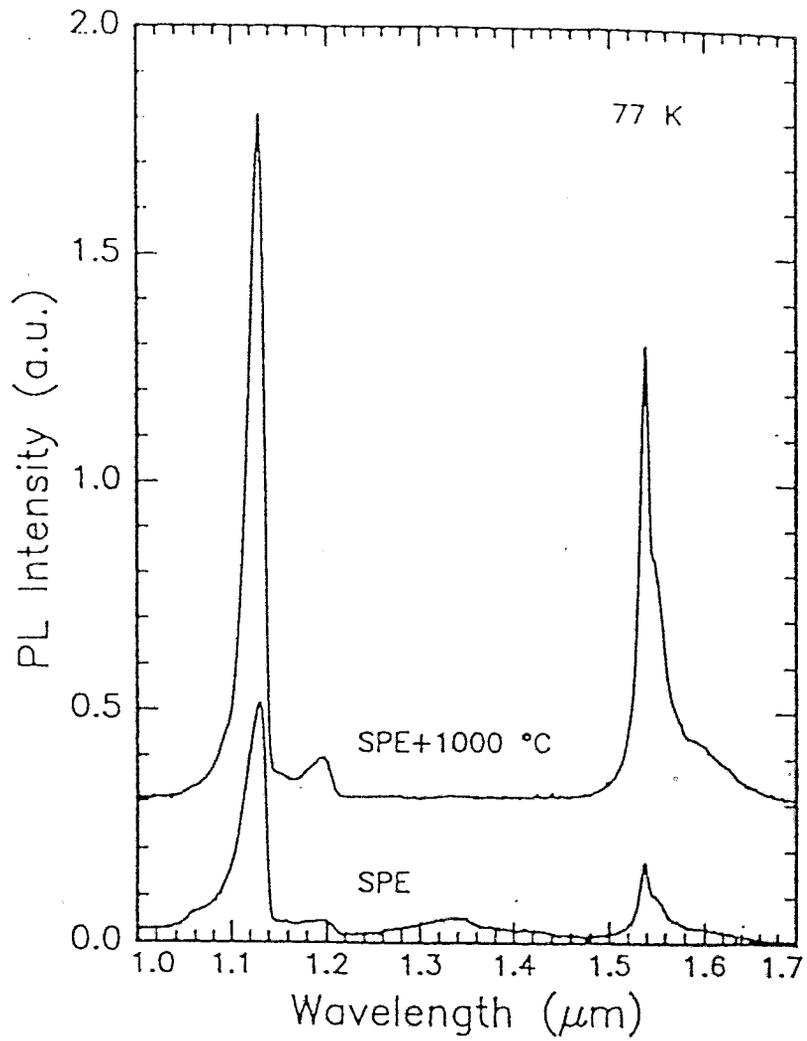


Abb. 26: Einfluß der Ausheilbedingungen auf das PL-Spektrum von implantiertem Er in kristallinem CZ-Si [75].

