

Universität Hamburg
Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Institut für Physikalische Chemie

**Gerichtete Anordnung von Kupfersulfid-
Nanoplättchen zu zweidimensionalen
Superstrukturen in der Gasphase**

Directed Assembly of Copper-Sulfide Nanoplatelets
to Two-Dimensional Superstructures
in the Gas Phase

Dissertation
zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Maria Taplick

April 2023

Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Alf Mews
Prof. Dr. Tobias Beck

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Alf Mews
Prof. Dr. Carmen Herrmann
Prof. Dr. Michael Steiger

Tag der Disputation: 02.06.2023

Kurzfassung

Die regenerative Energieumwandlung ist in Zeiten des Klimawandels von großer Bedeutung. Es ist möglich, die unerschöpfliche Energie der Sonne zu nutzen, indem Halbleiternanokristalle aufgrund ihrer besonderen chemischen und physikalischen Eigenschaften in z. B. Solarzellen oder Photokatalysatoren eingesetzt werden. Die kontrollierbare Größe, Geometrie und materielle Zusammensetzung der Nanopartikel führt zur Regulierbarkeit ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften. Für Materialien der nächsten Generation könnten diese designbaren Nanokristalle als monomere Bausteine für den Aufbau von Superstrukturen genutzt werden und einzigartige kollektive Eigenschaften ermöglichen.

In dieser Arbeit wurde erstmals die neuartige Anordnung zweidimensionaler Kupfersulfid-Plättchen zu vertikal ausgerichteten Superstrukturen in der Gasphase beschrieben. Dafür wurde der kupferorganische Komplex Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] direkt im Reaktor verdampft und durch den Eintrag milder RF-Plasmapulse fragmentiert. Ab einer ausreichend hohen Konzentration fragmentierter Vorläuferverbindung wachsen in der Gasphase zweidimensionale Nanostrukturen. Auf dem Substrat ordnen sich die anisotropen Nanoplättchen in einer *edge-to-edge*-Konfiguration zu Überstrukturen mit einer lateralen Größe von einigen Mikrometern an. Entscheidend für das vertikale Wachstum der sogenannten Nanowände ist eine Substrattemperatur von 400 °C in Kombination milder Plasmaparameter, wie ein *duty cycle* von 50% und 20 W Plasmaleistung bei einem Kammerdruck von 2 mbar. Für die Assemblierung der Superstruktur wurde ein Mechanismus formuliert. Die Verknüpfung der Bausteine und die Morphologie des Produkts wurde mit unterschiedlichen elektronenmikroskopischen Methoden ausführlich untersucht. Die Kupfersulfid-Phase wurde mittels Pulverröntgendiffraktometrie, Elektronenbeugung und optischer Spektroskopie untersucht. Die Daten zeigten, dass sich die Cu_{1.96}S-Plättchen in der kristallographischen Vorzugsrichtung der (010)-Achse anordnen.

Abstract

In times of climate change renewable energy conversion is of great importance. It is possible to utilize the inexhaustible energy of the sun by using semiconductor nanocrystals due to their unique chemical and physical properties, e. g. for solar cells or photocatalysts. The controllable size, geometry and material composition of nanoparticles lead to the tunability of their optical and electronic properties. For next-generation materials, these tailored nanocrystals could be used as monomeric building blocks for the construction of superstructures and enable unique collective properties.

