

3 Informationen über das Schichtwachstum beim ILGAR-Sulfid-Prozeß aus strukturellen und optischen Eigenschaften

Bei Einführung eines neuen Herstellungsverfahrens zur Abscheidung dünner Sulfid-Schichten soll als erstes dessen charakteristisches Abscheideverhalten gezeigt werden. Neben der stöchiometrischen und morphologischen Charakterisierung und der Bestimmung der Kristallstruktur werden die ILGAR-Dünnschichten spektrophotometrisch vermessen. Da das Schichtwachstum erheblichen Einfluß auf Komposition, Morphologie und Kristallgröße hat, werden die hier gewonnenen Erkenntnisse bei der Optimierung des Verfahrens für diverse Anwendungsbereiche umgesetzt.

Zur Auswertung der optischen Eigenschaften der nanokristallinen ILGAR-Sulfidschichten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Programm zur Simulation der Absorptionskante entwickelt. Hierdurch ergeben sich wichtige Informationen über das Wachstum der ILGAR-Schichten auf glattem Substrat.

3.1 Standard-ILGAR-Präparationsbedingungen für nanokristalline Sulfidschichten

Die float-Glas- oder Quarzglas-Substrate wurden für zehn Minuten einer Reinigung mit Isopropanol im Ultraschallbad unterzogen. Alle im anschließenden Abscheideprozeß benutzen Chemikalien und Lösungsmittel waren von analytischer Reinheit.

Die nanokristallinen Sulfid-Schichten wurden im 'dip'-Verfahren hergestellt: im Falle von CdS wurde das Substrat für 10 s in eine CdCl₂-Ausgangssalzlösung (Konzentration 3-80 mmol/l) eingetaucht. Das Lösungsmittel war ein Wasser/Acetonitril-Gemisch mit einem Volumenverhältnis von 1:4. Das Wasser wurde benötigt, um eine störende Ausfällung zu verhindern. Da Acetonitril als Hauptbestandteil des Ausgangsbades gewählt wurde, verdampfte das Lösungsmittel unmittelbar nach Herausziehen der Probe aus dem Bad, so daß auf ein zusätzliches Trocknen der Probe im Inertgasstrom verzichtet werden konnte. Der anschließende, bewußt kurz gehaltene, 15 sekündige Begasungsschritt mit H₂S erfolgte bei Raumtemperatur. Der gezielt unvoll-

ständige Reaktionsumsatz gewährleistet die Nanokristallinität der erzeugten Sulfidschichten (siehe die folgenden Abschnitte). Für die meisten der in Kapitel 2 beschriebenen Experimente wurde die Zahl der Prozeßzyklen so gewählt, daß unabhängig von der Ausgangssalz-Konzentration stets eine etwa 60 nm dicke Sulfid-Schicht hergestellt wurde. Eine Ausnahme bilden spezielle Schichtdickenvariationen.

Für die ZnS-Deposition wurde eine ZnCl₂-Konzentration von 20mmol/l benutzt. Lösungsmittel war hier ein Wasser/THF-Gemisch (1:9 v/v). Die Sulfurisierung wurde bei einer Ofentemperatur von T= 80 °C durchgeführt, mit einer ebenfalls kurz gehaltenen Begasungsdauer von 10 sek.. Eine höhere Reaktionstemperatur war beim ZnS notwendig, um einen etwas größeren Reaktionsumsatz und dadurch Proben mit homogenerer Schichtdicke zu gewährleisten. Wegen der großen optischen Bandlücke ($E_{\text{gap}} \geq 3.68 \text{ eV}$) wurden für die spektrophotometrischen Untersuchungen der ZnS-Schichten beidseitig polierte Quarzglas-substrate verwendet.

3.2 Komposition, Kristallstruktur und Morphologie von ILGAR-Metall-Sulfid-Schichten

Nach der Vorstellung der verschiedenen Varianten des ILGAR-Verfahrens im Kapitel 2 soll nun auf die Materialeigenschaften sulfidischer ILGAR-Dünnschichten eingegangen werden. Die Materialeigenschaften von ILGAR-Oxid-Schichten werden in der Diplomarbeit von M. Bär [11] behandelt.

In diesem Abschnitt soll speziell das Wachstum von nanokristallinen ILGAR-CdS- und ILGAR-ZnS-Dünnschichten auf glattem Glas-Substrat untersucht werden. Bei der Herstellung dieser Sulfidschichten wird gemäß den Standard-Präparationsbedingungen (Abschnitt 3.1) eine nanokristalline Metallsalz-Schicht direkt in eine nanokristalline Metallsulfid-Verbindung umgewandelt. Die mit der kleinen Partikelgröße einhergehenden Größenquantisierungseffekte (Abschnitt 3.3.2.1) sollen mithilfe der Spektrophotometrie zur Untersuchung des Kristallitwachstums herangezogen werden.

Zuvor wird auf die chemische Zusammensetzung, Kristallstruktur und Morphologie derartiger nanokristalliner ILGAR-Schichten eingegangen. In Abbildung 3 sind zwei ILGAR-Sulfidschichten abgebildet. Typischerweise beträgt die Probengröße $25 \times 25 \text{ mm}^2$, wie sie die ILGAR-ZnS-Probe (Abbildung 3, rechts) besitzt. Daß ein „up-scaling“ des ILGAR-Prozesses auf $50 \times 50 \text{ mm}^2$ problemlos durchgeführt werden kann, zeigt die ebenfalls homogen abgeschiedene ILGAR-CdS-Probe (Abbildung 3, links). Beide Proben besitzen einen Rand (beim CdS oben, beim ZnS unten rechts im Bild) bis zu dem die Probe in die Ausgangssalzlösung eingetaucht war. Bei der sehr transparenten ZnS-Probe wurde ein schwarzer Hintergrund gewählt, um Inhomogenitäten der Probe besser erkennen zu können. So sind bei dieser Probe vereinzelt Materialanhäufungen sichtbar, die in der Abbildung als kleine weiße Punkte in Erscheinung treten. Ursache dieser Anhäufungen sind Staubpartikel, die während der Abscheidung als Kristallisationskeime auf dem Substrat vorlagen. Am rechten Rand der ZnS-Probe ist die Probennummer eingeritzt.

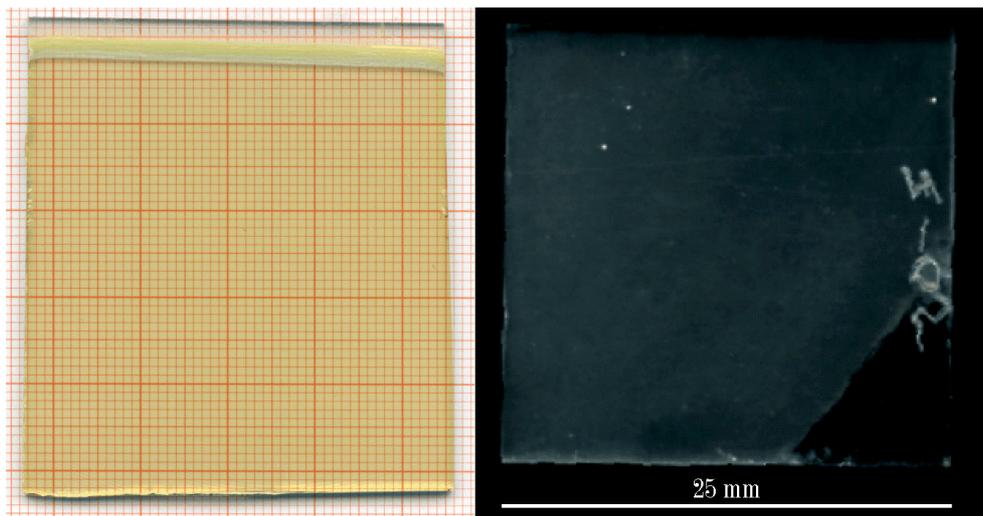


Abbildung 3: Über ILGAR, auf float-Glas abgeschiedene Sulfid-Schichten. Eine 100 nm dicke CdS-Probe auf Millimeterpapier (links) und eine 40 nm dicke ZnS-Probe auf schwarzem Hintergrund (rechts).

3.2.1 Komposition und Kristallstruktur

Der Nachweis der in den Proben vorhandenen Elemente erfolgte über die Energie-dispersive Röntgenanalyse (energy-dispersive-x-ray-analysis, EDX); mittels der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurden die Stoffmengenanteile der in den Proben vorhandenen Verbindungen bestimmt. Letzere Informationen sind speziell für die Auswertung der optischen Daten beim ILGAR-ZnS notwendig.

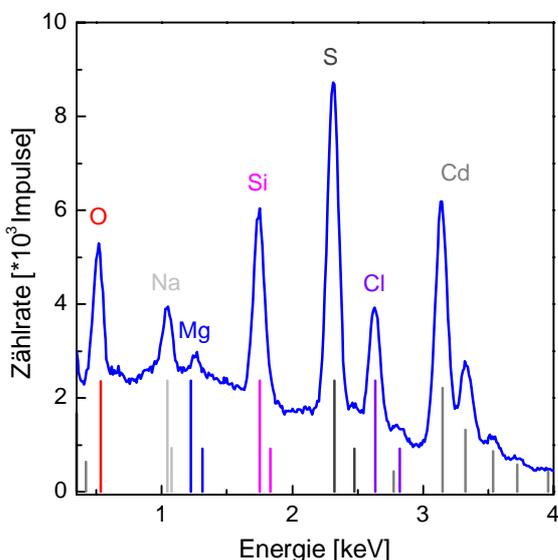


Abbildung 4: EDX-Spektrum einer über ILGAR hergestellten CdS-Schicht.

Eine ILGAR-CdS-Schicht (Abbildung 4) weist deutlich neben den zu erwartenden Cadmium- und Schwefel-Linien zusätzlich auch den von Chlor im EDX-Spektrum auf. Die außerdem vorhandenen Signale von Alkali-Elementen und Silizium, wie auch im Wesentlichen das Sauerstoffsignal sind dagegen dem Substrat zuzuordnen. Wie hoch der Anteil des Sauerstoffs in der eigentlichen CdS-Schicht ist (Adsorbate oder Kristallwasser) kann mit beiden Analysenmethoden nicht geklärt werden, da dieser auch Bestandteil des Substrates ist.

Die Röntgenbeugungsanalyse (x-ray-diffraction, XRD) erfordert eine Mindestgröße der in der Probe enthaltenen Kristallite. Da die unter

Standard-Bedingungen präparierten Proben nanokristallin sind, ergeben sich stark verbreiterte Beugungssignale, die nicht mehr vom Meßuntergrund zu unterscheiden sind. Daher wurden für eine derartige Analyse die ILGAR-Sulfidschichten eine Stunde bei 400°C in Inertgas ausgeheizt, um so ein Anwachsen der Kristallitgröße hervorzurufen. Zudem wird das Diffraktogramm im streifenden Einfall des Primärstrahls (grazing incidence mode) vermessen, um bei den dünnen Schichten von etwa 60 nm ein besseres Signal/Untergrund-Verhältnis zu erhalten.

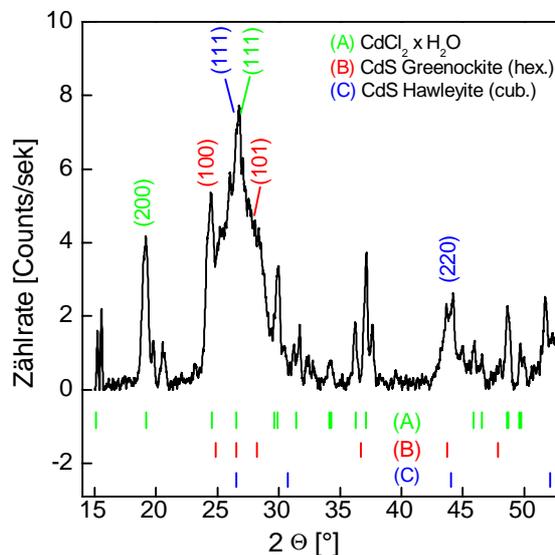


Abbildung 5: XRD-Spektrum einer über ILGAR hergestellten CdS-Schicht. Zusätzlich angegeben sind die Kristallrichtungen der zwei gemäß JCPDS jeweils intensivsten Beugungssignale.

Die Röntgenbeugungsanalyse einer nachträglich ausgeheizten CdS-Probe zeigt, daß das in der Probe vorhandene Chlor nicht-umgesetztem CdCl₂ zuzuordnen ist (Abbildung 5, [12]), das außerdem Kristallwasser enthält. Sowohl die kubische, als auch die hexagonale Kristallstruktur des CdS sind erkennbar, was zusammen mit dem CdCl₂-Signal ((111), Abbildung 5) zu einer Faltung der Hauptsignale (hexagonal: (101) [13], kubisch-flächenzentriert: (111) [14]) im Winkelbereich zwischen 24° ≤ 2θ ≤ 30° führt. Das durch das Ausheizen bewirkte Anwachsen der Kristallitgröße führt dazu, daß neben der für kleine CdS-Partikel typischen kubisch-

flächenzentrierten Kristallitstruktur, die bei einem Kristallitradius unter 5 nm anzutreffen ist [15], auch die für größere CdS-Partikel typische hexagonale Struktur auftritt (siehe auch Abschnitt 3.3.2). Die XRD-Ergebnisse weisen Rückstände an Ausgangssalz in der Schicht nach und sind ein Indiz für die Nanokristallinität der Sulfidschichten.

