

## 4 WACHSTUMSMECHANISMEN

Das Wachstum von dünnen polykristallinen Schichten auf amorphen oder einkristallinen Substraten unterscheidet sich naturgemäß von dem klassischen Kristallisationsvorgang aus der Lösung. Nach der statistisch gleichmäßigen Nukleation einzelner Keime wachsen diese solange, bis sie an Nachbarkristallite anstoßen. Ist eine Monolage auf dem Substrat kristallisiert, besteht nur noch die Möglichkeit in der Richtung senkrecht zum Substrat Atome anzuordnen. Die Schichtdicke beginnt zuzunehmen. Neben dem speziellen Fall des epitaktischem Wachstums (s. Abschnitt 4.1) werden für dünne Schichten zwei wichtige Wachstumsmechanismen unterschieden. Beim schichtweisen Wachstum (Franck-van der Merwe-Wachstum) beginnt die zweite Lage von Atomen erst nach vollständiger Bedeckung des Substrates zu entstehen. Kristallisieren dagegen erst Keime, die sofort auch senkrecht zum Substrat an Größe zunehmen, noch bevor eine komplette Monolage vorliegt, entstehen Inseln. Die Inseln stoßen erst im späteren Verlauf des Schichtwachstums aneinander, um eine geschlossene Schicht zu bilden. Dieser Wachstumsmodus wird als Vollmer-Weber-Wachstum oder Inselwachstum bezeichnet. Als dritter Wachstumsmodus erhielt die Mischform der beiden genannten Formen nach den Wissenschaftlern, die die gleichzeitige Betrachtung von Franck-van der Merwe- und Vollmer-Weber-Wachstum vorschlugen, die Bezeichnung Stranski-Krastanov-Wachstum. Nach einem anfänglichen Schicht-für-Schicht-Wachstum bis zur sogenannten Stranski-Krastanov-(Schicht-)Dicke bilden sich im weiteren Verlauf Inseln, die dem Vollmer-Weber-Mechanismus folgen. Ein schematische Darstellung dieser drei Mechanismen zeigt Abb. 4.1.

Mit fortschreitendem Wachstum können bestehende Kristallite sogar zu Gunsten größerer schrumpfen, da kleinere Kristallite eine geringere negative freie Energie beinhalten und durch das Aufgehen in größeren in einen thermodynamisch günstigeren Zustand gelangen.

---

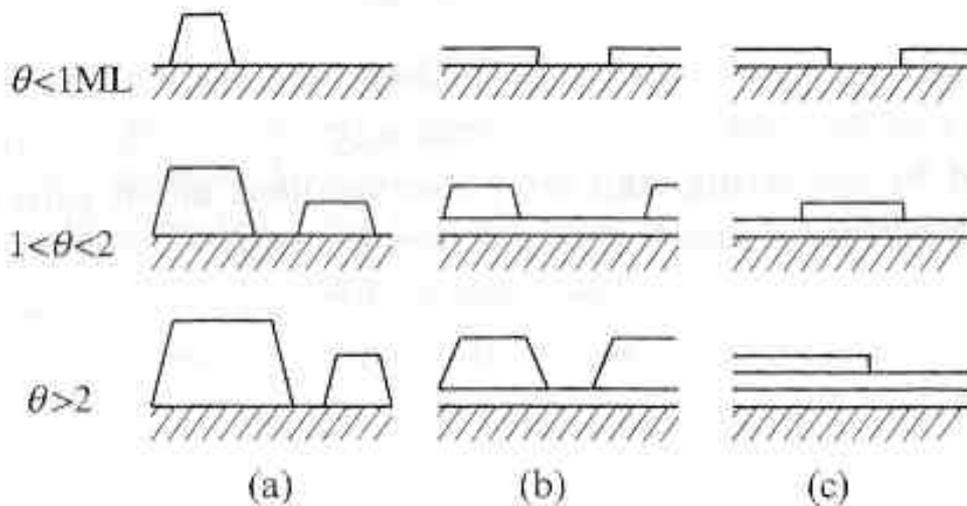


Abb. 4.1: Wachstumsmechanismen dünner Schichten auf kristallinen oder amorphen Substraten<sup>[118]</sup>.  $\theta$  gibt den Bedeckungsgrad in Monolagen (ML) an. (a) Inselwachstum oder Vollmer-Weber-Wachstum (b) Mischform aus Insel- und Schicht-für-Schicht-Wachstum bzw. Stranski-Krastanov-Wachstum (c) Schicht-für-Schicht-Wachstum oder Frank-van der Merwe-Wachstum.

## 4.1 EPITAXIE

Das Wachstum von Schichten auf einkristallinen Substraten führt bei vielen Abscheidungsprozessen zur epitaktischen Ausbildung der Kristallstruktur. Die Vorgabe einer regelmäßigen Anordnung von Atomen durch das Substrat wird dabei auf die Schicht übertragen. Wenn die Gitterkonstanten von Substrat und Schicht ähnlich sind, ist das leicht einsichtig, bei mäßigen Unterschieden in diesem Parameter kann durch eine Gitterfehlانpassung dieser in den ersten Atomlagen kompensiert werden, so daß die Schicht anschließend ungestört epitaktisch wachsen kann.