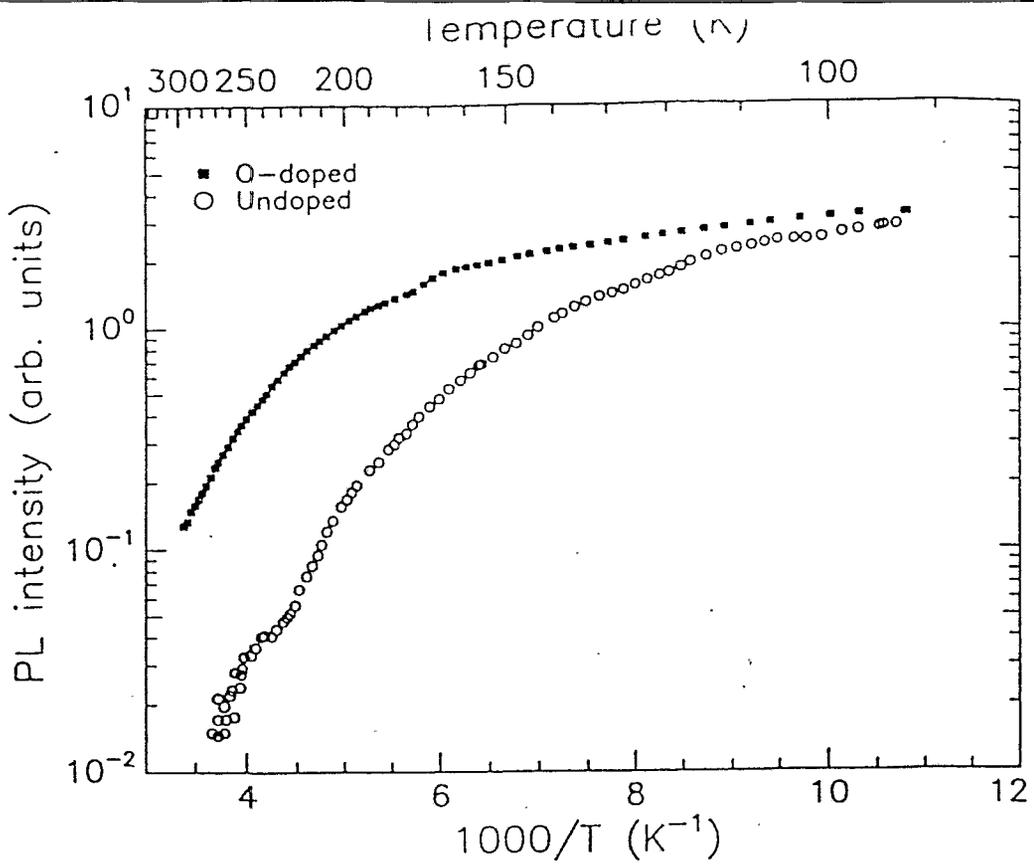


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität für unimplantierte und Sauerstoff-implantierte c-Si-Proben [76].

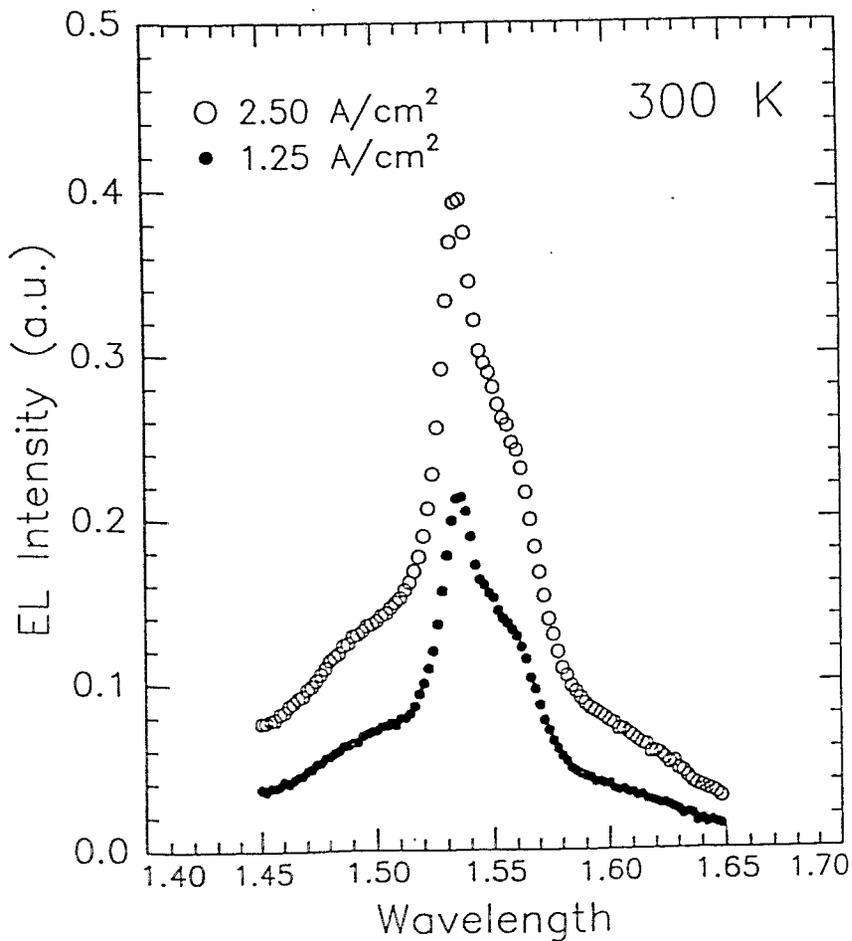


Abb. 28: Raumtemperatur-EL-Spektrum von Er für O⁺-implantierte Si-Diodenproben in Abhängigkeit von der Diodenstromdichte [76].