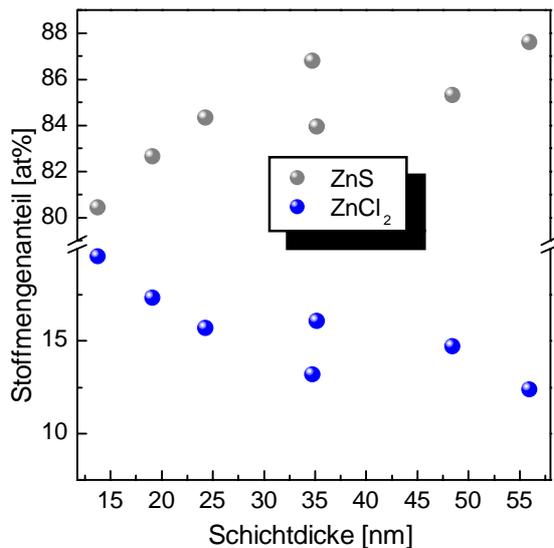


Abbildung 6: Zusammensetzung von ILGAR-ZnS-Proben in Abhängigkeit von ihrer Schichtdicke, bestimmt über RFA.

Generell findet man bei der hier beschriebenen ILGAR-Standard-Prozessführung in den abgedehnten Dünnschichten Reste an nicht-umgesetztem Ausgangsmaterial, welche nur durch Modifizieren des Verfahrens, durch einen zusätzlichen Spülschritt etwa, zu entfernen sind (siehe Kapitel 4). So weisen auch die ILGAR-ZnS-Proben, die in Kapitel 3.4 optisch charakterisiert werden, einen deutlichen Chlor- und damit ZnCl₂-Gehalt auf (Abbildung 6). Der Stoffmengenanteil an Ausgangsstoff in der Probe nimmt mit zunehmender Prozesszyklenzahl und damit Schichtdicke der Probe von ca. 20 % auf 12 % ab. Diese stetige Abnahme zeigt, daß während der gesamten Abscheidendauer H₂S auch noch in tiefer liegende Schichtbereiche eindringt und dort nicht umgewandeltes Ausgangssalz umsetzt. Dementsprechend nimmt der ZnS-Gehalt im selben Maße von ca. 80 % auf 88 %

zu. Dennoch bleibt, wie die RFA-Analyse zeigt (Abbildung 6), die Reduktion des ZnCl₂-Gehalts zwischen der dünnsten und dicksten Probe unter 8 % (abs.). Abhilfe könnte eine deutliche Erhöhung der Sulfurisierungsdauer je Prozesszyklus schaffen (Kapitel 4) Bei den hier gemachten Untersuchungen wurde aber von einer derartigen Prozessoptimierung abgesehen,

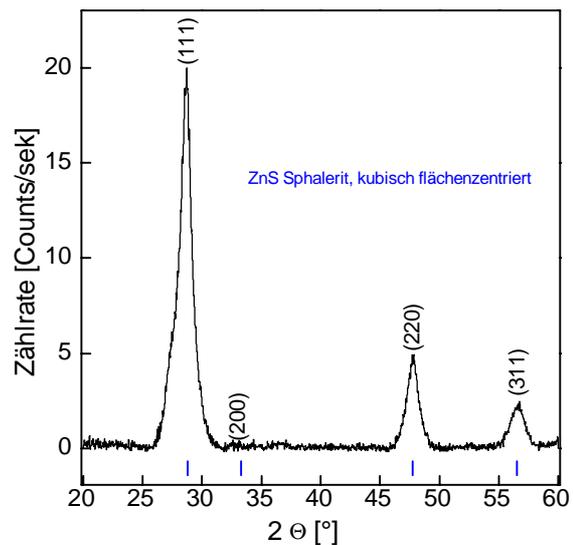


Abbildung 7: XRD-Spektrum einer über ILGAR hergestellten ZnS-Schicht.

um die Nanokristallinität der Schichten zu erhalten.

Die XRD-Messung an einer ZnS-Probe, welche wiederum zur Erhöhung der Kristallitgröße bei 400°C ausgeheizt wurde, weist zwar eindeutig ZnS mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur nach (Abbildung 7), jedoch ist kein ZnCl₂ erkennbar. Da ZnCl₂ stark hygroskopisch ist, daher schnell Luftfeuchte aufnimmt und sich darin löst, liegt die Vermutung nahe, daß bei den hier untersuchten, sehr dünnen Schichten ($d < 100$ nm), das ZnCl₂ in nicht-kristalliner Form vorliegt. Auch Transmissions-Elektronen-Mikroskop-(TEM)-Aufnahmen konnten keinerlei kristallines ZnCl₂ in den Proben nachweisen.

3.2.2 Morphologie der ILGAR-Sulfid-Schichten

Das in einem ILGAR-Prozeßzyklus nicht umgesetzte Ausgangsmaterial in der Schicht kann deutlichen Einfluß auf die Schichtmorphologie haben. Wenn sich diese nicht-umgesetzte Ausgangsverbindung beim nächsten Eintauchen in die Metallsalzlösung wieder auflöst, können einige Metallsulfidkristallite den Halt in der Schicht verlieren und sich mechanisch herauslösen. Dies tritt um so stärker auf, je mehr Ausgangssalz in der abgeschiedenen Beschichtung vorhanden ist. Neben der Beeinträchtigung der Morphologie führt dies zu einer Verringerung der Wachs-

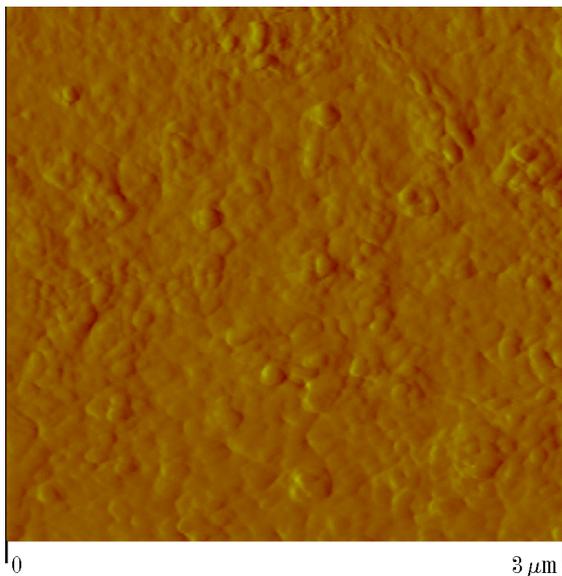


Abbildung 8: AFM-Aufnahme eines ZnS-Dünnschichtfilms auf Silizium-Substrat (Scanbereich x,y : $3\mu\text{m}$; z : 100 nm).

tumsrate und Kompaktheit der Schicht.

Ein ZnS-Dünnschicht scheint auf glattem Silizium-Substrat geschlossen zu sein (Abbildung 8), doch besitzt die Probe morphologische Inhomogenitäten, Materialanhäufungen und Gräben, welche die Oberflächenrauigkeit stark erhöhen. Eine Ursache für derartige Stellen, auf denen weniger Zinksulfid zu finden ist, kann das Wiederauflösen nicht-umgesetzten Ausgangsmaterials sein. Entnetzungseffekte der Ausgangslösung auf einer hydrophob erscheinenden Oberfläche sind nur bei den ersten Prozeßzyklen zu befürchten; danach, wenn bereits eine abgeschiedene Schicht auf dem Substrat besteht, ist wegen der Oberflächenrauigkeit eine Entnetzung eher unwahrscheinlich. Mit der Integration eines Metallhydroxid erzeugenden Zwischenschrittes in das ILGAR-Verfahren wird das Wiederauflösen deutlich verringert und dadurch die Morphologie verbessert. Zusätzlich führt eine solche modifizierte Prozeßführung zu merklich größeren Kristalliten in der Schicht, was für viele Anwendungsgebiete (Kapitel 4) wünschenswert ist; der bei nanokristallinen Schichten vorhandene Größenquantisierungseffekt (Q-Effekt, Abschnitt 3.3.2.1) tritt aber, wenn überhaupt, hier nur noch sehr schwach ausgeprägt auf.

3.3 Vereinfachtes Wachstumsmodell von ILGAR-CdS-Nanokristalliten

Optische Untersuchungen, wie sie in diesem Kapitel gemacht werden, liefern im Falle großer Kristallite nur wenig Informationen über das Kristallitwachstum in den Schichten. Mit dem Verzicht auf einen Hydroxid-zwischenschritt waren die optisch charakterisierten Proben rauher (Abschnitt 3.2.2), aber dennoch geschlossen und besaßen einem deutlich ausgeprägten Q-Effekt. Ein störender Einfluß lokaler, mikroskopischer Inhomogenitäten auf die gemessenen Transmissions- und Reflexionseigenschaften der Schichten kann in erster Näherung vernachlässigt werden, da die Spektralphotometrie über eine makroskopische Probenfläche mittelt. Außerdem wird durch die Messung mit einer Integrationskugel das bei morphologischen Inhomogenitäten auftretende diffus gestreute Licht im Meßergebnis mitberücksichtigt (Anhang AII).

3.3.1 Abschätzung der Weite der optischen Bandlücke

Zur Untersuchung des Schichtwachstums von ILGAR-CdS werden im folgenden optische Absorptionsdaten benutzt. Sowohl bei CdS-Probenreihen mit variierender Schichtdicke, als auch bei Probenreihen mit unterschiedlicher CdCl₂-Precursor-Konzentration wurden mit dem Spektrophotometer Cary500 Transmissions- und Reflexionsspektren aufgenommen. Das Funktionsprinzip des Spektrophotometers ist im Anhang AII beschrieben.

Abbildung 9 zeigt Reflexion und Transmission zweier mit unterschiedlicher Ausgangskonzentration prozessierter Proben A] und B]. Aus diesen Spektren und nach der Bestimmung der Schichtdicke mit dem Profilometer Dektak3000 wurden die optischen Konstanten

der Schicht, d.h. Extinktionskoeffizient k und Brechungsindex n in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ berechnet (siehe Anhang AII). Dies führt über die Relation

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (7)$$

zum spektralen Verlauf des von der Schichtdicke unabhängigen Absorptionskoeffizienten α , welcher einen direkten Vergleich der optischen Eigenschaften der Schichten zuläßt. Bei den hier zu untersuchenden transparenten Dünnschichten ist der Meßfehler bei der Bestimmung der Transmission vernachlässigbar. Wird beispielsweise von einer typischen Meßgenauigkeit bei der Reflexion von $\pm 2.5\%$ ausgegangen, so ergibt sich gemäß [16] folgender Wertebereich, in dem der Absorptionskoeffizient zuverlässig bestimmt werden kann:

$$\frac{5 \cdot 10^4}{d [\mu\text{m}]} \geq \alpha [\text{cm}^{-1}] \geq \frac{5 \cdot 10^2}{d [\mu\text{m}]} \quad (8)$$

Dieser Bereich überstreicht zwei Größenordnungen und ist selbst von der Schichtdicke d der Probe abhängig. Bei einer 60 nm dicken Schicht ist α damit zwischen $8.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \leq \alpha \leq 8.3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ zuverlässig bestimmbar. Die

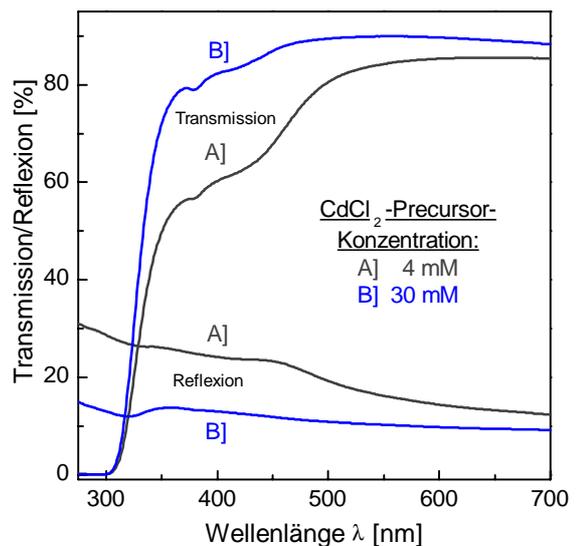


Abbildung 9: Transmissions- und Reflexionsspektren zweier ILGAR-CdS-Dünnschichten A] ($d = 72 \text{ nm}$) und B] ($d = 22 \text{ nm}$), welche mit unterschiedlicher Cadmiumchlorid-Precursor-Konzentration und Prozeßzyklenzahl abgeschieden wurden.

optische Bandlückenenergie E_{gap} ist, wie noch beschrieben wird, über den Absorptionsverlauf zu berechnen. Es muß daher über die Schichtdicke der Probe gewährleistet sein, daß das für die Ermittlung verwendete α im zuverlässig bestimmbar Bereich liegt. Dies ist bei allen hier betrachteten CdS-Schichten der Fall.

Nach Auswertung der optischen Spektren der Abbildung 9 ergibt sich nun folgender spektraler Absorptionsverlauf der Proben (Abbildung 10):

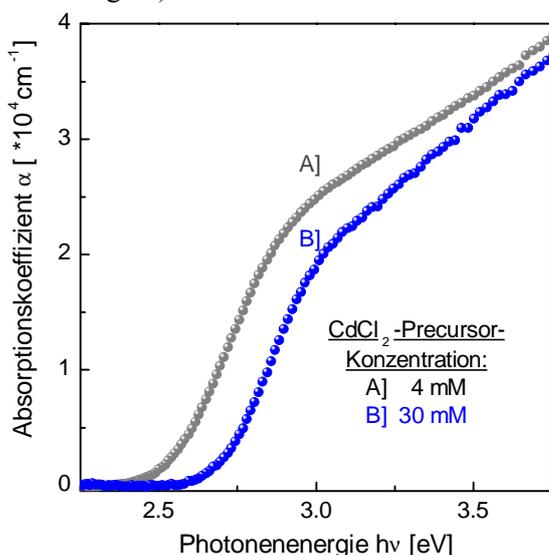


Abbildung 10: Spektrale Absorptionsverläufe der ILGAR-CdS-Dünnschichten A] und B].