Bei niedrigen Temperaturen wird die Diffusion von gerade abgeschiedenen Atomen (Adatomen) unterdrückt. Bei höheren Temperaturen kann homoepitaktisches Wachstum vollständig beschrieben werden, wenn zwei kinetische Prozesse angemessen berücksichtigt werden. Der erste ist die Nukleation (Keimbildung) im ersten Stadium der Bildung der Monolage. Er beschreibt die laterale Ausdehnung der wachsenden Schicht, d.h. den Abstand zwischen gebildeten Inseln und deren Größe bei gegebener Oberflächenbelegung. Der zweite Prozeß ist die Oberflächendiffusion zwischen den wachsenden Lagen von Adatomen, also die Fähigkeit adsorbierter Atome über die absteigenden Stufen herunterwandern<sup>[119]</sup>.

Thompson<sup>[120]</sup> weist darauf hin, daß die entstehende Vorzugsorientierung in epitaktischen Schichten nicht nur durch eine Energieminimierung bestimmt wird,

sondern daß auch eine günstigere freie Oberflächenenergie und/oder Spannungsenergie ausschlaggebend und sein kann, sowie kinetische Bedingungen berücksichtigt werden müssen.

Für Schichtgittermaterialien ist die van-der-Waals-Epitaxie entwickelt worden, in der die anisotropen Eigenschaften des Schichtgitters für die Bereitstellung eines chemisch gesättigten Substrats ausgenutzt werden<sup>[121]</sup>. Die (001)-Fläche des Schichtgitters hat diese Oberflächenchemie und besteht bei binären Schichtgitterverbindungen  $MX_2$  nur aus abgesättigten X-Atomen, die geringe Bestrebung haben, weiterzureagieren. Eine auf diesem Substrat heteroepitaktisch abgeschiedene Schicht kann Gitterparameter aufweisen, die um bis zu 50% größer sind als die des quasi-zweidimensionalen van-der-Waals-Substrates. Es kommt hierbei nicht zur Ausbildung eines Grenzflächenbereichs der Gitterfehlanpassung, die bei konventioneller Heteroepitaxie einige Nanometer dick ist. Werden beim Herstellen von Schichten aus van-der-Waals-Materialien dünne Zwischenschichten benutzt, die bei den Herstellungsbedingungen flüssig sind, spricht man von van-der-Waals-Rheotaxie<sup>[122,123]</sup>. Bei diesem Verfahren liegt ein quasi-flüssiges Substrat vor, auf (aus) dem durch Kristallisation aus der Schmelze stark texturierte oder heteroepitaktische Schichten wachsen können.

## 4.2 ENERGIEMINIMIERUNG BEI DER NUKLEATION

Die Triebkraft jeder Reaktion ist die Minimierung der Gesamtreaktion des Systems. Auch die Mechanismen beim Abscheiden polykristalliner Schichten folgen dieser Regel. Dennoch kann die Bildung kristalliner Keime kinetisch gehemmt sein, wenn hohe Aktivierungsbarrieren auftreten, die unter den benutzten Synthesebedingungen (d.h. Abscheidebedingungen) nicht überwunden werden können. Wird die Nukleation und das Wachstums des Kristallisationskeims energetisch betrachtet, ist für die Stabilität einer gewachsenen Insel (Keim) entscheidend, daß die freie Energie einer Insel negativ sein muß. Durch Kohäsionskräfte wird beim Entstehen einer stabilen Insel das Dissoziieren der Insel verhindert. Zu Beginn des Keimwachstums erhöht sich allerdings bei Anlagerung eines neuen Atoms (Adatom) durch die positive "freie Korngrenzenenergie" (das eindimensionale Äquivalent zur zweidimensionalen freien Oberflächenenergie) zunächst die freie Energie des Keims. Der Kristallisationskeim erreicht nach der Nukleationstheorie erst dann seine "kritische Inselgröße", wenn die freie Energie der Insel durch ein neu an einer existierenden Insel angelagertes Atom erstmalig verringert wird. Diese kritische Inselgröße hängt vor allem von der Substrattemperatur und der Übersättigung ab. Bei geringen Temperaturen ist es sogar möglich, daß die kritische Größe bei einem Atom und die einer stabilen Insel bei zwei Atomen liegt<sup>[124]</sup>.

### 4.3 "ÜBERLEBEN DER SCHNELLSTEN"

Paritosh et al.<sup>[125]</sup> simulierten das Wachstum von polykristallinen dünnen Schichten, um die Bildung von Texturen, also nicht mehr zufällig orientierten Kristalliten, zu untersuchen. Sie erklären das Auftreten von Schichttexturen durch anisotrope Wachstumsgeschwindigkeiten (Abb. 4.2). Orientierungen, in deren Richtung das Wachstum langsamer erfolgt, verlieren im Laufe der Schichtabscheidung an Bedeutung zugunsten schneller wachsender Orientierungen. Die schneller wachsenden bestimmen die Textur der gesamten Schicht. Obwohl dieses Phänomen am Beispiel des kristallographisch einfachen Beispiels Diamant demonstriert wurde und das häufig auftretende kolumnare Wachstum abbildet, sollte es auch beim Dünnschichtwachstum der schon kristallographisch stark anisotropen Schichtgittermaterialien auftreten. Auch der beim Wachstum dünner Schichten häufig auftretende Umschlag der Textur von einer kristallographischen Vorzugsorientierung zu einer anderen bei unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten ausgewählter Kristallitorientierungen konnte durch diese Simulation bestätigt werden. Ähnliche Modelle sind auch von anderen Autoren aufgestellt worden<sup>[126-130]</sup>. Carter<sup>[128]</sup> nennt den ausschlaggebenden Effekt das "Überleben der Schnellsten"; die Kristallitrichtung, in der die Wachstumsgeschwindigkeit am größten ist, setzt sich bei zunehmender Schichtdicke gegenüber anderen Wachstumsrichtungen durch.