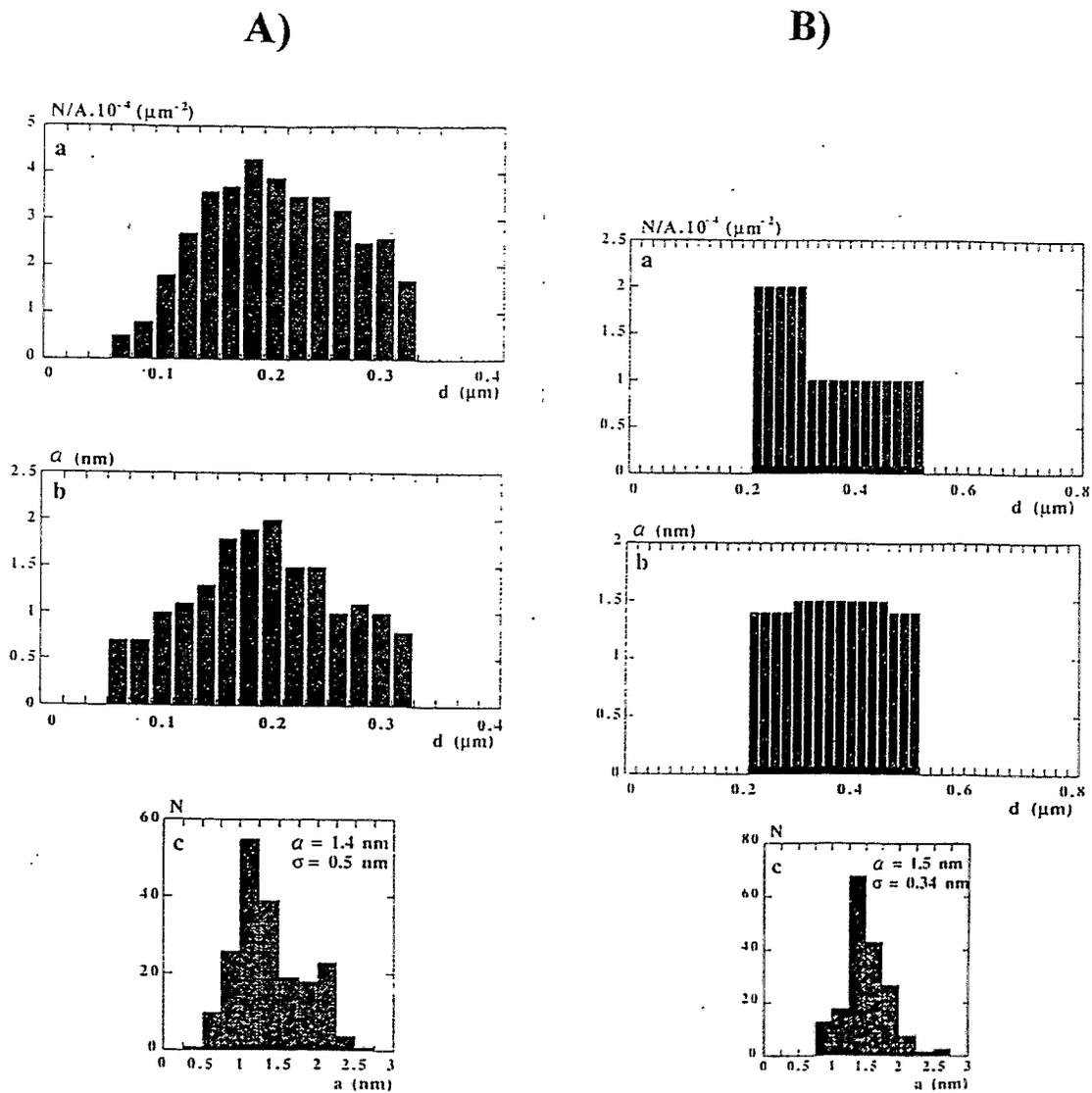


Abb. 29: Flächenkonzentration (a), Tiefenverteilung des mittleren Clusterradius (b) und Häufigkeit der Clusterradien in der gesamten Schicht von CdSe-Nanocluster in SiO_2 : A) Implantation von Cd und Se bei einer Energie, B) Mehrfachimplantation von Cd und Se bei drei verschiedenen Energien [79].