Im Gegensatz zu den Transmissionsspektren werden bei den Absorptionsverläufen nun die Unterschiede zwischen Probe A] und B] deutlich: der Beginn der Absorptionskante bei Probe B] liegt bei einer größeren Anregungs-, d.h. Photonenenergie als bei Probe A], die bei einer weitaus niedrigeren Precursorkonzentration von 4 mM hergestellt wurde.

Für die Ermittlung der energetischen Breite der optischen Bandlücke wird angenommen, daß das in den CdS-Schichten vorhandene CdCl_2 keinerlei Einfluß auf den Absorptionsverlauf im zu betrachtenden Energiebereich zwischen 2,5 eV und 3,5 eV hat. Mit einer Interband-Übergangsenergie von 5,94 eV [17] ist es im relevanten Absorptionsbereich als transparent anzusehen. Wegen des unvollständigen Reaktionsumsatzes sind die in Abbildung 10

gezeigten Absorptionsverläufe die Spektren von CdS- CdCl_2 -Gemischen; die Position der Absorptionskante ist allerdings nur dem CdS zuzuordnen. Die einzige Folge der Anwesenheit des Ausgangssalzes ist ein zu geringer Absolutbetrag von α im Vergleich zu reinen CdS-Schichten, da die eigentliche „Netto-Schichtdicke“ des CdS in der Probe geringer ist als die profilometrisch gemessene Dicke der Schicht.

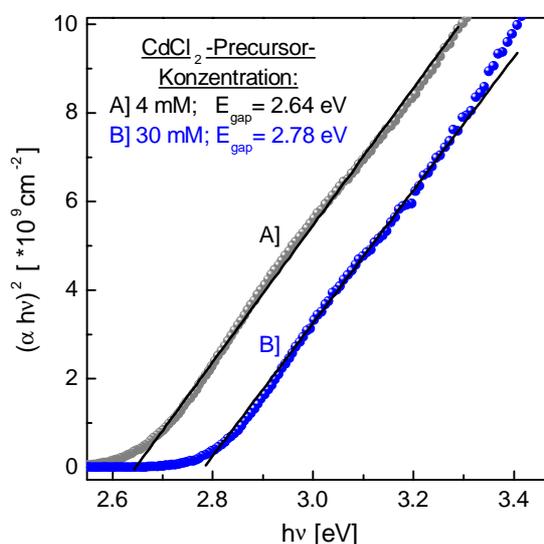


Abbildung 11: $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ - Auftragung zur Bestimmung der optischen Bandlückenenergie E_{gap} der CdS-Proben A] und B].

Cadmiumsulfid ist ein direkter Halbleiter. Da der Absorptionskoeffizient proportional zur elektronischen Zustandsdichte von Valenz- und Leitungsbandkante des Halbleiters ist, ergibt sich beim direkten Halbleiter ein Absorptionsverlauf, der proportional zur Wurzel der Photonenenergie ist [18]:

$$\alpha(h\nu) = A \cdot \sqrt{(h\nu - E_{\text{gap}})} \quad (9)$$

Trägt man $(\alpha h\nu)^2$ über der Photonenenergie $h\nu$ auf, so erhält man einen linearen Kurvenverlauf, dessen extrapolierte Schnittpunkt mit der Abszisse gerade der Bandlückenenergie E_{gap} entspricht. In dem hier gezeigten Beispiel (Abbildung 11) ergibt sich für Probe A] eine Gap-Energie von $E_{\text{gap}} = 2,64 \text{ eV}$, für Probe B] eine Energie von $E_{\text{gap}} = 2,78 \text{ eV}$. Die Bandlücken beider Schichten sind demnach

verschieden, obwohl dieselbe Verbindung vorliegt. Zudem stimmt keine der Bandlückenenergien mit der von Volumen-CdS überein ($E_{\text{gap}}(\text{bulk}) = 2.48 \text{ eV}$, für die kubische, ebenso wie für die hexagonale Modifikation [19]). Da bei derart hoch-ohmschen Schichten ein Burstein-Moss-shift [18] auszuschließen ist, muß die Ursache der Blauverschiebung der Absorptionskante in der geringen Kristallitgröße des CdS zu suchen sein, wo Ladungsträger lokal eingeschränkt sind.

3.3.2 Größenquantisierungseffekt und Kristallitgrößenbestimmung bei den ILGAR-CdS-Schichten

Zwei CdS-Proben mit einer Schichtdicke von etwa 5 nm wurden unter denselben Standard-Prozeßbedingungen wie die in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Schichten A] und B] für hochauflösende (High-Resolution)-TEM-Aufnahmen hergestellt (Abbildung 12).

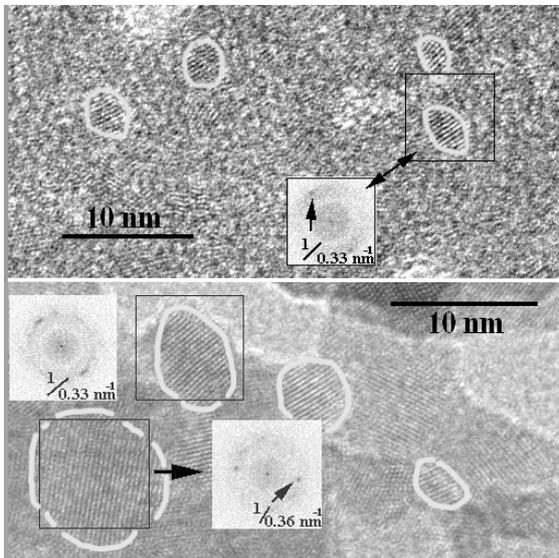


Abbildung 12: High-Resolution-TEM-Aufnahmen zweier ILGAR-CdS-Dünnschichten, welche mit einer Cadmiumchlorid-Konzentration von 30 mM (oben) und 4 mM (unten) abgeschieden wurden. Einzelne Kristallite sind hellgrau umkreist. An den mit einem Quadrat umzeichneten Partikeln wurde eine Fourier-Analyse (zur Verdeutlichung als helle Quadrate in der Abbildung) durchgeführt, die zum inversen Netzebenenabstand $1/d(\text{hkl})$ führt.

Hier weist die mit einer CdCl_2 -Konzentration von 30 mM präparierte Schicht ellipsenförmige Kristallite mit einer Länge der großen Achse von etwa 4 nm auf (Abbildung 12, oben); dagegen besitzt die mit 4 mM CdCl_2 prozessierte Probe ungleichmäßig große Kristallite mit einer Achsenlänge zwischen 4 nm und 9 nm. Die Kristallitgrößen beider Proben sind von derselben Größenordnung wie der Durchmesser des Bohr'schen Exzitons von CdS im Grundzustand, dessen Radius (Bohr Radius a_B) sich über (10) berechnet.

$$a_B = \frac{\epsilon \hbar^2}{\mu e^2} \quad (10)$$

ϵ ist hierbei die Dielektrizitätskonstante, $1/\mu = 1/m_e + 1/m_h$ ist die inverse reduzierte effektive Masse des Elektrons (m_e) und des Lochs (m_h), e die Elementarladung und \hbar die Planck'sche Konstante. Mit den entsprechenden Konstanten für CdS (siehe AV) ergibt sich demnach ein Radius von $a_B \approx 2 \text{ nm}$. Sind Kristallite im Größenbereich des Bohr'schen Exzitons, so befindet sich das System im sogenannten „confinement“-Bereich, d.h. das Material verliert seine typischen, kristallinen Festkörpereigenschaften [20], da die Periodizität des Kristallgitters in allen Raumrichtungen eng begrenzt und daher gestört ist.

Zusätzlich in Abbildung 12 (gekennzeichnet durch ein Quadrat) abgebildet sind die „power“-Spektren einzelner Kristallite. Es handelt sich um die Fourier-Analyse der durch das Quadrat begrenzten Fläche, welche den inversen Netzebenenabstand $1/d_{\text{hkl}}$ der betrachteten (hkl)-Ebene liefert. So weist der große Kristallit in Abbildung 12 (unten) einen Netzebenenabstand von $d_{100} = 3.6 \text{ \AA}$ auf. Dieser Abstand kann der (100)-Ebene eines CdS-Kristalliten mit hexagonaler Kristallstruktur zugeordnet werden ($d_{100}(\text{Lit.}) = 3.58 \text{ \AA}$, [13]). Dagegen sind die kleineren Kristallite in Abbildung 12 (oben und unten) mit einem Netzebenenabstand von $d_{111} = 3.3 \text{ \AA}$ der (111)-Ebene eines kubisch-flächenzentrierten CdS-

Kristalliten zuzuordnen ($d_{111}(\text{Lit.}) = 3.36 \text{ \AA}$, [14]). Makrokristallines CdS besitzt gewöhnlicherweise die hexagonale Struktur. Bei epitaktisch gewachsenen Schichten ist oftmals eine reine kubische Struktur zu finden [15].

Auch beim ILGAR-Verfahren weisen makrokristalline CdS-Schichten, welche bei Temperaturen oberhalb $T=250^\circ\text{C}$ sulfurisiert wurden, ausschließlich die hexagonale Kristallstruktur auf. Sind jedoch die CdS-Partikel im Radius kleiner als etwa 5 nm, so findet man bei nanokristallinen CdS-Kolloiden in Lösung ausschließlich die kubische Kristallstruktur vor [15]. Auch das über ILGAR hergestellte, nanokristalline CdS besitzt laut Röntgenbeugungsanalyse diese Struktur (Abbildung 5). Eine lokale EDX-Analyse (EDAX) der Kristallite im TEM zeigt, daß diese innerhalb des Nachweisvermögens frei von Chlorresten sind; das in den CdS-Schichten ebenfalls in den TEM-Proben nachgewiesene Chlor, so ergab die EDAX-Messung, befindet sich als nicht-kristallines Material außerhalb der CdS-Kristallite (in Abbildung 12 nicht erkennbar) und muß CdCl_2 zugeordnet werden [15]. ILGAR-CdS-Schichten bestehen somit aus nanokristallinen CdS-Partikeln eingebettet in eine nicht-kristalline Umgebung aus CdCl_2 .

3.3.2.1 „Größenquantisierungseffekt“ (Q-Size-effect)

Ein qualitativ sehr anschauliches Modell zur quantenmechanischen Beschreibung von Clustern und Nanopartikeln ist das LCAO-Modell (Linear Combination of Atomic Orbitals), welches häufig in der Molekültheorie angewandt wird. Bei diesem Modell werden Atomorbitale der im Molekül enthaltenen Atome linear zu bindenden und antibindenden Molekülorbitalen kombiniert, sofern die Orbitale gleiche Symmetrie und ähnliche Energie besitzen. Das von Brus [21] vorgestellte Modell geht hierbei auch bei

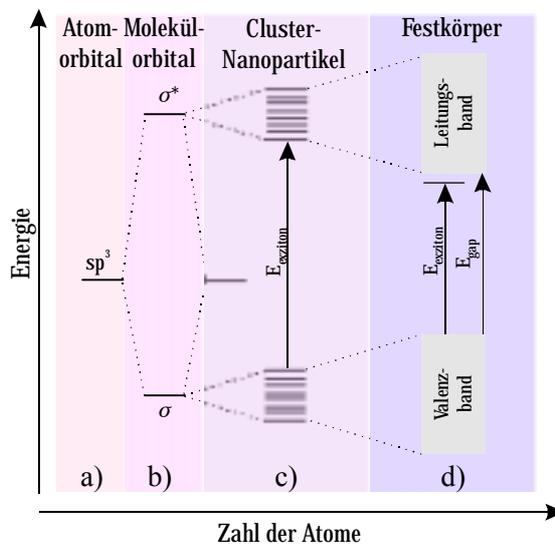


Abbildung 13: Energieniveaus der Nanopartikel c) nach dem LCAO-Modell (a-c) und der Nomenklatur des Festkörpers d).

II-VI-Verbindungen von sp^3 -hybridisierten Valenzorbitalen aus (Abbildung 13 a), die die Basis der Linearkombination bilden. Es ergeben sich vollständig besetzte, bindende σ -Molekülorbitale und unbesetzte, antibindende σ^* -Orbitale. Beide Arten von Molekülorbitalen sind energetisch voneinander getrennt (Abbildung 13 b). Beim Überlagern der Atomorbitale zu Molekülorbitalen muß deren Gesamtzahl unverändert bleiben, so daß die Anzahl an Orbitalen eines Moleküls, Clusters oder Nanoteilchens gleich der Zahl der Atomorbitale aller beteiligten Atome [22] sein muß. Mit zunehmender Zahl der Atome dieses Verbundes und der damit einhergehenden zunehmenden Zahl an diskreten Energieniveaus nimmt der energetische Abstand zwischen der dem höchsten besetzten „Molekülorbitalen“ (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) und dem niedrigsten, unbesetzten (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital) stetig ab, ebenso der energetische Abstand zwischen den einzelnen Orbitalen (Abbildung 13 c). Im Grenzfall des makroskopischen, kristallinen Festkörpers liegen die Orbitale energetisch so dicht zusammen, daß sie ein als Energieband bezeichnetes Quasi-Kontinuum bilden, was sowohl für die bindenden (Valenzband), als

auch für die antibindenden Zustände (Leitungsband) (Abbildung 13 d) zutrifft. Die beiden Bänder sind durch die Bandlücke voneinander getrennt. Die Nanokristallite stellen somit den Übergang vom Molekül zum makrokristallinen Festkörper dar und weichen in ihren physikalischen Eigenschaften von denen des makroskopischen Festkörpers ab. Da bei Nanokristalliten noch von diskreten Energieniveaus auszugehen ist, deren energetische Lage von der Kristallitgröße abhängt, bezeichnet man ihr elektrisches und speziell ihr optisches Verhalten als „Größenquantisierungseffekt“ (Q-Size-Effekt oder auch nur Q-Effekt). Die quantitative Berechnung der energetischen Zustände von Nanopartikeln ist in diesem Modell jedoch ziemlich aufwendig, da bei den relevanten Partikelgrößen zwischen 10^1 und 10^4 Atome in die Rechnungen eingehen (tight-binding-Näherung [23]).