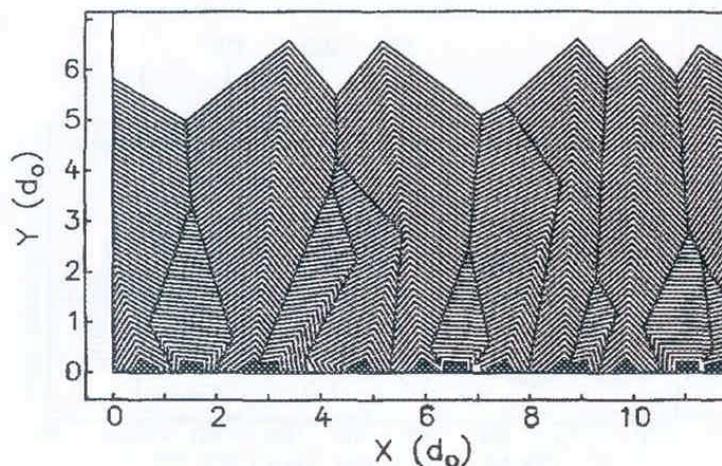


Abb. 4.2: Simulation des polykristallinen Schichtwachstums von Diamant ausgehend von Keimen statistisch zufälliger Orientierung und Position. Die Kristallite, deren Flächen parallel zum Substrat (dargestellt durch die  $x$ -Achse) ausgerichtet sind [Miller-Indizes (10)], wachsen nur solange, bis sie mit zunehmender Schichtdicke ( $y$ -Achse) durch die schneller wachsenden (11)-Flächen verdrängt werden. Die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zu den Flächen der quadratischen Keime ist aus geometrischen Gründen um den Faktor  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  kleiner als in Richtung der Ecken. Die Koordinatenachsen sind nach dem mittleren Abstand der Kristallisationskeime  $d_0$  normiert. (nach <sup>[131]</sup>)

## 4.4 "ÜBERLEBEN DER SCHNELLSTEN" BEI SCHICHTGITTERN

Moser et al.<sup>[132]</sup> beschreiben anhand von TEM-Analysen die Wachstumsmechanismen von MoS<sub>2</sub>-Schichten, die durch RF-Magnetronputtern bei 300°C vom MoS<sub>2</sub>-Target abgeschieden wurden. Sie beobachten einen Texturumschlag vom (001)- zum (100)-orientierten Wachstum. Die Autoren betonen, daß an keiner Stelle der untersuchten TEM-Querschnittspräparate c<sub>||</sub>-orientierte Lamellen, deren van-der-Waals-Ebenen senkrecht zum Substrat angeordnet sind, direkt von der Grenzfläche Substrat-Schicht aus zu wachsen beginnen. Das Wachstum der Schicht beginnt mit einer Basisschicht, deren Kristallite ("Lamellen") parallel zum Substrat ausgerichtete van-der-Waals-Ebenen aufweisen bzw. deren c-Gitterachse senkrecht zum Substrat steht (c<sub>⊥</sub>). Diese Basisschicht ist 5 - 7 nm dick. Die Oberfläche der Basisschicht besteht komplett aus Schwefel, dessen chemische Reaktivität durch die vorhandene kovalente Bindung zum Metall sehr gering ist. Wenn Keime (Stufenversetzungen u.a.) Anlaß zum c<sub>||</sub>-Wachstum geben, werden sich neu auftreffende Atome (oder Ionen) eher an den reaktiven Zentren (vgl. Abb. 2.4) dieser Keime als an den inerten van-der-Waals-Ebenen der c<sub>⊥</sub>-Basisschicht anlagern. Das Wachstum der c<sub>||</sub>-orientierte Lamelle ist zu diesem Zeitpunkt der dominierende Mechanismus, da die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur van-der-Waals-Ebenen kleiner ist, als in den Ebenen. Das schnelle Wachstum c<sub>||</sub>-orientierter Kristallite führt darüber hinaus zur "Selbstabschattung" (self-shadowing<sup>[133]</sup>) der langsamer wachsenden Basisschicht. Das bedeutet, daß die Basisschicht durch Mangel an nachfolgenden gesputterten Spezies aufhört zu wachsen und außerdem auch keiner Ionenunterstützung mehr ausgesetzt ist, die die Oberflächenbeweglichkeit von Adatomen erhöht und dadurch Baufehler ausgleicht. Dieser Effekt ist ein gewissermaßen sich selbst beschleunigender texturierender Wachstumsprozeß. Von senkrecht zum Substrat wachsenden Lamellen können wiederum Verzweigungen entstehen, deren Wachstumsrichtung parallel zum Substrat ist. Dieses Verzweigen können sich allerdings bei hinreichend dichter Anordnung von senkrechten Lamellen allein aus geometrischen Gründe nicht unbegrenzt fortsetzen, da die Kristallite schnell an Nachbarlamellen anstoßen. Aus diesem Grund ist ein einmal erfolgter Texturumschlag von (002), d.h. c<sub>⊥</sub>-Orientierung, zu (100), d.h. c<sub>||</sub>-Orientierung, nicht mehr umkehrbar. Anzumerken ist, daß die Verzweigungen zufällig auf den senkrechten Lamellen orientiert sind, d.h. nur zu einem sehr kleinen Anteil die (00ℓ)-Beugungsbedingung erfüllen, so daß die Intensität (0 0 2ℓ)-Reflexe in dieser Phase des Wachstums nur noch marginal ansteigt.