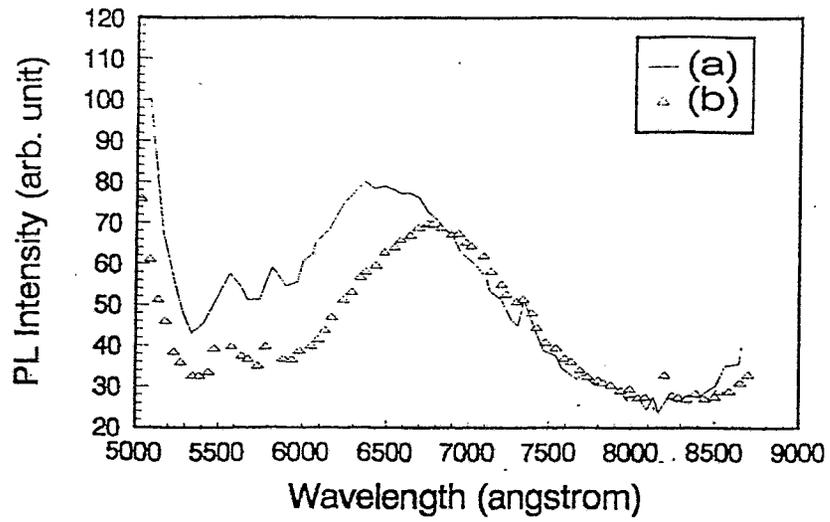


Abb. 30: PL-Spektrum für poröses Silicium: a) nur anodisiertes PS, b) nach F^+ -Implantation ($E = 40 \text{ keV}$, $D = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) anodisiertes PS [83].

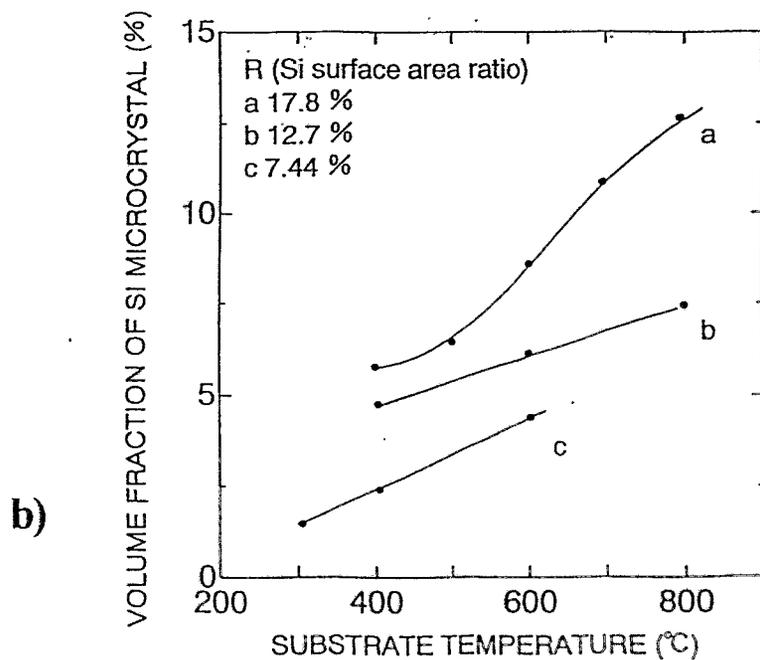
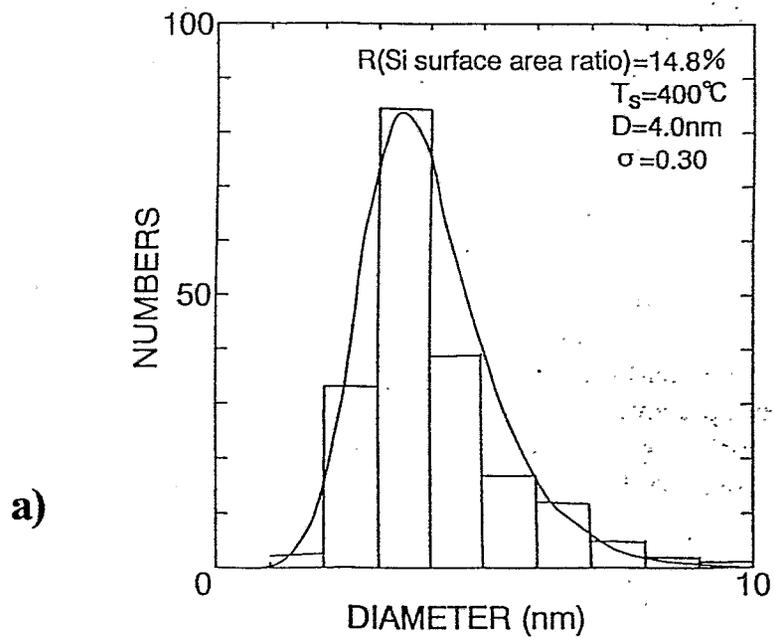


Abb. 31: Gesputterte Si-Nanocluster in gesputterter SiO_2 -Matrix: a) Größenverteilung bei $T_s = 400^\circ\text{C}$, b) Abhängigkeit des relativen Volumenanteils von der Substrattemperatur T_s [84].