Ausgehend von einem makroskopischen, kristallinen Halbleiter versucht die Effektive-Massen-Näherung (EMA -Effective-Mass-Approximation) den Q-Size-Effekt zu beschreiben [20, 24-26].

Durch Lichtabsorption wird ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband angeregt; im Valenzband bleibt eine positive Ladung, ein Loch, zurück. Die beiden Ladungsträger können sich unabhängig voneinander bewegen, so daß der Kristall elektrisch leitend wird. Elektron und Loch können wegen ihrer Coulomb-Anziehung auch einen schwach gebundenen Zustand einnehmen; man behandelt beide zusammen dann als Quasiteilchen, z.B. als Wannier-Exziton. Dieses Exziton ist nur schwach an ein Atom gebunden und über mehrere Atome ausgedehnt. Die Berechnung seiner Energiezustände ähnelt stark der des Wasserstoffatoms, sofern die Energieflächen für die beiden Ladungen kugelförmig und nicht entartet sind [27]. Wegen der geringen effektiven Massen von Elektron ($m_e \approx 0.2 m_0$) und Loch ($m_h \approx 0.6 m_0$) und der großen Dielektrizitätskonstanten ϵ des Halbleitermaterials ($\epsilon \approx 10 \epsilon_0$) ist der

Bohr'sche Exzitonradius groß im Vergleich zur Gitterkonstanten des Festkörpers ($a_0 \approx 5 \text{ \AA}$). Dementsprechend ist die Bindungsenergie der Exzitonen klein (bei CdS 28 meV, [19]), so daß sie bereits unterhalb der Raumtemperatur leicht zu freien Ladungsträgern dissoziieren können. Daher können Exzitonen eines makroskopischen Halbleiters oft erst bei sehr tiefen Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt eindeutig optisch (z.B. über Photolumineszenz) nachgewiesen werden.

Geht man jetzt über zur Lichtabsorption eines nur Nanometer großen Halbleiterteilchens, so muß das erzeugte Elektron-Loch-Paar einen exzitonischen Zustand bilden (ebenfalls ein Wannier-Exziton); der Aufenthaltsort der Ladungsträger ist jetzt räumlich auf die Partikeldimension begrenzt, so daß sie stets ihrer Coulomb-Anziehung ausgesetzt sind. Neben der „erzwungenen“ Coulomb-Wechselwirkung führt die geringe Kristallitgröße auch zu einer eingeschränkten Translationsfreiheit, so daß ein Exziton quantenmechanisch als Teilchen in einem Potentialtopf („Kasten“) beschrieben werden kann [28]. Das Elektron mit der effektiven Masse m_e befindet sich im „Leitungsbandkasten“, das Loch mit der effektiven Masse m_h im „Valenzbandkasten“ [29]. Die Energiezustände der Teilchen sind diskret und gequantelt, weil wegen der nun bestehenden Randbedingungen nur noch bestimmte Wellenfunktionen der Teilchen erlaubt sind. Mit kleinerer Partikelgröße und somit der Verringerung der Größe des Potentialtopfs reduziert sich die Zahl der möglichen Energiezustände, d.h. die Zustandsdichte wird kleiner, wogegen sich der energetische Abstand zwischen zwei Zuständen erhöht. Das energetisch niedrigste Niveau eines jeden Teilchens in seinem „Kasten“ ist der 1s-Zustand. Der niedrigste erlaubte, elektronische Übergang in kleinen Halbleiterteilchen ist daher ein 1s-1s-Übergang. Die Gesamtenergie $E(R)$ dieses exzitonischen Übergangs setzt sich zusammen aus der Volumen-Exzitonenergie im Grundzustand und am absoluten Temperatur-Null-

$$E(R) = E^{Vol} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (11)$$

$$- \frac{1.786 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \epsilon R} + \text{höhere Terme}$$

punkt E^{Vol} (erster Term in Gleichung (11)), der kinetischen Energie des generierten Elektrons und Lochs (zweiter Term) und der Coulomb-Anziehung zwischen den beiden Teilchen (dritter Term) [20]. Weitere, höhere Terme beschreiben die Wechselwirkung beider Teilchen [23]. Diese ist klein und daher meist vernachlässigbar, da Elektron und Loch bei Quanten-Teilchen als praktisch unkorreliert angenommen werden [31]. Aus Gleichung (11) wird ebenfalls ersichtlich, daß bei kleiner werdendem Kristallitradius der Energiegewinn durch die Coulombanziehung wesentlich geringer, als die Zunahme an kinetischer Energie der Teilchen ist, weshalb die Übergangsenergie $E(R)$ größer wird.

Wie schon das LCAO-Modell zeigte, so bringt auch das EMA-Modell die Diskretheit der Energiezustände bei Nanopartikeln zum Ausdruck, beschreibt damit „quantisierte“ Materie. Der Vergleich des EMA-Modells mit dem Experiment hat gezeigt, daß im besonderen Maße bei kleinen Q-Teilchen ($R < 5$ nm) die Einführung einer endlichen Barrierenhöhe des Kastenpotentials erforderlich ist [30]. Zudem stellt die Verwendung der effektiven Massen und des Dielektrizitätskoeffizienten des makrokristallinen Festkörpers eine große Unsicherheit dar. Dennoch zeigt sich eine recht gute Übereinstimmung von Theorie und realem System.

Bei den hier betrachteten ILGAR-CdS-Schichten kann durch Einsetzen der über die Absorptionsspektren gewonnenen „Bandlückenenergie“ E_{gap} in die Gleichung (11) auf den Kristallitradius zurückgerechnet werden. Zur Bestimmung dieser „Bandlückenenergie“ wurde näherungsweise der Absorptionsverlauf eines direkten Halbleiters herangezogen

(Gleichung (9)), obwohl es sich eigentlich um eine exzitonische Anregung handelt, dessen genaue Beschreibung in Kapitel 3.4 erarbeitet wird. Zudem wird von monodispersen Kristalliten, d.h. Partikeln einheitlicher Größe ausgegangen, die außerdem als sphärisch angenommen werden, was, wie Abbildung 12 zeigt, auch nicht der tatsächlichen Situation entspricht. Die ermittelten Kristallitradien sind somit nur zu einer komparativen Abschätzung innerhalb von Probenreihen verwendbar, um tendenzielle Veränderungen der Schichteigenschaften herauszuarbeiten. Der Kristallitradius der Probe A] (Abbildung 10) ergibt sich bei einer derartigen Vorgehensweise zu $R_A = 6.4$ nm, für Probe B] (Abbildung 10) zu $R_B = 2.5$ nm. Wie ein Vergleich mit dem TEM-Resultat von Abbildung 12 zeigt, stimmen die berechneten Radien trotz der groben Näherung mit dem TEM-Ergebnis gut überein, so daß diese Größenabschätzung für den Vergleich verschieden abgeschiedener Schichten herangezogen werden kann. Die berechneten Kristallitradien sind in der Größenordnung des Bohr-Radius von CdS, weshalb die Verwendung des EMA-Modells zur Ermittlung der Radien ihre Berechtigung findet.

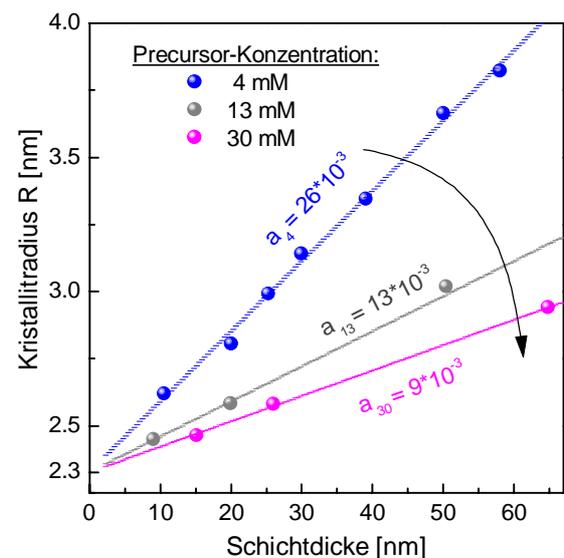


Abbildung 14: Zunahme der Kristallitgröße während des Wachstums der ILGAR-CdS-Dünnschichten, präpariert mit verschiedener Precursor-Konzentration.

3.3.2.2 Einfluß der Schichtdicke auf die Kristallitgröße

Mit drei CdCl_2 -Ausgangskonzentrationen von 2 mM, 13 mM und 30 mM wurden ILGAR-CdS-Dünnschichten verschiedener Schichtdicke hergestellt und optisch vermessen.

Die gemäß des letzten Abschnitts bestimmten Kristallitradien R zeigen bei jeder der drei Schichtdickenreihen ein linear ansteigendes Verhalten mit zunehmender Probendicke d (Abbildung 14):

$$R = a_c \cdot d \quad (12)$$

Da im ILGAR-Verfahren die Schichtdicke über die Anzahl der Prozeßzyklen (dZ) eingestellt wurde, handelt es sich um ein stetiges Wachsen der Kristallite während des Abscheidungsprozesses. Die Stärke des Wachstums, die Steigung a_c in Abbildung 14 und Gleichung (12) nimmt hierbei mit zunehmender Konzentration c ab. Mit weiter steigender Precursorkonzentration strebt der Kristallitradius einem von der Schichtdicke unabhängigen Grenzwert von $R_\infty = 2.3 \text{ nm}$ an, was nach Gleichung (11) einer Bandlückenenergie des CdS von $E_{\text{gap}} = 2.83 \text{ eV}$ entspricht. Der Grund für ein derartiges Wachstumsverhalten und für die Existenz einer minimalen Kristallitgröße wird im folgenden erarbeitet.

3.3.2.3 Einfluß der CdCl_2 -Konzentration auf die Kristallitgröße

Wegen des stetigen Kristallitwachstums während des Depositionsprozesses kann ein Vergleich verschieden präparierter Dünnschichten nur dann erfolgen, wenn die Proben eine identische Schichtdicke besitzen. Der lineare Zusammenhang zwischen Kristallitradius und Schichtdicke läßt es zu, die Kristallitradien unterschiedlich geführter Depositionsreihen auf ein und dieselbe Schichtdicke zu interpolieren, um dann eine Interpretation der optischen Resultate führen zu können.

Um den Einfluß der Metallsalzkonzentration der Ausgangslösung auf die Kristallitgröße zu untersuchen, wurden Schichtdickenreihen mit CdCl_2 -Konzentrationen zwischen 3.25 mM und 80 mM gemäß der Standardrezeptur (Abschnitt 3.1) präpariert und optisch charakterisiert. Der Kristallitradius einer jeden Probe wurde nach Auswertung der Daten für eine gewählte Schichtdicke von 60 nm ermittelt (Abbildung 15, a). Hiernach nimmt die Kristallitgröße mit zunehmender Metallsalzkonzentration der Ausgangslösung stetig ab. Wie zuvor schon gezeigt (Abbildung 14),

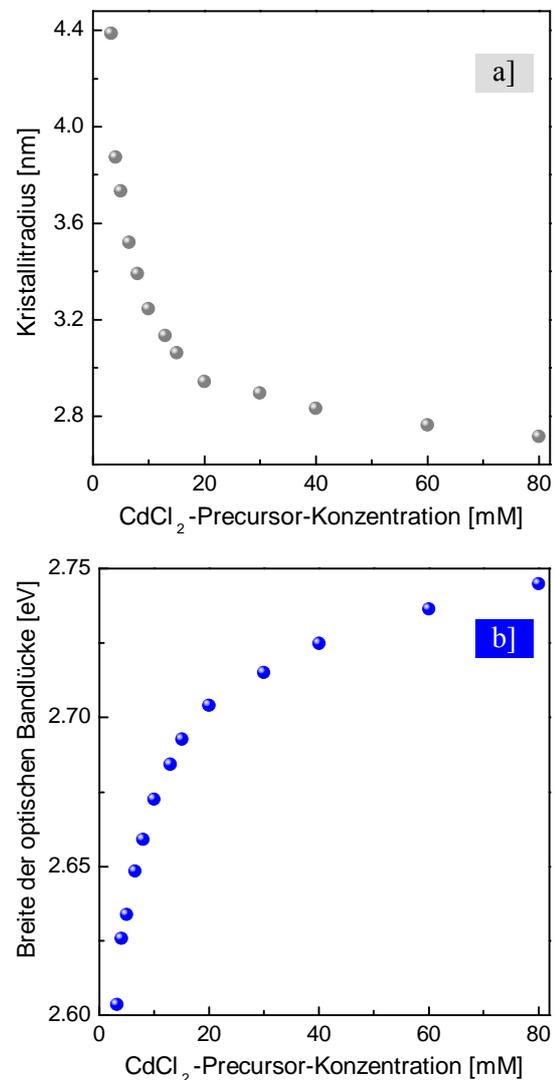


Abbildung 15: Einfluß der Precursor-Konzentration auf den Kristallitradius a) und auf die optische Bandlücke b) einer ILGAR-CdS-Schicht, hergestellt nach Standardrezeptur (Kapitel 3.1).

bestätigt sich auch hier ein starkes Kristallitwachstum bei Verwenden niedriger Konzentrationen, wogegen mit steigender Konzentration die Kristallitgröße abnimmt und einen konstanten Wert, den minimalen kritischen Kristallitradius R_{∞} anstrebt (S. 24). Entsprechend tendiert die Breite der optischen Bandlücke E_{gap} zu hohen Konzentrationen gegen einen Maximalwert (Abbildung 15, b).