## 4.5 INTERKALATION

Die Einlagerung von Metallatomen oder -ionen in die van-der-Waals-Lücken von Schichtgittermaterialien ist ein in den letzten Jahrzehnten intensiv untersuchtes Forschungsgebiet, da vorgeschlagen wurde, den reversiblen Interkalationsmechanismus für wiederaufladbare Batterien zu nutzen<sup>[134,135]</sup>. Abb. 4.3 zeigt am Beispiel des 2H-Polytypen die geeigneten Zwischengitterplätze mit oktaedrischer Koordination, auf denen zusätzliche Metallatome angeordnet sein können. Besonderes Interesse findet die Interkalation von Lithiumionen in  $\text{TiS}_2$  oder  $\text{MoS}_2$ . Bei der Interkalation wird die Stöchiometrie der Schichtgittermaterialien deutlich meßbar verändert, z.B. können durch Li-Interkalation die Verbindungen  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{LiMoS}_2$  oder  $\text{Li}_{0,5}\text{WS}_2$  erzeugt werden. Für die Stöchiometrie von  $\text{MS}_x$ -Schichten könnte die Selbstinterkalation, d.h. die Einlagerung von zusätzlichen Mo- bzw. W-Atomen in stöchiometrisches  $\text{MS}_2$ , eine Rolle spielen. Für  $\text{TiS}_2$  ist die Selbstinterkalation beschrieben worden<sup>[136,137]</sup>, allerdings postuliert Jellinek<sup>[138]</sup>, daß unter den Schichtgitterverbindungen insbesondere  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  nicht zur Selbstinterkalation neigen, wenn angenommen wird, daß die chemische Bindung von Metallatomen auf Zwischengitterplätzen der Bindung innerhalb eines S-M-S-Stapels entspricht. Bei  $\text{MoS}_2$  wird von Interkalation von Quecksilber<sup>[139]</sup>, Eisen-, Nickel- und Palladiumatomen<sup>[140]</sup> berichtet. Die Interkalation der Elemente  $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$  in  $\text{WS}_2$  zu  $\text{M}_{0,5}\text{WS}_2$  führt zu einer Dehnung des c-Gitterparameters von 14%, 19% bzw. 28%<sup>[141]</sup>, während der Gitterparameter a nahezu unverändert bleibt. Wurde versucht, noch weitere Metallatome M in diese Verbindungen  $\text{M}_{0,5}\text{WS}_2$  zu interkalieren, führte das allerdings zur Bildung neuer Phasen. Auch Silber und Kupfer sind in Wolframsulfid zu  $\text{Ag}_{0,4}\text{WS}_2$  und  $\text{Cu}_{0,4}\text{WS}_2$  interkaliert worden<sup>[142]</sup>. Mandal et al.<sup>[143]</sup> berichten über eine Vergrößerung von c um 0,5% durch die Interkalation von In in 2H- $\text{WS}_2$  zur Verbindung  $\text{In}_{0,33}\text{WS}_2$ . Die Interkalation von Übergangsmetallen in Schichtgittermaterialien wird in technischen Prozessen bereits genutzt. Die Schichtgittersulfide  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  sind, mit Kobalt und Nickel dotiert, die bedeutendsten Hydrodesulfurisierungskatalysatoren in der Petrochemie<sup>[70]</sup>.

Da während des reaktiven Sputterns mit  $\text{H}_2\text{S}$  Wasserstoff im Plasma entstehen kann, ist auch dessen Interkalation in die wachsende Schicht ein möglicher Prozeß bei der Abscheidung von Schichtgittermaterialien. Die Behandlung der Selenide  $\text{MSe}_2$  ( $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit Wasserstoff-Plasmen bewirkte die Interkalation von Wasserstoff in atomarer Form<sup>[144,145]</sup>. Messungen der Dehnung der Gitterkonstante c ergaben mit steigendem Wasserstoffgehalt Werte von 0 bis +3,6%. Schöllhorn et al.<sup>[142]</sup> erhielten durch anodische Reduktion von  $\text{WS}_2$  in Schwefelsäure eine rhombische Phase  $\text{H}_{0,4}\text{WS}_2$ , deren Gitterparameter c zu 1,245 nm bestimmt wurde. Dies entspricht einer c-Gitterdehnung von 0,7% gegenüber hexagonalem 2H- $\text{WS}_2$ .

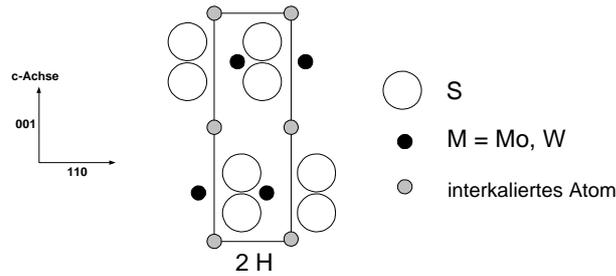


Abb. 4.3: Mögliche Zwischengitterplätze beim Interkalieren von Metallen in den 2H-MS<sub>2</sub>-Polytypen (nach<sup>[138]</sup>). Die interkalierten Atome besetzen die möglichen Plätze in einer statistischen Verteilung.