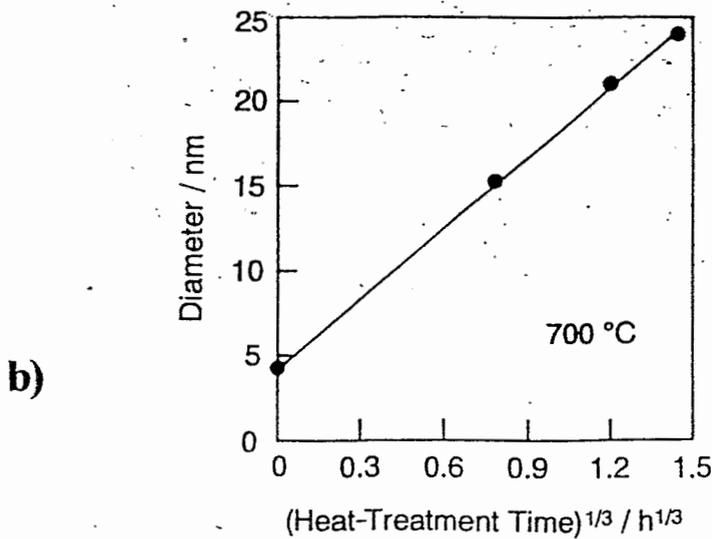
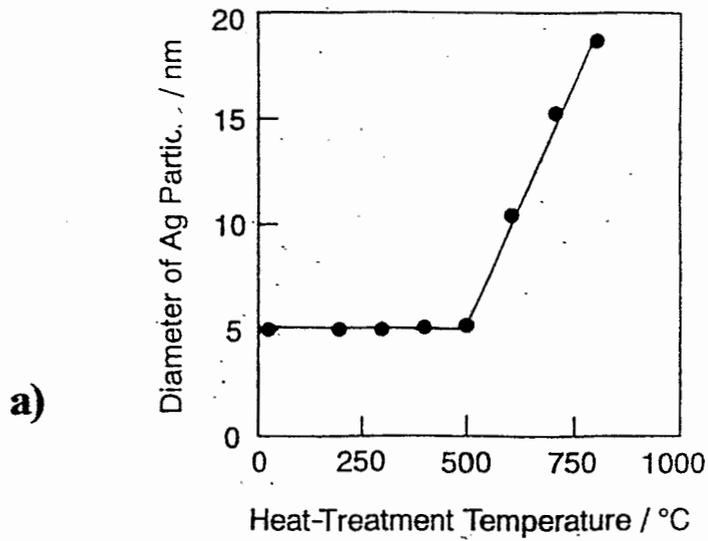


Abb. 32: Gesputterte Ag-Nanocluster in gesputterter SiO₂-Matrix: a) mittlerer Clusterdurchmesser als Funktion der Temperatureperatur T_A , b) mittlerer Clusterdurchmesser als Funktion der dritten Wurzel aus der Temperzeit t_A bei $T_A = 700$ °C [85].

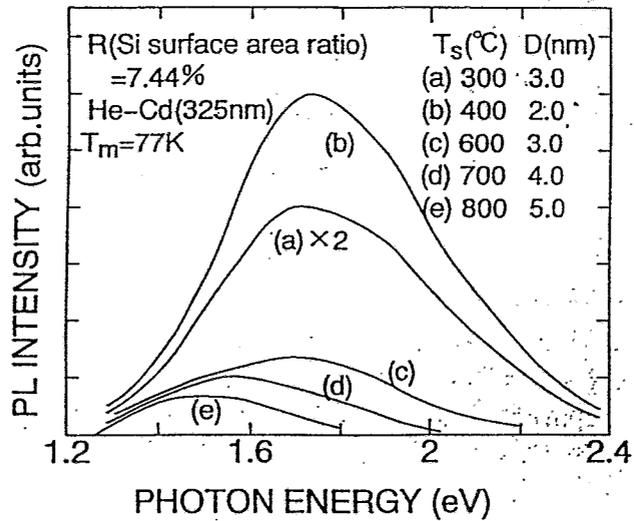


Abb. 33: Abhängigkeit der PL-Intensität für gesputterte Si-Nanocluster von der Substrattemperatur T_s [84].