3.3.2.4 Mechanismus der ILGAR-CdS-Abscheidung

Im folgenden Experiment soll der die Kristallitgröße limitierende Faktor im ILGAR-Prozeß identifiziert werden: Zwei Substrate wurden nur ein einziges Mal in eine 20 mM CdCl_2 -Ausgangslösung getaucht. Nach dem Herausziehen aus der Lösung wurde die eine CdCl_2 -Schicht für eine Stunde bei 480°C unter Argon-Atmosphäre ausgeheizt, bevor sie im ILGAR-Sulfurisierungsschritt zum CdS umgewandelt wurde. Eine zweite Probe wurde ohne

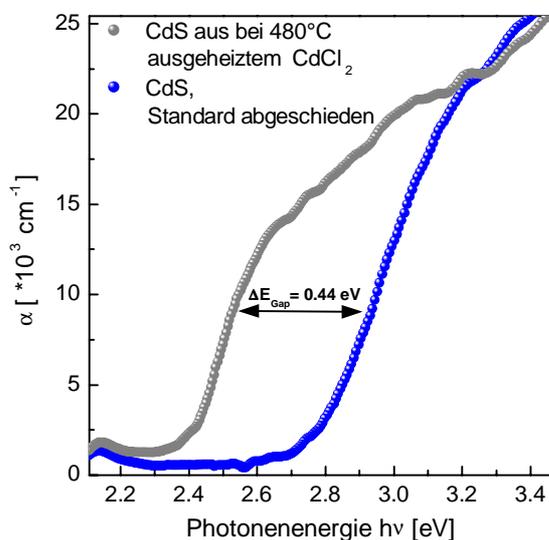


Abbildung 16: Einfluß eines Ausheiz-Zwischenschritts der Cadmiumchlorid-Schicht auf das optische Absorptionsverhalten der ILGAR-CdS-Schicht ($d \approx 4 \text{ nm}$).

diesen Ausheiz-Zwischenschritt unmittelbar zum CdS konvertiert. Die optischen Absorptionsspektren beider Proben zeigt Abbildung 16. Da nur ein ILGAR-Prozeßzyklus in diesem Versuch durchgeführt wurde und daher die Dicke der Schichten mit etwa

$d=4 \text{ nm}$ sehr klein war, sind die Transmissions- und Reflexionsdaten nicht mehr exakt auswertbar. Somit ist nur noch ein qualitativer Vergleich der Absorptionsspektren möglich.

Dennoch ist klar zu erkennen, daß ein Ausheiz-Zwischenschritt des CdCl_2 zu einem CdS-Dünnschicht mit deutlich rotverschobener Absorptionskante führt. Die Kristallite dieser Schicht müssen gemäß Gleichung (11) größer sein als jene der Referenzprobe, bei welcher das Ausgangssalz nicht erhitzt wurde. Da der einzige Unterschied in der Prozeßführung der Proben im Ausheizschritt lag, muß daraus geschlossen werden, daß durch diesen Heizschritt die CdCl_2 -Kristallite gewachsen sind und diese die Kristallitgröße des CdS bestimmen.

Der Kristallisationsprozeß des CdCl_2 während des Verdampfens des Lösungsmittels (Acetonitril) gibt die Kristallitgröße sowohl der Schicht des Ausgangssalzes, sowie auch des Endproduktes CdS vor.

Der Abscheidemechanismus besteht aus zwei konkurrierenden Prozesse:

- i) die Bildung neuer CdCl_2 -Kristallite, die anschließend im Sulfurisierungsschritt zu CdS umgewandelt werden
- und
- ii) das weitere Anwachsen schon vorhandener CdS-Kristallite, indem z.B. nicht umgesetztes CdCl_2 aus vorhergehenden Prozeßzyklen nun zum CdS umgewandelt wird.

Welcher der beiden Vorgänge den dominierenden Prozeß darstellt, ist durch die konzentrationsabhängige Nukleationsrate des CdCl_2 bestimmt. Geht man stark vereinfachend vom Modell einer homogenen Nukleation aus, so steigt die Nukleationsrate innerhalb einer Lösung mit dem Anstieg ihrer Konzentration c [32]. Dabei nimmt in diesem Modell die

Größe (Radius R) der gebildeten Kristallite ab. Bei hohen Ausgangskonzentrationen werden also viele kleine Kristallite gebildet. Beim ILGAR-CdS-Prozeß fällt in diesem Fall das Weiterwachsen der Partikel bezogen auf die Kristallitgrößenverteilung weniger ins Gewicht. Dies steht im Einklang mit dem Resultat aus Abbildung 14 und 15 a]. Die umgekehrte Situation liegt bei einer niedrigen Konzentration an Ausgangsstoff vor; die Nukleationsrate ist gering und es bilden sich nur wenige, große Kristallite, die die Verteilung vorgeben.

Bei einer sehr hohen CdCl_2 -Konzentration ($c \gg 100 \text{ mM}$) erlangen die gebildeten Partikel eine kritische, minimale Größe (R_∞), welche gerade noch stabil ist. Kleinere Partikel lösen sich wieder auf, da sie nur auf diese Art ihre freie Energie minimieren können [32]. Das Nukleationsverhalten des Precursors erklärt die Einstellung einer minimalen Kristallitgröße des CdCl_2 im Grenzfall hoher Konzentrationen bzw. des CdS nach der Sulfurisierung, wie sie im Abschnitt 3.3.2.2 festgestellt wurde.

3.4 Beschreibung der Absorptionskante einer nanokristallinen Schicht

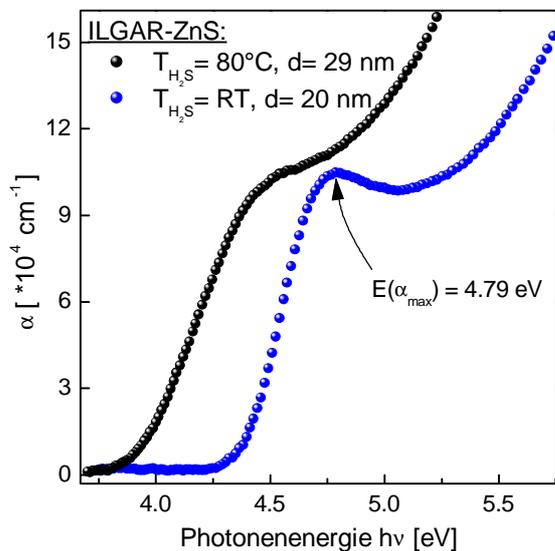


Abbildung 17: Absorptionsverhalten zweier ILGAR-ZnS-Schichten, hergestellt unter gleichen Standardpräparationsbedingungen (Kapitel 3.1), jedoch unterschiedlicher Sulfurisierungstemperatur.

Der spektrale Absorptionsverlauf zweier ILGAR-ZnS-Schichten, welche unter gleichen Standard-Präparationsbedingungen und mit derselben Zahl an Prozeßzyklen ($dZ=20$) hergestellt wurden, ist in Abbildung 17 dargestellt. Der einzige Unterschied während der Abscheidung der Proben bestand in der Sulfurisierungstemperatur T_{H_2S} . Die Probe, die bei einer Temperatur von $T_{H_2S} = 80^\circ\text{C}$ sulfurisiert wurde (Abbildung 17, schwarze Kurve), besitzt größere ZnS-Kristallite als die bei Raumtemperatur prozessierte (blaue Kurve, Abbildung 17). Daher tritt der Beginn der starken Absorption bei der heiß prozessierten Schicht bei deutlich niedrigerer Anregungsenergie ein ($h\nu \approx 3.9$ eV) als im Vergleich zur kalt hergestellten ZnS-Probe ($h\nu \approx 4.3$ eV). Beide Absorptionsspektren sind zum Spektrum von ZnS-Volumen-Material ($E_{\text{gap}} = 3.68$ [19]) blauverschoben, so daß von Nanoteilchen auszugehen ist.

Die Kristallitgrößenbestimmung, wie sie beim ILGAR-CdS in den letzten Abschnitten vorgenommen wurde, führte trotz der gemachten Annahmen und Näherungen zu Radien, welche gut im Einklang mit TEM-Ergebnissen standen. Das deutliche Auftreten eines lokalen Absorptionsmaximums im Spektrum der kalt prozessierten Probe bei der Anregungsenergie $E(\alpha_{\text{max}})$ (Abbildung 17) ist ein Indiz für eine exzitonische Anregung. Eine näherungsweise Kristallitgrößenbestimmung wie sie beim ILGAR-CdS vorgenommen wurde, kann beim ILGAR-ZnS aus diesem Grund nicht durchgeführt werden. Für die genaue Beschreibung des Absorptionsverhaltens von ILGAR-Sulfid-Schichten und von ILGAR-ZnS im speziellen muß ein Modell entwickelt werden, das folgende Eigenschaften des Dünnsfilms berücksichtigt:

- die ILGAR-Sulfid-Schichten bestehen aus einem Gemisch aus nicht umgesetzten Ausgangssalz und dem Metallsulfid.
- Die Schicht ist nanokristallin, wobei von einer Kristallitgrößenverteilung auszugehen ist. Eingebettet sind diese Kristallite in einer Matrix der Ausgangssalze.
- Die optische Anregung der Nanopartikel ist eine exzitonische und kann mithilfe des EMA-Modells (Abschnitt 3.3.2.1) beschrieben werden.

Bei dem zu entwickelnden Modell werden zunächst viele in nanokristallinem Material auftretende Effekte mitberücksichtigt, welche jedoch, wie sich bei der Auswertung der Absorptionsspektren zeigen wird, zum Teil nur geringen Einfluß auf den Absorptionsverlauf haben. Das in dieser Arbeit erstellte Simulationsprogramm beinhaltet dennoch das ausgearbeitete Modell vollständig, so daß es generell zur Beschreibung von nanokristallinen Schichten dienen kann, welche nicht über ILGAR hergestellt wurden.

3.4.1 Lichtabsorption und Interbandübergänge bei nanokristallinen Schichten

Es soll zunächst nur ein nanokristallines, monodisperses Quantenteilchen mit bestimmtem Radius R betrachtet werden. Das folgende Absorptionsmodell berücksichtigt zudem ausschließlich den exzitonischen (1s-1s)-Übergang (S.22). Weitere Übergänge, wie z. B. der für Kristallite mit Radius $R \leq a_B$ ebenfalls erlaubte (1p-1p)-Übergang [31], sollen in die Rechnung nicht mit einfließen. Das Modell soll einzig die Absorptionskante der nano-kristallinen Schicht beschreiben.

Ein Nanoteilchen vom Radius R besitzt gemäß des EMA-Modell nach Gleichung (11) die exzitonische Anregungsenergie $E(R)$. Im optischen Absorptionsspektrum des Teilchens ist nur bei dieser Anregungsenergie eine Absorptionslinie zu erkennen (höhere Übergänge werden nicht betrachtet). Zusätzlich zu seiner natürlichen Linienbreite können Abweichungen von der sphärischen Kristallform den Absorptionsverlauf stark verbreitern [33].

Daneben tritt bei Q-Size-Teilchen im verstärkten Maße eine Linienverbreiterung auf, welche auf einer Phonon-Photon-Wechselwirkung beruht. Diese ist im Gegensatz zu den Auswirkungen einer nicht-sphärischen Kristallitform nicht über die Partikelpräparation zu beeinflussen. Mit kleiner werdender Kristallitgröße nimmt das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis der Partikel zu. Oberflächenmoden treten bei entsprechender Anregung in Erscheinung und man erhält ein diskretes Vibrationsspektrum, welches dem von Molekülen ähnelt [33]. Sich ausbreitende Phononmoden an der Oberfläche können für ein Quantenteilchen in einer Matrix nur dann existieren, wenn diese eine sehr ähnliche Gitterstruktur besitzt wie der betrachtete Kristallit selbst [33]. Diese Bedingung wird noch wichtig bei der Interpretation der Ergebnisse. Durch Absorption von kurzwelligen

Phononen kann ein exzitonischer Übergang im Nanokristallit mit Radius R schon bei deutlich kleineren Anregungsenergien als die oben berechnete $E(R)$ stattfinden oder mittels Emission von Phononen bei deutlich größeren. Durch die Phonon-Photon-Wechselwirkung bilden sich Absorptionsausläufer zu höheren sowie zu niedrigeren Anregungsenergien hin aus.

Unter Berücksichtigung dieser „Phononen“-bedingten Verbreiterung ergibt sich der spektrale Absorptionskoeffizient für einen Kristalliten mit Radius R zu [34]:

$$\alpha(R, \omega) = \frac{\omega}{n_{kri} c \epsilon_{kri}} \cdot \frac{C_0}{V} \cdot \frac{\hbar\Gamma}{[E(R) - \hbar\omega]^2 + [\hbar\Gamma]^2} \quad (13)$$

Es sind $\hbar\omega$ ist die Photonenenergie, n_{cry} der spektrale Brechungsindex des Kristalliten, c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_{kri} die Dielektrizitätskonstante des Partikels, V das Volumen, welches das Teilchen einnimmt, und $\hbar\Gamma$ die energetische Verbreiterung aufgrund der Phonon-Photon-Wechselwirkung (auch Phonon-Photon-Kopplungskonstante genannt). C_0 , welches selbst eine Funktion der Photonenenergie ist, ergibt sich zu [33]:

$$C_0 = \frac{2 \pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 (\hbar\omega)^2} \cdot |p_{cv}|^2 \quad (14)$$

mit

$$|p_{cv}| = \frac{m_e}{3} \cdot \frac{E(R) \cdot [E(R) + \Delta]}{E(R) + 2\Delta/3} \quad (15)$$

Die effektive Masse des Elektrons vom entsprechenden Volumenmaterial des Kristalliten und die Energie der Spin-Bahn-Aufspaltung Δ , sowie alle anderen hier verwendeten Konstanten sind im Falle des ILGAR-ZnS dem Anhang AV zu entnehmen. $|p_{cv}|$ ist das optische Übergangsmatrixelement und ist hier für den (1s-1s)-Übergang berechnet [33].