## 4.6 TEXTURUMSCHLAG

Als Textur wird allgemein das Auftreten einer Vorzugsorientierung von Kristalliten beim Wachstum von polykristallinen Schichten bezeichnet. In den Röntgendiffraktogrammen texturierter Schichten sind nicht mehr die Reflexintensitäten eines Pulvers zu beobachten, da keine statistische Orientierung der Kristallite vorliegt. Statt dessen dominieren je nach Textur einzelne Reflexe, die im Pulverdiffraktogramm wesentlich schwächer sind. Der Begriff "Texturumschlag" (engl. texture cross-over) ist in der Literatur zu Schichtgittermaterialien nach Wissen des Autors bisher nicht explizit benutzt worden. Dennoch entsprechen die Beschreibungen des Übergangs vom (001)-orientierten zum (100)-orientierten Wachstum (z.B. <sup>[50,98,132,146]</sup>) diesem Phänomen, das z.B. bei der Schichtabscheidung von TiN<sup>[147,148]</sup>, CeO<sub>2</sub><sup>[149]</sup> oder LaNiO<sub>3</sub><sup>[150]</sup> Texturumschlag genannt wird.

Abb. 4.4b stellt die Situation für Schichtgitterverbindungen schematisch dar. Zu Beginn der Abscheidung bilden sich c<sub>⊥</sub>-orientierte Kristallite, auf denen nach einer Schichtdicke von etwa 5 - 50 nm Dicke aufrecht stehende Lamellen bilden. Diese Kristallite haben ihre c-Achsen parallel zum Substrat und dominieren im anschließenden Wachstumsprozeß die Textur. Es können auch erneute Verzweigungen auftreten, deren Entstehung Moser und Lévy<sup>[53]</sup> erklärt haben (siehe Abb. 8.40 und den zugehörigen Abschnitt 8.2.8.2). Die Verzweigungen führen zu filigranen (dendritischen) Strukturen, die die Schicht sehr porös werden lassen. Das Schema für den Texturumschlag zeigt neben den morphologischen Aspekten auch die Auswirkung auf die Intensitäten der zugehörigen Beugungsreflexe. Die Intensität des (002)-Reflexes stagniert nach dem Texturumschlag, während die (001)-Reflexintensität kontinuierlich ansteigt.

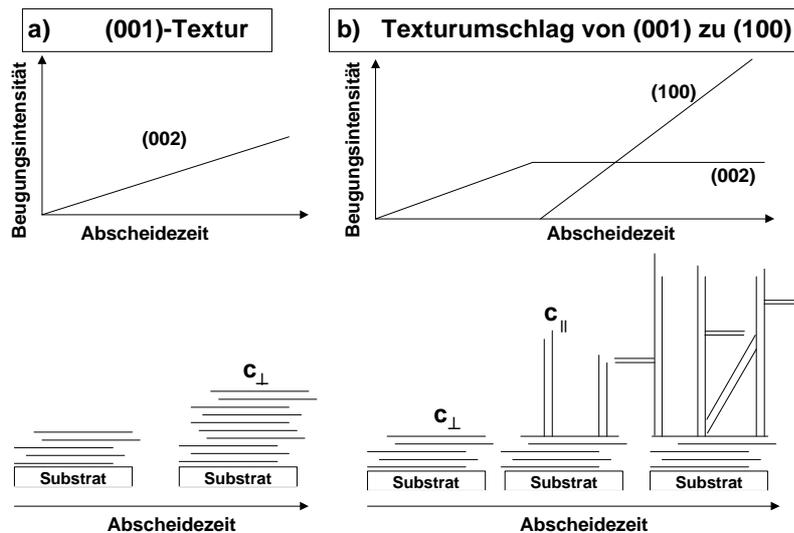


Abb. 4.4: Schematische Darstellung des Texturumschlags beim Schichtwachstum von Schichtgittermaterialien und der entsprechende Verlauf der Beugungsintensitäten. Die Striche im unteren Teil des Schemas stellen jeweils S-M-S-Stapel dar.

Die  $c_{\parallel}$ -Orientierung dünner Schichten aus Schichtgittermaterialien wird bevorzugt für die Anwendung der Interkalationsreaktion zur elektrochemischen Energiespeicherung angestrebt, da die Kristallite dieser Orientierung aktive Zentren bereitstellen und die interkalierende Spezies die van-der-Waals-Lücke einfach erreichen kann<sup>[151]</sup>. Für die Anwendung im Bereich anorganischer Trockenschmiermittel oder optoelektronischer Bauelemente allerdings eignet sie sich weniger gut, da sie schlechte Reibungseigenschaften und viele Rekombinationszentren beinhaltet sowie eine geringe Dichte aufweist<sup>[29,68]</sup>.