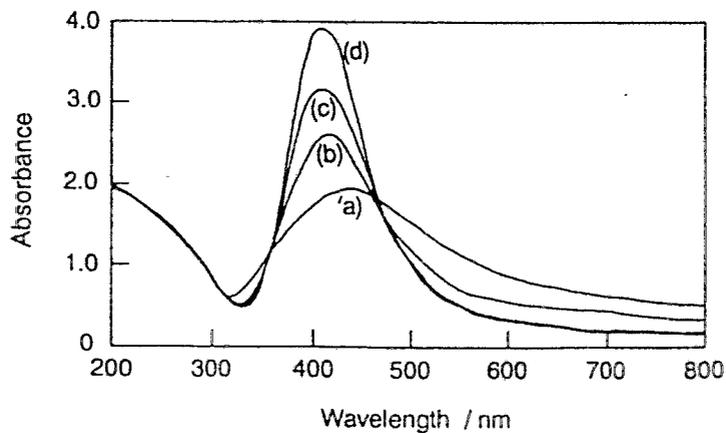


Abb. 34: Optisches Absorptionsspektrum von gesputterten Ag : SiO₂ - Schichten in Abhängigkeit von der Temperatertemperatur T_A ($t_A = 1$ h): a) ohne Temperatur, b) $T_A = 600$ °C, c) $T_A = 700$ °C, d) $T_A = 800$ °C, [85].

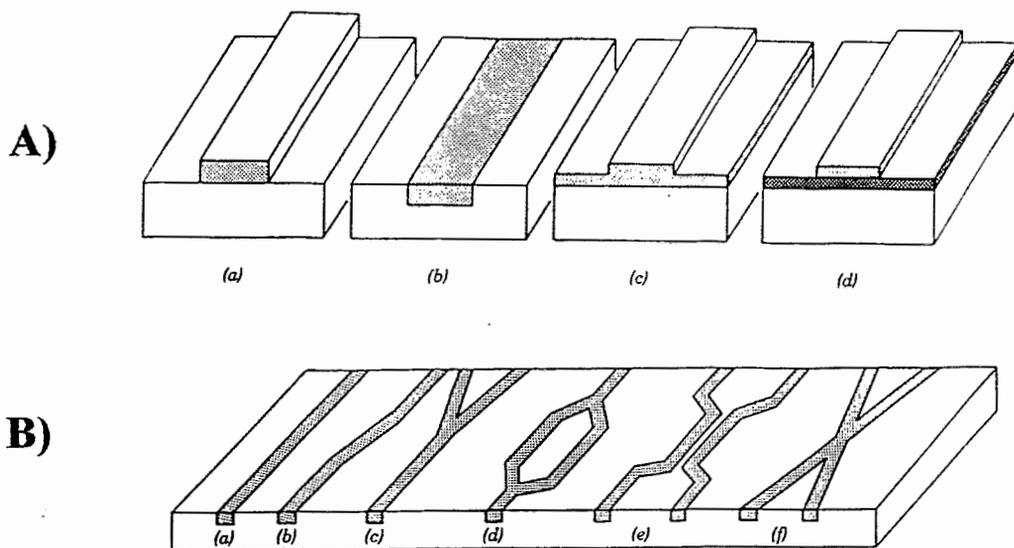


Abb. 35: Lichtleiterstrukturen: A) Vertikaler Schichtaufbau von Lichtleitern: a) einfacher Streifen, b) eingebetteter Streifen, c) Rippenstruktur und d) aufgesetzter Streifen, (dunklere Schattierung entspricht höherem Brechungsindex) und B) Geometrische Grundstrukturen von Lichtleitern: a) gerader Leiter, b) abgewinkelter Leiter (paralleler Versatz der Ausbreitungsrichtung des Lichtes), c) Y-Verzweigung (Strahlteiler oder Strahlzusammenführung), d) Kombinierte Y-Verzweigung (Mach-Zehnder-Interferometer) und e) zwei Wellenleiter in unmittelbarer Nähe (Ankoppelung für Richtungskoppler)[92].