Wie in Abbildung 18 zu erkennen, ist nehmen die Maxima der Absorptionsspektren

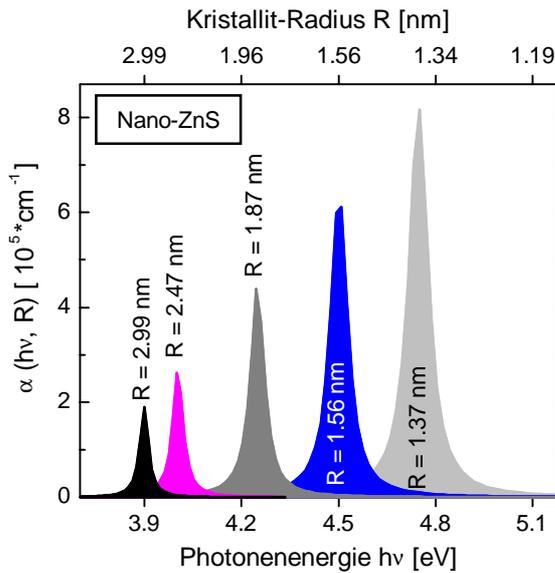


Abbildung 18: Spektraler Absorptionsverlauf einzelner ZnS-Nanopartikel mit unterschiedlichem Radius R nach den Gleichungen (13)-(15). Alle Materialkonstanten des ZnS sind Anhang AV zu entnehmen, der Simulationsparameter A_T (S. 7) ist auf $A_T = 5 \cdot 10^{-11}$ gesetzt worden.

$\alpha(\hbar\omega, R)$ einzelner ZnS-Kristallite mit verschiedenem Kristallitradius R eine unterschiedliche energetische Position ein. Kleine Partikel absorbieren erst bei großen Photonenenergien $h\nu$, große schon bei geringerem $h\nu$. Der letzte Term in Gleichung (13) bestimmt durch $\hbar\Gamma$ die Breite einer jeden einzelnen Absorptionslinie und über das Kristallitgrößenabhängige $E(R)$ die energetische Lage dieser einzelnen Elementarspektren. $E(R)$ ist über Gleichung (11) verknüpft und bringt den Größenquantisierungseffekt von Nanoteilchen zum Ausdruck.

Die Höhe des Absorptionsmaximums der Elementaranregung nimmt mit kleinerem Teilchenradius R zu (Abbildung 18). Maßgebend für die Stärke der Absorption sind die beiden ersten Terme in Gleichung (13). Ihr Produkt kann als Maß für die Oszillatorstärke angesehen werden, die umso größer ist, je kleiner der Kristallit ist.

3.4.2 Berücksichtigung der Kristallitgrößenverteilung einer nanokristallinen Schicht

Im letzten Kapitel wurde von nur einem Nanoteilchen mit bestimmten Radius R ausgegangen. Eine nanokristalline Schicht, welche nur aus monodispersen Partikeln, d.h. mit immer demselben Radius R , besteht, besitzt das Maximum der Absorption bei der nach Gleichung (11) berechneten Anregungsenergie $E(R)$. Den spektralen Absorptionsverlauf dieses Systems erhält man, indem alle Elementarabsorptionsspektren der einzelnen Kristallite nach Gleichung (13) aufsummiert werden. Beim monodispersen System bedeutet dies, für jede Anregungsenergie $\hbar\omega$, $\alpha(R, \omega)$ mit der Teilchenzahl zu multiplizieren, um so den spektralen Gesamtabsorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$ zu erhalten.

Wie das TEM-Ergebnis von ILGAR-CdS zeigt, (Abbildung 12) muß bei den ILGAR-Sulfid-Schichten von verschieden großen Nano-kristalliten ausgegangen werden. Unterschiedlich große, optisch absorbierende Halbleiterpartikel führen zu einer Überlagerung der elementaren, exzitonischen Anregungsspektren jedes einzelnen Kristalliten, die als Abflachen der Absorptionskante sichtbar wird; letztere ist deutlich größer als die durch die Phonon-Photon-Kopplung bedingte. Eine derartiges Abflachen der Absorptionskante ist auch schon in Abbildung 17 zu erahnen. Zur Berechnung des Gesamtabsorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$ bei fester Anregungsenergie $\hbar\omega$ muß jedes sich auf einen bestimmten Teilchenradius R beziehende $\alpha(R, \omega)$ nach Gleichung (13) (Abbildung 18) mit der in der Schicht vorhandenen Anzahl der Teilchen mit Radius R multipliziert werden, bevor über alle Radien aufsummiert wird. Das Elementarabsorptionsspektrum $\alpha(R, \omega)$ wird also mit einer Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion $P(R)$ gewichtet.

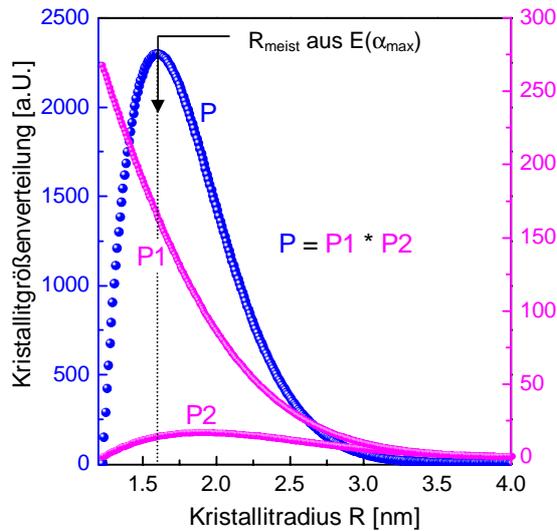


Abbildung 19: Beschreibung der Kristallitgrößenverteilung P durch eine Kombination zweier gaußartiger Verteilungen P_1 und P_2 ($\sigma_{P_1} = \sigma_{P_2} = \sigma$).

In der Literatur werden verschiedene Kristallitgrößen-Verteilungsfunktionen benutzt [35]. Ausgehend von sphärischen Kristalliten mit dem Radius R besitzen diese Funktionen häufig gaußförmigen Charakter. Sie sind jedoch phänomenologisch begründet und meist der jeweiligen Problemstellung angepaßt und modifiziert [36]. Die in unserem Modell verwendete Verteilung wird neben dem gaußartigen Verlauf die Existenz eines minimalen Kristallitradius R_{\min} zum Ausdruck bringen (Abbildung 19). Zudem fließen, hauptsächlich wegen des großen Rechenaufwands bei der Simulation, nur Kristallite bis zu einer Maximalgröße R_{\max} in die Rechnung mit ein.

$$P_1(R) = (R_{\max} - R) \cdot \exp\left[-\frac{2R^2}{\sigma_{P_1}^2}\right] \quad (16)$$

$$P_2(R) = (R - R_{\min}) \cdot \exp\left[-\frac{2R^2}{\sigma_{P_2}^2}\right] \quad (17)$$

$$P(R) = P_1(R) \cdot P_2(R) \\ = (R_{\max} - R) \cdot (R - R_{\min}) \cdot \exp\left[-\frac{4R^2}{\sigma^2}\right] \quad (18)$$

Die hier gewählte Verteilungsfunktion $P(R)$ (Abbildung 19 (blau), Gleichung (18)) ist eine Kombination zweier Verteilungsfunktionen P_1 und P_2 (Abbildung 19, Gleichungen (16, 17)).

P_1 ist eine stetig und steil mit steigendem R abfallende Funktion, welche bei $R=R_{\max}$ zu Null wird. Dagegen nimmt P_2 bei $R=R_{\min}$ den Wert Null an, wächst anfänglich mit steigendem R , erreicht ein Maximum, um dann wieder mit wachsendem R abzufallen.

Bei $R=R_{\text{meist}}$ (Abbildung 19) nimmt die Verteilungsfunktion ihr Maximum P_{\max} ein:

$$\text{für } P_{\max} \text{ gilt: } \frac{dP}{dR}(R_{\text{meist}}) = 0 \quad (19)$$

↓

$$\sigma^2 = 8 R_{\text{meist}} \cdot \frac{(R_{\max} - R_{\text{meist}}) \cdot (R_{\text{meist}} - R_{\min})}{(R_{\max} - R_{\text{meist}}) - (R_{\text{meist}} - R_{\min})}$$

Den Radius R_{meist} besitzen die Kristallite, deren Volumen $V(R_{\text{meist}})$ in der Schicht am häufigsten vorkommt. Es wird nun angenommen, daß dieses meist vertretene Kristallitvolumen das lokale Absorptionsmaximum α_{\max} (Abbildung 17) bei der Anregungsenergie $E(\alpha_{\max})$ bewirkt. Diese Anregungsenergie führt über Gleichung (11) zum Kristallitradius R_{meist} , so daß mit Vorgabe von R_{\min} und R_{\max} nach Gleichung (19) die Varianz σ^2 der Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion gegeben ist; $P(R)$ ist damit vollständig beschrieben.

Die Verteilungsfunktion ist allerdings noch nicht auf das Gesamtvolumen V_{ges} der absorbierenden Teilchen bezogen. Ein sphärischer Kristallit mit Radius R nimmt das Volumen $V(R)$ ein:

$$V(R) = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (20)$$

Für das Gesamtvolumen V_{ges} aller Kristallite muß daher gelten:

$$\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} V(R) \cdot A \cdot P(R) dR = V_{\text{ges}} \\ \text{mit } A = \text{konst.}; \quad (21) \\ \Rightarrow P_V(R) = A \cdot P(R)$$

Gleichung (21) führt somit auf die Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion $P_V(R)$, welche auf das Gesamtvolumen der absorbierenden Kristallite angepaßt ist.

Mit $P_V(R)$ kann nun eine Gewichtung der für alle Radien R zwischen R_{\min} und R_{\max} nach Gleichung (13) berechneten, elementaren Absorptionsspektren erfolgen. Der spektrale Gesamtabsorptionskoeffizient $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$ ergibt sich dann durch Integration der jetzt gewichteten Elementarspektren über R zwischen R_{\min} und R_{\max} (Bildung des Erwartungswertes [40]):

$$\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega) = \frac{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \alpha(R, \omega) \cdot P_V(R) dR}{\int_{R_{\min}}^{R_{\max}} P_V(R) dR} \quad (22)$$

3.5 Anwendung des optischen Modells auf nanokristalline ILGAR-ZnS-Schichten

Auf Basis des im letzten Kapitel vorgestellten Modells wurde im Laufe dieser Arbeit ein Simulationsprogramm zur Beschreibung der Absorptionskanten von nanokristallinen ILGAR-Sulfidschichten ausgearbeitet. Alle im Modell nun speziell auf kubisch-flächenzentriertes ILGAR-ZnS bezogenen Materialkonstanten sind in AV zusammengefaßt.

3.5.1 Vorgehensweise bei der Simulation

Im Simulationsprogramm werden R_{\min} , R_{\max} und die Anregungsenergie $E(\alpha_{\max})$, bei der die Absorption ihr lokales Maximum einnimmt (Abbildung 17), vorgegeben. $E(\alpha_{\max})$ führt über das EMA-Modell (Gleichung (11)) auf den Kristallitradius R_{meist} . Hierdurch ist die Varianz σ^2 der Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion und die Verteilungsfunktion $P(R)$ für jeden Radius R zwischen R_{\min} und R_{\max} selbst bestimmt.

Die Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion $P(R)$ ist noch auf das Gesamtvolumen V_{ges} der absorbierenden Kristallite anzupassen. Im Bereich der Absorptionskante, welche über die

Simulation angefitet werden soll, absorbiert nur das ZnS in den ILGAR-Schichten. Die optische Auswertung von Transmissions- und Reflexionsdaten des Ausgangssalzes ZnCl_2 ergab, daß die Absorption α dieser Verbindung bis zu einer Photonenenergie von $\hbar\nu = 6 \text{ eV}$ kleiner $\alpha = 110 \text{ cm}^{-1}$ und daher zu vernachlässigen ist. Das Gesamtvolumen V_{ges} aller absorbierenden Kristallite entspricht dem Gesamtvolumen aller in der Schicht auftretenden ZnS-Kristallite.

Aus dem über EDX oder RFA bestimmten Stoffmengenanteil an ZnS (Abbildung 6) in der Probe läßt sich gemäß Anhang AI der ZnS-Volumenanteil p der Schicht berechnen. Ist die vom Spektrophotometer beleuchtete Probenfläche A_P ($A_P = 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$) und die Proben- dicke d bekannt, so ergibt sich das absorbierende, effektive ZnS-Volumen V_{ges} zu:

$$V_{\text{ges}} = p \cdot A_P \cdot d \quad [\text{nm}^3] \quad (23)$$

Durch Vorgabe des Stoffmengenanteils an ZnS und der Schichtdicke d einer jeden Probe berechnet das Simulationsprogramm den ZnS-Volumenanteil p nach AV und V_{ges} über Gleichung (23). Eine Anpassung der Verteilungsfunktion $P(R)$ an das Gesamtvolumen ergibt dann über Gleichung (21) $P_V(R)$. Nachdem für jeden Partikelradius R zwischen R_{\min} und R_{\max} nach Gleichung (11) $E(R)$ berechnet wurde, bestimmt das Programm nach Gleichung (13-15) und (22) sodann für jede Photonenenergie $\hbar\omega$ den Gesamtabsorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$.

Für den spektralen Verlauf des Brechungsindex n_{krist} (Gleichung 13) wird der aus Transmissions- und Reflexionsdaten bestimmte Verlauf des Brechungsindex der betrachteten ILGAR-ZnS-Schicht verwendet. Die Phonon-Photon-Kopplungskonstante $\hbar\Gamma$ sowie R_{\min} , R_{\max} und $E(\alpha_{\max})$ sind Variablen. Diese Werte werden solange variiert, bis die Abweichung des simulierten α_{gesamt} vom gemessenen α_{exp} im Spektralbereich der Absorptionskante unter 5 % liegt.