Eine Begründung für die Bildung einer Textur bei gesputterten Schichten muß nach Perry und Shoens<sup>[152]</sup> die verschiedenen Abscheideparameter wie Gaszusammensetzung, Abscheidedruck, Substratvorspannung und Substrattemperatur berücksichtigen. Dies erklärt, warum für Schichtgitterschichten, wie für andere gesputterte Schichten teilweise sich widersprechende Ergebnisse erhalten werden und die Ermittlung der genauen Ursache schwierig ist. Pelleg et al. schlagen deshalb für gesputtertes TiN vor, die Vorzugsorientierung anhand einer energetischen Betrachtung zu begründen. Das Streben der wachsenden Schicht nach Minimierung der Gesamtenergie führt zu einem Konkurrieren von Spannungs- und Oberflächenenergie, die beide zur gesamten freien Energie beitragen. Weil beide Energien in einer Schicht (und insbesondere in Schichtgittermaterialien) anisotrope Eigenschaften besitzen, spielt die Textur eine entscheidende Rolle dafür, welcher Anteil die Gesamtenergie bestimmt und ob es wegen des Strebens nach Energieminimierung zu einem Texturumschlag kommt. Die Übertragung dieses Modells auf die Schichtgitterverhältnisse bedeutet, daß eine (001)-Textur dann entsteht, wenn der Unterschied der mechanischen

Schichtspannungen in den Richtungen (001) und (100) gering ist. Die gesättigten van-der-Waals-Flächen weisen eine geringere Oberflächenenergie auf als die (100)-Flächen, die an der Oberfläche ungesättigte Bindungen aufweisen würden, und führen dann zu einer geringeren Gesamtenergie in der Schicht. Wird allerdings die Spannungsenergie in den (001)-orientierten Kristallite zu groß, schlägt das Wachstum in Richtung einer (100)-Textur um, wenn diese Orientierung geringere Schichtspannungen beinhaltet<sup>[148]</sup>. Es ist vorstellbar, daß  $c_{\parallel}$ -orientierte Kristallite von Schichtgitterverbindungen [(100)-Textur] zu geringeren Schichtspannungen führen, da die schwachen van-der-Waals-Bindungen dann senkrecht zur Richtung des Schichtwachstums ausgerichtet sind und so beim Wachstum auftretende Schichtspannungen verringert werden können. Wächst eine Schicht dagegen mit (001)-Textur müssen Schichtspannungen in Richtung der van-der-Waals-Ebenen ausgeglichen werden. In dieser Richtung liegen jedoch wesentlich stärker kovalente Bindungen vor, die durch eine Bindungslängenveränderung schwieriger zur Verringerung von Spannungen und damit der Gesamtenergie beitragen können.

## 4.7 OBERFLÄCHENAKTIVE SUBSTANZEN

Surfactants (surface active agents) sind oberflächenaktive Substanzen (Verunreinigungen), die selbst in kleinen Konzentrationen das Wachstum und die Kristallisation dünner Schichten stark beeinflussen. Sie werden gezielt benutzt, um bestimmte Schichteigenschaften zu verbessern. Beispiele sind der Einfluß einer Monolage Antimon beim Wachstum von Ge-Schichten auf Silizium<sup>[153]</sup> oder der Zusatz von Na beim Wachstum von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>- und CuInS<sub>2</sub>-Schichten für Dünnschicht-solarzellen<sup>[154,155]</sup>. Bei Schichtgitterschichten wurden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Surfactants verwendet. Angegeben sind zusätzlich die erzielten Verbesserungen bei der Verwendung dieser Substanzen im Vergleich zu Abscheidungen ohne Benutzung von Surfactants. Alle bei MoS<sub>x</sub>- bzw. WS<sub>x</sub>-Abscheidungen erfolgreich eingesetzten Surfactants bewirkten eine Veränderung der Textur in Richtung (001). Bei einigen konnte zusätzlich eine Verbesserung der Photoaktivität oder eine Vergrößerung der Kristallite (Verringerung der Halbwertsbreite des (002)-Reflexes) festgestellt werden. Insbesondere Nickel hat sich als sehr guter Zusatz zur Verbesserung des Schichteigenschaften herausgestellt. Bei dem Schichtgitterhalbleiter WSe<sub>2</sub> ist Ni als Surfactant ebenfalls erfolgreich verwendet worden<sup>[91,122,156]</sup>.

Für die Wirkungsweise von Ni als Surfactant werden zwei unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Zum einen sollen sich NiS<sub>x</sub>-Tröpfchen bilden, die die Aktivierungsenergie der Kristallisation des Schichtgitters verringern<sup>[4]</sup>. Das andere

Modell arbeitet mit der Annahme, daß eine flüssige Oberfläche (Rheotaximodell) aus eutektischem  $\text{NiS}_x$  das bevorzugte Wachstum von (001)-orientierten Keimen befördert<sup>[91]</sup>.

Tabelle 4.1: Surfactants, die beim Wachstum von Schichtgitterschichten verwendet wurden. Angegeben ist der beobachtete Einfluß auf die Textur der Schichten und die zugehörige Literatur.  $T_{\text{Temp}}$  ist die Temperatur, bei der die  $\text{WS}_x$ -Schichten getempert wurden.