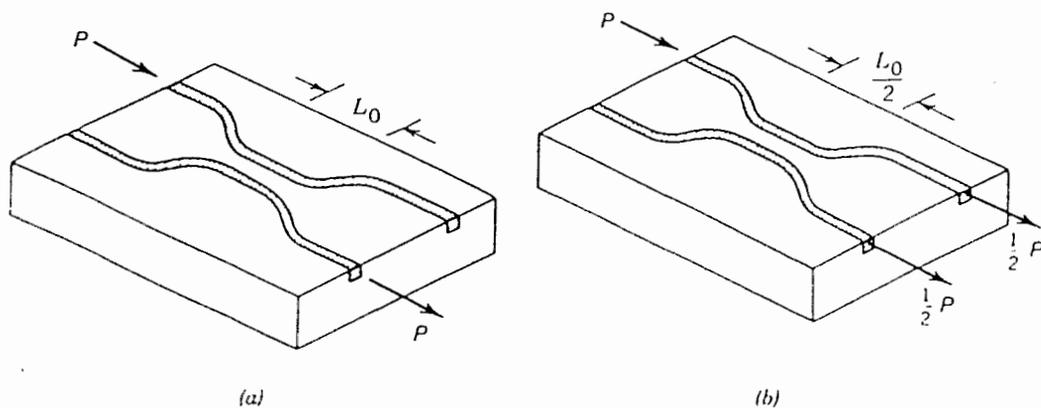


Abb. 36: Struktur eines optischen Kopplers: a) Umschalten der Lichtleistung von einem Lichtleiter in einen anderen, b) 3 dB-Koppler [92].

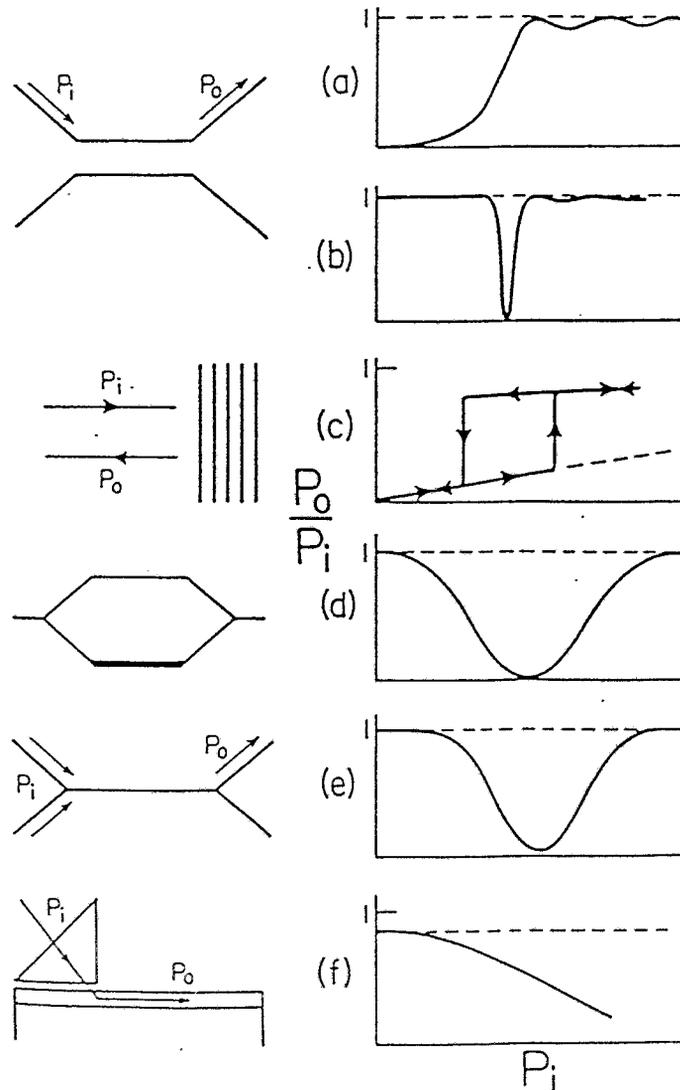


Abb. 37: Standardstrukturen von integrierten optischen Bauelementen (All-Optical Devices) und ihr Intensitäts-abhängiges Ansprechverhalten: a) Richtungsgskoppler mit halber Schwebungslänge, b) Richtungsgskoppler mit ganzer Schwebungslänge, c) Beugungsgitter mit verteilter Rückkopplung, d) Mach-Zehnder-Interferometer, e) Moden-Sortierer, f) Prismen-Koppler. Gestrichelte Linie entspricht Strukturen mit linearem Verhalten [91].