Das Simulationsprogramm liefert als Ergebnis neben der Kristallitgrößen-Verteilungsfunktion $P_V(R)$ die Phonon-Photon-Kopplungskonstante $\hbar\Gamma$. Es ermöglicht auf einfache und schnelle Weise, über die Auswertung optischer Transmissions- und Reflexionsdaten auf Informationen zu Kristallitgrößen in einer nanokristallinen Schicht zu schließen. Dieses ist bei derart kleinen Partikeln über die Auswertung von Röntgen-Diffraktogrammen nicht möglich, da die Beugungssignale wegen ihrer starken Verbreiterung nicht mehr vom Untergrund zu unterscheiden sind. Die TEM-Analyse, mit der die Partikelgröße bestimmt werden kann, ist mit großem präparativen und instrumentellem Aufwand verbunden.

3.5.2 Optisches Absorptionsverhalten von ILGAR-ZnS-Schichten

Im folgenden soll eine Schichtdickenvariation von ILGAR-ZnS betrachtet werden. Es wird untersucht, in wie weit sich die ZnS-Partikelgröße mit Zunahme der Probendicke d ändert, um somit Aufschluß über das Kristallitwachstum bei ILGAR-ZnS zu erhalten.

Die Prozeßbedingungen dieser Probenreihe wurden in Abschnitt 3.1 angegeben. Damit wurden ILGAR-ZnS-Proben auf Quarzglas mit Prozeßzyklenzahlen zwischen $dZ = 10$ und $dZ = 40$ hergestellt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Proben ist in Kapitel 3.2.1 (Abbildung 6) dargelegt. Hieraus ermittelt die Simulation den Volumenanteil p an ZnS in der Probe. Dieser beläuft sich bei den hier untersuchten Proben auf $71\% (dZ = 10) \leq p \leq 79\% (dZ = 40)$.

Neben der Ermittlung der Absorptionsspektren $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ war die Schichtdicke d der Proben über die Profilometrie bestimmt worden. Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) lieferte zudem die Massenbelegung m_{RFA} der Proben, was bei konstanter Analysenfläche ein Maß für die Schichtdicke ist:

$$d = m_{\text{RFA}} / \rho \quad (24)$$

Aus Dicke d und Massenbelegung m_{RFA} läßt sich die Dichte ρ [g/cm^3] des abgeschiedenen Materials bestimmen.

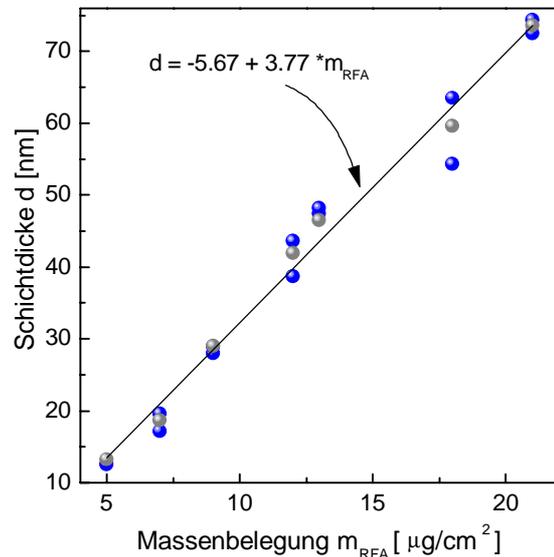


Abbildung 20: Auftragung der mit dem Profilometer ermittelten (blau) und der in der Simulation benutzten (grau) Schichtdicke der ZnS-Proben über der Massenbelegung, welche mit RFA bestimmt wurde.

Wie Abbildung 20 zeigt, ergibt sich in der Tat dieser gemäß Gleichung (24) zu erwartende lineare Zusammenhang zwischen der gemessenen Schichtdicke (blaue Datenpunkte) und der ermittelten Massenbelegung. Man kann deshalb davon ausgehen, daß sich die Dichte des Dünnschlimes mit zunehmender Dicke nicht merklich verändert, d.h. die Kompaktheit und Homogenität der Schichten bleibt annähernd konstant. Aus der linearen Anpassung der Meßdaten errechnet man eine Dichte der ILGAR-Proben von $\rho = 2.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ (Literatur [106]: $\rho_{\text{ZnS}} = 3.98 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_{\text{ZnCl}_2} = 2.91 \text{ g}/\text{cm}^3$). Würde es sich bei den ILGAR-Proben um Volumen-Material handeln, so wäre eine Dichte zu erwarten, die zwischen den Literaturwerten ρ_{ZnS} und ρ_{ZnCl_2} liegen würde. Die hier deutlich niedrigere bestimmte Dichte zeigt zum einen, daß eine nanokristalline Probe vorliegt. Die Kristallite der Schicht nehmen ein größeres Volumen als das entsprechende Volumen-Material ein, weshalb die Probendichte geringer ausfällt.

Tabelle 1: Ausgangsdaten für die Simulation des spektralen Absorptionsverlaufs der beiden in Abbildung 21 dargestellten Proben $dZ=15$ und $dZ=35$.

	Probe	
	$dZ=15$	$dZ=35$
d [nm]	18.7	41.9
p [%]	71.3	77.5
R_{\min} [nm]	1.23	1.24
R_{\max} [nm]	4	5
$E(\alpha_{\max})$ [eV]	4.54	4.50

Zudem deuten XRD- (Abbildung 7) und TEM-Ergebnisse auf nicht-kristallines Ausgangssalz ($ZnCl_2$) in der Schicht hin. Dieses könnte als loses Netzwerk ein größeres Volumen in der Probe mit einer geringeren Dichte einnehmen.

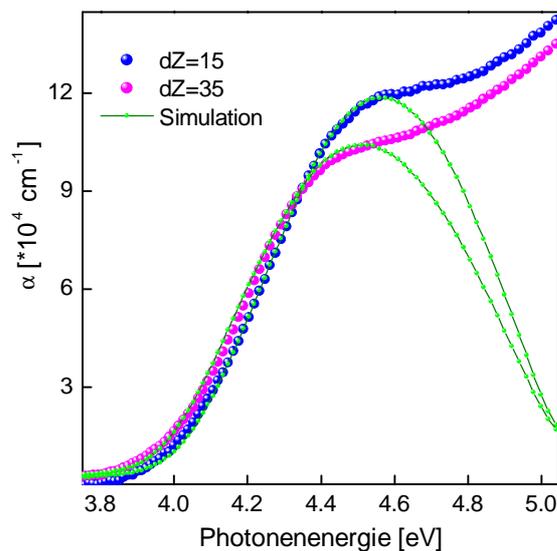


Abbildung 21: Vergleich des über Reflexions- und Transmissionsdaten ermittelten, spektralen Absorptionskoeffizienten α_{exp} zweier unterschiedlich dicker ILGAR-ZnS-Dünnschichten, die sich bei gleichen Abscheidebedingungen (Kapitel 3.1) nur in der Zahl der Prozeßzyklen (dZ) unterscheiden. Zudem der Vergleich mit dem aus der Simulation gewonnenen Absorptionsverlauf α_{gesamt} .

Die grauen Datenpunkte in Abbildung 20 sind die während der Simulation iterativ gewonnenen Schichtdicken, welche speziell im Absolutwert von $\alpha(\hbar\omega)$ zu einer besseren Übereinstimmung von Simulations- und Meßergebnis führten. Wie Abbildung 20 zeigt, liegen diese nur geringfügigen Korrekturen im

Bereich der mit $\pm 10\%$ geschätzten Fehlerbreite der Schichtdickenmessung.

Repräsentativ für alle hier untersuchten Proben sind der spektrale Absorptionsverlauf $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ zweier ILGAR-ZnS-Dünnschichten in Abbildung 21 dargestellt. Diese unterscheiden sich unter sonst identischen Präparationsbedingungen (Kapitel 3.1) nur in der Anzahl der Prozeßzyklen (dZ) und daher in der Schichtdicke d und im ZnS-Volumenanteil p (Tabelle 1).

Die ebenfalls in Abbildung 21 dargestellten simulierten Absorptionsverläufe $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$ ergeben sich bei den in Tabelle 1 aufgelisteten Ausgangsdaten für die Simulation. Letztere führen bei beiden Proben zu einem $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$, das den optisch bestimmten Absorptionsverlauf $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ im Bereich der Absorptionskante bis zum lokalen Absorptionsmaximum des simulierten $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$ gut beschreibt. Die mittlere Abweichung der Simulation vom gemessenen α beträgt z.B. bei der Probe $dZ=15$ im Mittel 1.9%. Das Absorptionsmaximum α_{\max} ist bei beiden Schichten in Abbildung 21 schwach ausgeprägt, da eine höhere Prozeß-Temperatur eine Verbreiterung der Kristallitgrößenverteilung bewirkt, was zum Abflachen der Absorptionskurven führt. Bei Anregungsenergien oberhalb des simulierten Absorptionsmaximums von $E(\alpha_{\max})$ beschreibt das vorgestellte Modell den experimentell bestimmten Absorptionsverlauf nicht mehr, da hier verstärkt höhere exzitoniche Übergänge einsetzen [z.B. (1p-1p)], die die Simulation nicht berücksichtigt (S. 28)].

Die bei der Auswertung der gesamten Schichtdickenreihe verwendeten Kristallitgrößenverteilungen des ZnS sind in Abbildung 22 dargestellt. Da die Schichtdicke d und zugleich der Volumenanteil p des Sulfids mit zunehmender Prozeßzyklenzahl dZ anwächst und damit auch das Gesamtvolumen V_{ges} der in den Proben enthaltenen ZnS-Kristallite größer

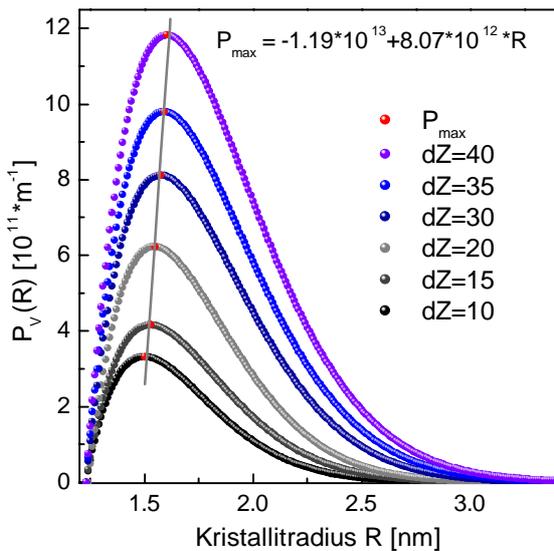


Abbildung 22: Die auf das Gesamtvolumen der ZnS-Kristallite angepassten Kristallitgrößenverteilungen einer ILGAR-ZnS-Schichtdickenreihe. "dZ" gibt die Zahl der Prozesszyklen an.

wird, nimmt die Absoluthöhe der über Gleichung (21) auf V_{ges} angepassten Verteilung $P_V(R)$ ebenfalls zu.

Prinzipiell ist es bei bekannter Schichtdicke d möglich, über die Simulation der experimentell bestimmten Absorptionskante $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ auf den Volumenanteil p des ZnS in der Schicht zu schließen. Es hat sich gezeigt, daß ein mit großem Meßfehler ($> 10\%$) behaftetes p (der Fehler kann sich z.B. durch Aufladungen

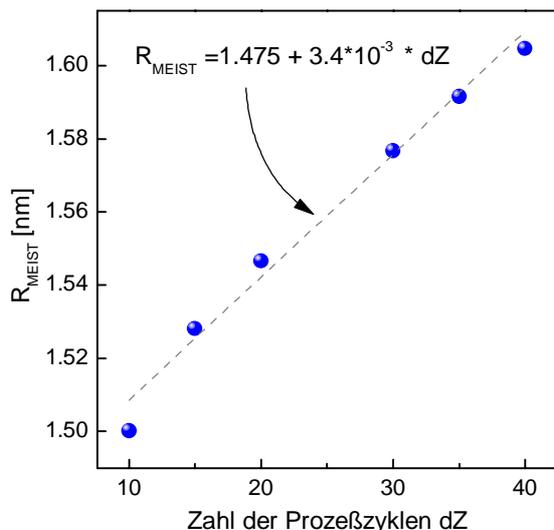


Abbildung 23: Anwachsen des in den jeweiligen ILGAR-ZnS-Schichten am häufigsten anzutreffenden Kristallitradius R_{meist} mit zunehmender Prozesszyklenzahl dZ.

während der EDX-Analyse ergeben) keine Anpassung von $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ über das Simulationsprogramm mehr zuläßt. Erst mithilfe einer sehr genauen EDX- und RFA-Analyse der betrachteten ILGAR-ZnS-Proben wurde eine Simulation der optisch bestimmten Absorptionskanten möglich. Die Abweichungen Δp der Analysen-Ergebnisse beider Meßmethoden betrug nur wenige Prozent (abs.). Die hier vorgestellte Simulation des experimentell ermittelten, spektralen Absorptionsverlaufs stellt somit eine hoch sensitive Methode dar, quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung nanokristalliner Schichten zu überprüfen.

Das Verteilungsmaximum P_{max} (Abbildung 22) verschiebt sich mit steigender Prozesszyklenzahl zu größeren Kristallitradien R_{meist} hin.

In Abbildung 23 ist der Radius R_{meist} der betrachteten Schichten über der Anzahl der Prozesszyklen dZ aufgetragen. Auffallend ist der äußerst geringe Anstieg des Kristallitradius mit der Prozesszyklenzahl und damit der Schichtdicke d . Eine lineare Anpassung von R_{meist} ergibt einen Anstieg $\Delta R/\Delta dZ$ von nur $0.034 \text{ \AA}/dZ$ (Abbildung 23).