Surfactant	Erhöhung der (001)-Textur	Verringerung der Halbwertsbreite des (002)-Beugungsreflexes	Erhöhung der Photoaktivität	Literatur $\text{MoS}_x$	Literatur $\text{WS}_x$
NaCl	x		x	[75]	-
NaF	x			[157,158]	-
$\text{Na}_2\text{S}$	x	bei $T_{\text{Temp}} \geq 650^\circ\text{C}$		-	[4]
CsF	x	x		-	[4]
implantierte $\text{K}^+$ -Ionen	x		x	[159]	-
Ni-Cr	x			[25]	[156]
Ni	x	bei $T_{\text{Temp}} \geq 550^\circ\text{C}$ <sup>[4]</sup>		[20,21,24,81,160]	[4,20,29,49,90,161-163]
Fe	x	bei $T_{\text{Temp}} \geq 650^\circ\text{C}$		-	[4]
Co	x	bei $T_{\text{Temp}} \geq 650^\circ\text{C}$		-	[4]
Mn	x	bei $T_{\text{Temp}} \geq 850^\circ\text{C}$		-	[4]
In, Al, Cr, Cu, Au, Pt	<b>kein</b> Effekt beim Tempern von $\text{WS}_x$			-	[4]

## 4.8 TURBOSTRATISCHES WACHSTUM

Bei der Graphitisierung von Kohlenwasserstoffen durch Pyrolyse<sup>[164]</sup> tritt vor der Umwandlung in die graphitische Phase, die wie  $\text{MoS}_x$  und  $\text{WS}_x$  die Schichtgitterstruktur aufweist, eine sogenannte "turbostratische" Phase auf, bei der die Stapelung nicht exakt (vgl. Abb. 2.2 d) übereinanderliegen. Graphit und turbostratischer Kohlenstoff konnten auch gleichzeitig beobachtet werden<sup>[165]</sup>. Die Stapel sind so gegeneinander verdreht, daß eine zufällige Stapelung der Atomlagen auftritt. Es ist vorstellbar, daß diese Verdrehung der Atomlagenstapel in Schichtgittermaterialien zu Aufweitungen der Netzebenen, d.h. zu einer Dehnung der c-Achse führt.

Analog wurde beim Tempern von  $\text{WS}_x$ -Schichten (mit  $4,5 \leq x \leq 6,5$ ) von einem Reaktionsweg zum stöchiometrischen  $\text{WS}_2$  ausgegangen<sup>[29]</sup>, bei dem neben dem hexagonalen 2H-Polytyp auch die turbostratische Phase auftritt, die röntgenographisch von der perfekten Stapelung (2H) unterschieden wurde, indem das Auftauchen eines

zweiten gering verschobenen (008)-Beugungsreflexes mit der Bildung einer neuen Phase interpretiert wurde. Die Gitterkonstante  $c$  der turbostratischen Phasen wurde zu  $1,006 \cdot c_{2H-WS2}$  bestimmt. Wegen des sehr kleinen Unterschiedes der Gitterkonstanten konnte die turbostratische Phase auch nur anhand des (008)-Reflexes identifiziert werden. An anderer Stelle werden Ergebnisse aus Röntgenbeugungsexperimenten an Schichtgitterschichten als Stapelmischungen aus 2H und 3R bezeichnet<sup>[16,166]</sup>. Diese Beschreibung kommt dem turbostratischem Modell sehr nahe. Eine Stapelmischung aus mehreren Polytypen, ist nichts anderes als eine turbostratische Anordnung, in der die Atomlagenstapel in den van-der-Waals-Ebenen gegeneinander verdreht sind.

## 4.9 KINETIK NACH DEM JOHNSON-MEHL-AVRAMI-MODELL

Johnson und Mehl<sup>[167]</sup> und Avrami<sup>[168]</sup> haben die Zeitabhängigkeit der Rekristallisation von Metallen theoretisch beschrieben (JMA-Modell). Gleichung (4.1) stellt diese Abhängigkeit als Funktion der Schichtdicke  $d$  (anstelle der Zeitvariablen benutzt) dar:

$$A_{hkl} = A_0 \cdot \left( 1 - e^{-\left(\frac{d}{d_{\text{krist}}}\right)^n} \right) \quad (4.1)$$

$A_{hkl}$  ist die zeitabhängige Meßgröße, die das kristalline Volumen charakterisiert, in unserem Fall die Fläche unter einem energiedispersiv aufgenommenen (hkℓ)-Beugungssignal.  $A_0$  ist die Sättigungsfläche,  $d_{\text{krist}}$  wird Kristallisationsdicke genannt und beschreibt die Schichtdicke (Zeitpunkt) des Beginns der Kristallisation,  $n$  ist die Reaktionsordnung (JMA-Exponent). In Abb. 4.5 sind für die Reaktionsordnung  $n = 1$  bis 4 normierte Verläufe der Signalfächen in Abhängigkeit von der Zeit (Schichtdicke) dargestellt. Eine höhere Reaktionsordnung  $n$  ergibt einen steileren Anstieg. Für das dreidimensionale Kristallwachstum, d.h. für die Kristallisation aus der Lösung oder aus der Schmelze ergibt sich für die Reaktionsordnung  $n = 4$  entsprechend den drei möglichen Wachstumsdimensionen der Kristall(it)e und zusätzlich der Keimbildungsrate<sup>[169]</sup> (vgl. die Auflistung möglicher JMA-Exponenten in Tabelle 4.2). Ist die Nukleation bereits abgeschlossen, ergibt sich  $n = 3$ . Für das Schichtwachstum ergibt sich aufgrund der eingeschränkten Dimensionalität bei Einfluß der Keimbildungsrate eine maximale Reaktionsordnung von  $n = 3$ , bzw. bei abgeschlossener Nukleation von  $n = 2$ . Ist zusätzlich ein weiterer Freiheitsgrad der Kristallisation eingeschränkt (z.B. durch einen Texturumschlag) reduziert sich der maximale ("ideale"<sup>[169]</sup>) JMA-Exponent  $n$  jeweils noch einmal auf  $n = 2$  bzw.  $n = 1$ .