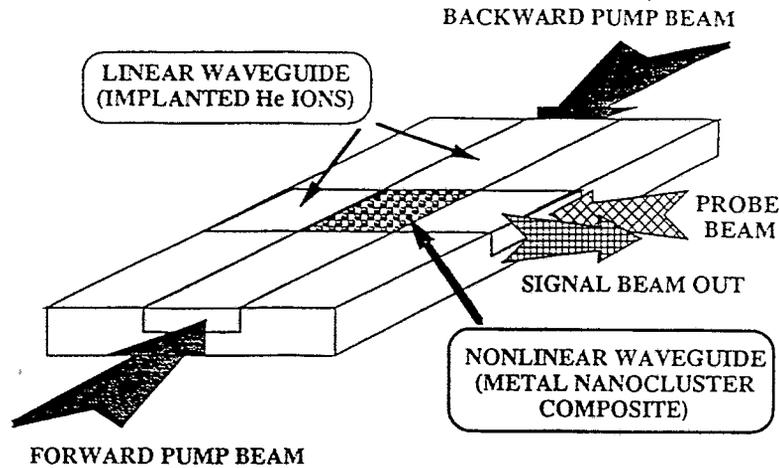


Abb. 38: Schematische Darstellung einer Lichtleiterstruktur für Experimente zum Vier-Wellen-Mischen (DFWM-Methode) nach [17].

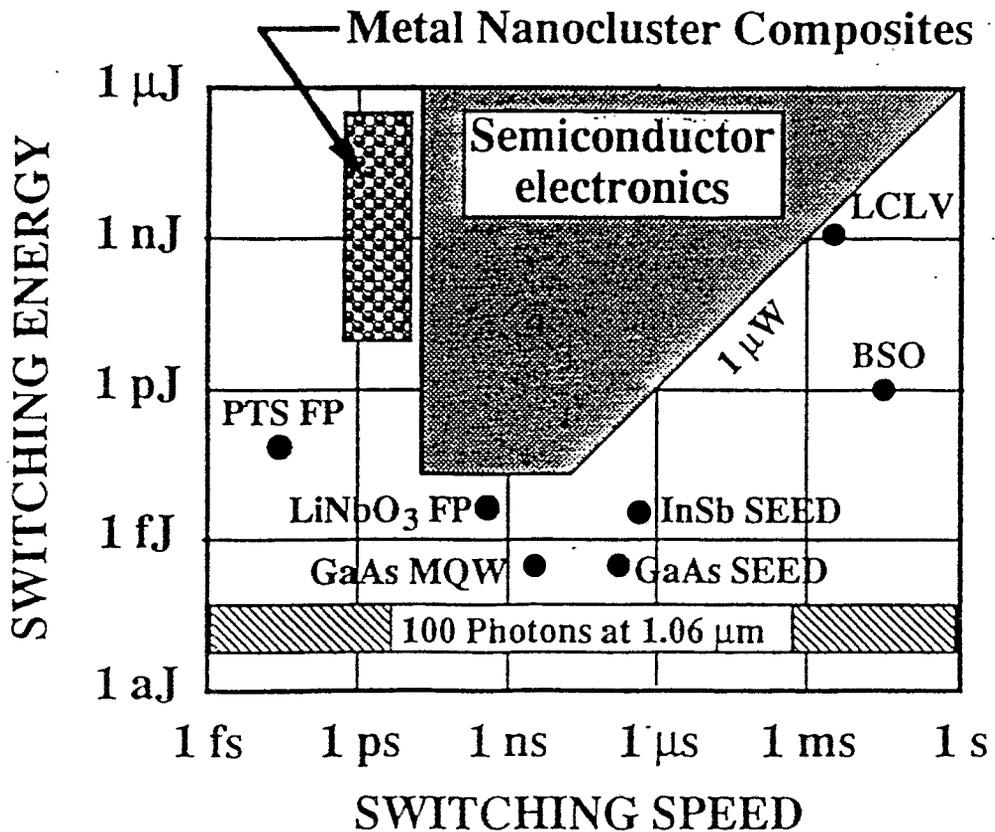


Abb. 39: Schaltenergien und Schaltzeiten für optische Medien mit Metallcluster im Vergleich zu anderen optische Schaltern und zu halbleiterelektronischen Bauelementen nach [92, 17]. Es bedeuten: LCLV - Liquid-Crystal-Light-Valve, FP - Fabry-Perot-Interferometer, SEED - Self-Electro-Optic-Effect Devices, MQW - Multi-Quantum-Well, PTS - Polymerized Diacetylene (organisches Material), BSO - Bismuth-Silicon-Oxide.