Ein Maß für die Breite der Verteilung ist die

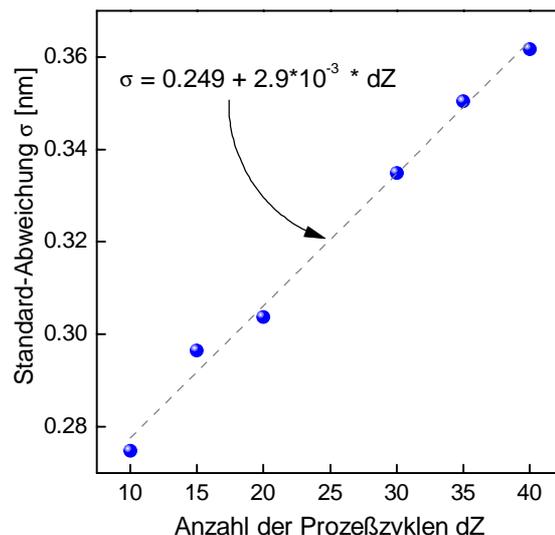


Abbildung 24: Anstieg der Standardabweichung der Verteilung mit zunehmender Prozesszyklenzahl - die Verteilungsfunktion des ILGAR-ZnS wird breiter.

Standardabweichung σ . Diese ist die Wurzel aus der Varianz σ^2 , des zweiten zentralen Moments der Verteilung. Zwar ist eine eindeutige, statistische Interpretation der zuletzt genannten Größe nur bei der Normalverteilung möglich [40], um aber eine qualitative Veränderung in der Breite der hier benutzten Kristallitgrößen-Verteilung $P_V(R)$ deutlich zu machen, kann σ herangezogen werden. In Abschnitt 3.4.2 ergab sich die Varianz σ^2 (Gleichung (19)) und damit die Standardabweichung σ aus R_{\min} , R_{\max} und R_{meist} . Letzterer wurde nach Gleichung (11) über $E(\alpha_{\max})$ bestimmt. Das σ der jeweiligen ZnS-Schichten, welches in der Simulation benutzt wurde, steigt linear mit der Prozeßzyklenzahl dZ an (Abbildung 24). Eine lineare Anpassung dieses Verlaufs ergibt wie bei R_{meist} (Abbildung 23) einen äußerst geringen Anstieg $\Delta\sigma/\Delta dZ$ von $0.029 \text{ \AA}/dZ$.

Beide geringen Zuwachsraten, die von R_{meist} und von σ , zeigen, daß ein sehr geringes Wachstum der Kristallite während des Abscheidvorgangs vorliegt. Dieses ist über das Kristallisationsverhalten des Ausgangsalzes ZnCl_2 zu erklären. Bei der hier benutzten hohen Konzentration an Ausgangssalz von 20 mM ist davon auszugehen, daß die Nukleationsrate des Ausgangsstoffes ZnCl_2 groß ist. Beim ILGAR-ZnS-Prozeß fällt in diesem Fall das Weiterwachsen der Partikel bezogen auf die Kristallitgrößenverteilung weniger ins Gewicht (Abschnitt 3.3.2.4).

Wie bei ILGAR-CdS (Abschnitt 3.3.2.2 bis 3.3.2.4) muß von einem großen Einfluß der Konzentration des Ausgangsalzes auf das Wachstumsverhalten der ZnS-Kristallite ausgegangen werden. Da eine Auftragung der in Abbildung 20 gezeigten Schichtdicke über der jeweiligen Prozeßzyklenzahl dZ der Proben eine konstante Wachstumsrate der Dünnschichten von $2 \text{ nm}/dZ$ ergibt, wachsen R_{meist} und σ ebenfalls linear mit zunehmender Schichtdicke d an. Das Kristallitwachstum der ILGAR-CdS-Schichten zeigte ebenfalls diesen linearen

Zusammenhang (Kapitel 3.3.2.2, Abbildung 14). Diesem wichtigen Ergebnis nach kann davon ausgegangen werden, daß das lineare Wachstumsverhalten eine material-unabhängige, für den ILGAR-Prozeß typische Eigenschaft der Metallsulfidkristallite ist.

Die Tendenz zur Bildung großer Kristallite bei Verwendung niedriger Metallsalzkonzentrationen und umgekehrt ist bei allen über das ILGAR-Verfahren hergestellten Sulfid-Verbindungen zu beobachten. Das Einstellen der Kristallitgröße über die Vorgabe der Ausgangssalzkonzentration und der Anzahl an Prozeßzyklen ist gezielt nutzbar, wenn es um Anwendungsbereiche geht, bei denen besondere Ansprüche an die Kristallitgröße der ILGAR-Schichten gestellt werden. Die Abhängigkeit der Kristallitgröße von der Ausgangssalzkonzentration, so wie in Abschnitt 3.3.2.2 für ILGAR-CdS überprüft, wird innerhalb dieser Arbeit bei ILGAR-ZnS nicht mehr detailliert untersucht.

Wie das in diesem Kapitel beschriebene Experiment gezeigt hat, bewirkt die unterschiedliche Größe der Kristallite einer nanokristallinen ILGAR-Schicht ein deutliches Abflachen des Verlaufs der Absorptionskante der Probe. Einen zusätzlichen, im Vergleich zum Einfluß der Kristallitgröße geringeren Beitrag hierzu kommt, wie in Abschnitt 3.4.1 erläutert, durch die Phonon-Photon-Kopplung zustande.

Über eine Kristallitgrößenabhängigkeit der Phonon-Photon-Kopplung $\hbar\Gamma$ gibt es in der Literatur verschiedene Aussagen: So behauptet C.H. Klein [37], daß diese keine Abhängigkeit von der Kristallitgröße zeige. Andere, z.B. A.P. Alivisatos [38], gehen von einer Abhängigkeit von der Kristallitgröße aus, bei der $\hbar\Gamma$ direkt proportional zu $1/R$ ist.

Während der Entwicklung des Simulationsprogramms wurde überprüft, welcher Zusammenhang zwischen $\hbar\Gamma$ und R zu einer genaueren Anpassung an die experimentell bestimmte Absorptionskante $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ führt.

Hierbei wurde $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ der ZnS-Probe, die mit einer Prozeßzyklenzahl von $dZ=15$ hergestellt wurde (siehe Abbildung 21), über die Simulation angefitet. Die Abweichung des simulierten $\alpha_{\text{gesamt}}(\hbar\omega)$ vom gemessenen $\alpha_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ im Bereich der Absorptionskante beträgt bei Verwenden eines konstanten $\hbar\Gamma (=29.5 \text{ meV})$ im Mittel 3 %, wogegen ein A_{Γ}/R -abhängiges $\hbar\Gamma$

$$\hbar\Gamma = \frac{A_{\Gamma}}{R}; A_{\Gamma} = \text{konst.} \quad (25)$$

mit $A_{\Gamma}=4.8 \cdot 10^{-11} \text{ eV/m}$ zu einer mittleren Abweichung von nur 1.9 % führt. Der Unterschied ist somit eher geringfügig. Mit der etwas genaueren Anpassung ist die Verwendung einer von der Kristallitgröße abhängigen Kopplung im Simulationsprogramm gerechtfertigt.

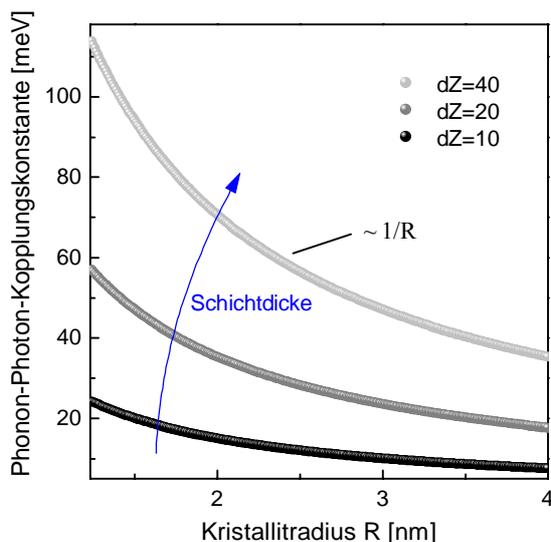


Abbildung 25: Zunahme der Phonon-Photon-Kopplung (Gleichung (25)) bei Anwachsen der ZnS-Schichtdicke.

Bei der ZnS-Probenreihe weist die benutzte R -abhängige Kopplungskonstante $\hbar\Gamma$ ein tendenziell ansteigendes Verhalten mit zunehmender Schichtdicke der ZnS-Dünnschicht bzw. zunehmender Zykluszahl im ILGAR-Prozeß auf (Abbildung 25). Voraussetzung für eine verstärkt auftretende Phonon-Photon-Kopplung bei Nanoteilchen ist, wie schon erwähnt, eine Umgebung des Kristalliten mit annähernd gleicher Kristallstruktur und

ähnlichen Bindungsverhältnissen. Besteht die nano-kristalline Dünnschicht ausschließlich aus einer Verbindung, so ist die Kopplung am stärksten. Die hier betrachteten Schichten enthalten jedoch nicht-umgesetztes ZnCl_2 . Das führt zu einer Verringerung von $\hbar\Gamma$, wenn der Precursor eine andere Kristallstruktur als das Reaktionsprodukt aufweist oder sogar in nicht-kristalliner Form auftritt.

TEM-Aufnahmen von Schichten aus nano-kristallinem ILGAR-Sulfid weisen auf nicht-kristalline Bereiche hin. Wie eine ortsaufgelöste EDAX-Analyse zeigt, wird in diesen Zonen Chlor detektiert, so daß angenommen werden kann, daß die in den Dünnschichten vorhandenen Rückstände an Ausgangssalz keine kristalline Ordnung besitzen [15].

Geht man davon aus, daß nanokristallines ZnS von nicht kristallinem ZnCl_2 umgeben ist, so läßt sich die Verringerung der Phonon-Photon-Wechselwirkung bei dünnen ILGAR-ZnS-Schichten mit dem weitaus höheren Chloridanteil in diesen Schichten erklären. ZnS-Kristallite werden in diesem Fall durch die Matrix stärker voneinander isoliert, so daß die Ausbreitung von Oberflächen-Vibrationsmoden innerhalb der Schicht eingeschränkt wird. Bei dicken Schichten ist der ZnCl_2 -Gehalt geringer; mehr ZnS-Partikel sind dichter miteinander in Kontakt, so daß in diesem Fall die Phonon-Photon-Kopplung stärker in Erscheinung tritt.

Ein direkter Vergleich der Phonon-Photon-Kopplungskonstante $\hbar\Gamma$ mit Literaturwerten von nanokristallinen ZnS-Dünnschichten erweist sich als schwierig. Je nach Meßverfahren, wie z.B. Photolumineszenz [41] oder 'hole-burning'-Experimente [42], sind über die Stärke der Kopplung unterschiedliche Schlüsse gezogen worden. So werden Wechselwirkungsenergien von einigen meV bis hin zu mehreren eV angegeben [43]. Die unterschiedliche Probenbeschaffenheit ist eine mögliche Erklärung dieser großen

Diskrepanz [43]. Da das bestimmte $\hbar\Gamma$ sich auf nanokristallines ZnS mit einer Chlorid-Umgebung bezieht, dieses System in der

Literatur jedoch noch nicht behandelt wurde, kann ein Vergleich mit den Literaturdaten nicht angestellt werden.

3.6 Zusammenfassung des Kapitels

Es wurde gezeigt, daß ILGAR-Sulfid-Schichten, die auf glattem Substrat und bei Temperaturen unter 100°C prozessiert sind, eine deutliche Blauverschiebung der Absorptionskante aufgrund des Q-Size-Effektes aufweisen.

Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt, um auf unkomplizierte und rasche Weise das Wachstumsverhalten der ILGAR-Schichten zu untersuchen. Ein Programm zur Simulation des optischen Verlaufs der Absorptionskante $\alpha_{exp}(\hbar\omega)$ wurde entwickelt, welches eine Kristallitgrößenverteilung, den Größenquantisierungseffekt und die Phonon-Photon-Kopplung berücksichtigt. Anhand der optischen Schichteigenschaften konnte für den zyklischen ILGAR-Prozeß der komplexe Wachstumsvorgang von Sulfidschichten identifiziert werden. Er setzt sich zusammen aus dem Anwachsen der Kristallite aus vorangegangenen Zyklen und der Bildung neuer, kleiner Partikel im aktuellen Zyklus. Das Kriterium für die Dominanz einer der beiden Prozesse liefert das Kristallisationsverhalten des Ausgangssalzes. Bei einer niedrigen Salzkonzentration, bei der die Nukleationsrate des Salzes gering ist, bilden sich große Kristallite aus, und das Weiterwachsen der Partikel fällt in diesem Fall bezogen auf die Kristallitgrößenverteilung mehr ins Gewicht. Bei hoher Konzentration gilt das Gegenteil.

Ein in erster Näherung lineares Wachstumsverhalten der Kristallitgröße als Funktion der Schichtdicke wurde bei ILGAR-ZnS und bei -CdS beobachtet. Dieses spricht für ein für das ILGAR-Verfahren typisches und material-unabhängiges Verhalten. Das die Sulfidpartikel umgebende, nicht umgesetzte Ausgangsmaterial ist Voraussetzung für die Ausbildung von Nanoteilchen.

Es konnte nachgewiesen werden, daß der Gehalt an Ausgangssalz in der Schicht Einfluß auf die Phonon-Photon-Kopplung hat. Neben dem Einfluß unterschiedlich großer Kristallite auf den spektralen Verlauf der Absorption bewirkt diese Kopplung ein zusätzliches Verbreitern der Absorptionskante. Eine Überprüfung der Kristallitgrößen-Abhängigkeit der Phonon-Photon-Kopplungskonstante $\hbar\Gamma$ ließ eine gute Anpassung der Simulation an die experimentellen Absorptionsdaten bei Verwenden eines $\hbar\Gamma$ erkennen, das zum Inversen des Kristallitradius proportional ist.