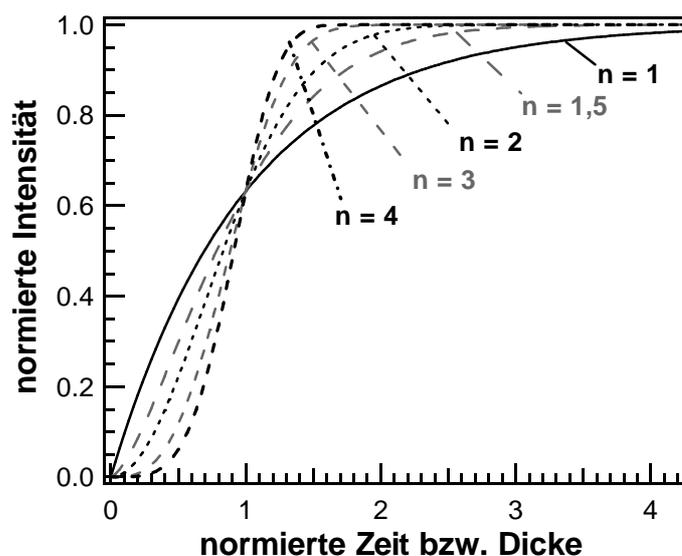


Abb. 4.5: Verlauf der normierten Signalintensität in Abhängigkeit von der Zeit (Schichtdicke) nach dem Johnson-Mehl-Avrami-(JMA)-Modell für unterschiedliche Reaktionsordnungen  $n$  (JMA-Exponenten).

Tabelle 4.2: Interpretation der Reaktionsordnung  $n$  des Johnson-Mehl-Avrami-Modells nach Humphreys und Hatherly<sup>[169]</sup> für die Kristallisation in drei Dimensionen und beim Schichtwachstum.

Dimensionen des Wachstums	Keimbildung	Ideale JMA-Reaktionsordnung $n$
3D (in Lösung oder im Festkörper)	nicht abgeschlossen	4
3D (in Lösung oder im Festkörper)	abgeschlossen	3
2D (Schichtwachstum)	nicht abgeschlossen	3
2D (Schichtwachstum)	abgeschlossen	2
1D (Schichtwachstum mit Einschränkung in einer Dim.)	nicht abgeschlossen	2
1D (Schichtwachstum mit Einschränkung in einer Dim.)	abgeschlossen	1

Das Johnson-Mehl-Avrami-Modell wurde zur Beschreibung der (Re-)Kristallisation von Schichten aus Silizium<sup>[170]</sup> und der Verbindungen  $\text{TiSi}_2$ <sup>[171]</sup>,  $\text{LaAlO}_3$ <sup>[172]</sup>, Bariumferriten<sup>[173]</sup>, Silizium-Germanium-Legierungen<sup>[170]</sup> sowie Bleimetallaten<sup>[174]</sup> angewendet. Außerdem wurde es für die Beschreibung der Kristallisation aus der Lösung z.B. von Manganthioantimonat<sup>[27]</sup> oder die Bildung einer KBr-

Hochdruckphase<sup>[175]</sup> benutzt. Die dabei ermittelten Johnson-Mehl-Avrami-Exponenten betragen beim (homo-) epitaktischen Wachstum aus amorphem  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ -Schichten (mit  $0,04 \leq x \leq 0,12$ ) auf Silizium  $n = 1$ , bei der Abscheidung von  $\text{LaAlO}_3$  auf  $\text{SrTiO}_3$  durch Pyrolyse von Aluminium- und Lanthannitrat  $n = 1,43 - 1,49$ . Beim heteroepitaktischen Wachstum von Bariumferriten auf Saphir, die ebenfalls durch Tempern amorpher Schichten hergestellt wurden, war eine Temperaturabhängigkeit von  $n$  zu beobachten. Bei Erhöhung der Temperatur von  $675^\circ\text{C}$  auf  $725^\circ\text{C}$  stieg die Reaktionsordnung von  $n = 2,3$  auf  $n = 3,1$ .

Nur bei Untersuchungen, die nicht das Schichtwachstum, sondern andere Kristallisationsvorgänge beschreiben, wurde die Fläche eines Beugungsreflexes direkt nach dem Johnson-Mehl-Avrami-Modell angepaßt<sup>[176]</sup>. Am häufigsten wird sonst der Parameter des Volumenanteils benutzt, der das zur Beugung beitragende Volumen einer entstehenden kristallinen Phase im Verhältnis zum Beugungsvolumen nach vollständiger Umsetzung der Edukte zum Produkt angibt. Dieses Vorgehen ist allerdings nur möglich, wenn das Volumen der entstehenden Phase, z.B. bei der Rekristallisation einer begrenzten Materialmenge, vorgegeben ist. Beim Schichtwachstum wird in der Regel unter Gasflüssen o.ä., d.h. nicht in einem geschlossenen System gearbeitet, so daß das Beugungsvolumen des kristallisierenden Materials prinzipiell nicht begrenzt ist, weil die Beschichtung keiner Zeitbegrenzung unterliegt.