In this work, the novel method for the arrangement of two-dimensional copper-sulfide platelets into vertically aligned superstructures in the gas phase is presented. For this purpose, the solid copper-organic complex bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamate)-copper(II)] was directly evaporated in the reaction chamber and fragmented by the impact of mild RF plasma pulses. Two-dimensional nanostructures grow in the gas phase when a sufficiently high concentration of fragmented precursor is present. On the substrate, the anisotropic nanoplatelets arrange in an edge-to-edge configuration to form superstructures with a lateral size of a few micrometers. A high substrate temperature of 400 °C in combination with mild plasma parameters, such as a *duty cycle* of 50% and 20 W plasma power at a chamber pressure of 2 mbar is crucial for the vertical growth of the so-called nanowalls. A mechanistic model for the assembly of the superstructure was developed. The connectivity of the building blocks and the morphology of the product were extensively examined using various electron microscopic methods. The copper-sulfide phase was characterized by powder X-ray diffraction, electron diffraction and optical spectroscopy. The data showed that the Cu_{1.96}S platelets arrange in the crystallographic preferred direction of the (010) axis.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Nanomaterialien	5
2.1.1 Zweidimensionale Nanokristalle	7
2.2 Superstrukturen	9
2.2.1 Grundlagen zur gerichteten Anordnung von Nanokristallen	9
2.2.2 Weitere Herstellungsmöglichkeiten von Superstrukturen	11
2.3 Chemische Gasphasenabscheidung	16
2.4 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung	21
2.4.1 Plasma als Reaktionsmedium	21
2.4.2 Plasmazündung	22
2.4.3 Debye-Abschirmung	23
2.4.4 Plasma-Randschicht	25
2.4.5 Anwendung der PECVD	27
2.5 <i>Dusty</i> Plasma	28
2.5.1 Aufladung eines Partikels	29
2.5.2 Partikel-Partikel-Wechselwirkung	30
2.5.3 Nukleation und Wachstum von Partikeln im Plasma	32
2.6 Kupfersulfide	33

3	Charakterisierungsmethoden	37
3.1	Röntgendiffraktometrie	37
3.2	Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie .	40
4	Experimenteller Teil	45
4.1	Chemikalien	45
4.2	Einkristalle der Vorläuferverbindung	46
4.3	Chemische Gasphasenabscheidung	46
4.3.1	Substratpräparation	48
4.3.2	Abscheidung von Kupfersulfid-Superstrukturen	49
4.3.3	Optisches Transmissionsexperiment	50
4.4	Kationenaustauschreaktion	51
4.5	Probencharakterisierung	53
5	Ergebnisse und Diskussion	57
5.1	Charakterisierung der Vorläuferverbindung	57
5.2	Abscheidung zweidimensionaler Kupfersulfid-Strukturen	61
5.2.1	Einfluss der Substrattemperatur bei einer CVD	62
5.2.2	PECVD zweidimensionaler Kupfersulfid-Superstrukturen . . .	67
5.2.3	Optische und elektronische Charakterisierung der Superstruktur	74
5.3	Experimentelle Untersuchungen zur Bildung zweidimensionaler Su- perstrukturen	82
5.3.1	Partikel in der Gasphase	82
5.3.2	Einfluss der Plasmapulsung	87
5.3.3	Einfluss der Plasmaleistung	89
5.3.4	Möglicher Reaktionsmechanismus	92
5.4	Kationenaustausch zu p-n-Heterostrukturen	95
6	Zusammenfassung und Ausblick	101
7	Sicherheit und Entsorgung	105

Literaturverzeichnis	115
Anhang	129
Eidesstattliche Erklärung	139

Abkürzungsverzeichnis

b. E.	beliebige Einheit
CCD	Ladungsgekoppeltes Bauteil, engl. <i>charge-coupled device</i>
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>chemical vapor deposition</i>
DTA	Differenz-Thermoanalyse
DTG	Differenz-Thermogravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. <i>energy dispersive X-Ray spectroscopy</i>
EEDF	Elektronenenergieverteilungsfunktion, engl. <i>electron energy distribution function</i>
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
HRTEM	Hochauflösende(s) Transmissionselektronenmikroskop(ie), engl. <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>
IR	Infrarot
ITO	Indiumzinnoxid, engl. <i>indium tin oxide</i>
LB	Leitungsband
LSPR	lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz, engl. <i>localized surface plasmon resonance</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MOCVD	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>metal-organic chemical vapor deposition</i>
NIR	Nahinfrarot
OML	engl. <i>orbit-motion-limited model</i>

PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, engl. <i>plasma-enhanced chemical vapor deposition</i>
PL	Photolumineszenz
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung, engl. <i>physical vapor deposition</i>
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
RF	Radiofrequenz
TBP	Tri- <i>n</i> -butylphosphin
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar, engl. <i>ultraviolet/visible</i>
VB	Valenzband
XRD	Röntgendiffraktometrie, engl. <i>X-Ray diffraction</i>

1 | Einleitung und Zielsetzung

Superstrukturen werden als Materialien der nächsten Generation bezeichnet.^[1-4] Nachdem die Herstellung, Untersuchung und Anwendung von Nanomaterialien die letzten Jahrzehnte der Wissenschaft prägte, werden diese nun wiederum als monomere Bausteine verwendet und zu Superstrukturen assembliert. Die optischen und elektrischen Eigenschaften von Nanomaterialien sind durch die Kontrollierbarkeit ihrer Größe,^[5] Form^[6] und Zusammensetzung^[7] regulierbar und für eine Vielzahl von Anwendungen interessant. Eingesetzt werden Halbleiter beispielsweise in der Photovoltaik,^[8] Katalyse,^[9] Sensorik,^[10] Displaytechnologie^[11] und im medizinischen Bereich.^[12]

Die gezielte Herstellung von Superstrukturen ist von großem Interesse für die Entwicklung neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften, die durch Koppelungseffekte entstehen können.^[14-16]

Die gerichtete Anordnung von Halbleiter-Nanokristallen zu Superstrukturen erfolgt meist durch die kontrollierte Verdampfung von Lösungsmitteln aus Nanokristallsuspensionen.^[17-20] Beispielsweise führen nasschemische Methoden wie *drop casting*^[19,21] oder Langmuir-Blodgett^[22,23] zu der Abscheidung von homogenen Filmen von null-dimensionalen Nanokristallen. Quantenpunkte können ebenso zu ein-, zwei- und dreidimensionalen Strukturen angeordnet werden.^[1,59,60] Außerdem ist der Einsatz von eindimensionalen^[23-25] und zweidimensionalen Nanokristallen^[26-28] als monomere Bausteine für die Assemblierung zu Überstrukturen möglich.

Im Vergleich zu nulldimensionalen Nanopartikeln oder eindimensionalen Nanodrähten besitzen zweidimensionale Nanoplättchen eine große aktive, laterale Oberfläche

bei einer geringen Dicke. Dabei sind das Wachstum und resultierende Morphologie anisotrop und damit geht eine Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften einher.^[29]

Werden zweidimensionale Plättchen mit bekannten nasschemischen Methoden zu Superstrukturen assembliert, lagern sie sich einerseits in einer *face down*-Konfiguration an.^[26,27] Das bedeutet, dass die Plättchen nebeneinander flach mit der Basalfläche auf dem Substrat liegen. Andererseits ist es möglich, die Plättchen in einer *edge up*-Konfiguration auszurichten, in der die Plättchen nebeneinander auf dem Substrat stehen und ihre Basalflächen zueinander ausgerichtet sind.^[28,30,31]

Um die Anisotropie der monomeren Bausteine zu erhalten und auf die Superstruktur zu übertragen, müssen die Plättchen in einer *edge-to-edge*-Konfiguration aufgestellt werden, sodass sie Kante-an-Kante vertikal auf einem Substrat angeordnet sind. Aktuell wurde diese einzigartige Ausrichtung noch nicht beschrieben und sollte Teil dieser Arbeit sein.

Eine Methode zur Herstellung vertikal ausgerichteter Halbleiter ist die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, engl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition*).^[32] In dem einmaligen Aufbau der Arbeitsgruppe wird eine Vorläuferverbindung direkt im Reaktor verdampft und durch den Energieeinfluss eines Niederdruckplasmas aktiviert. Die abgeschiedenen Halbleiter weisen in der Regel eine hohe Kristallinität und eine präzise Ausrichtung auf, was auf ein kontrolliertes Wachstum zurückzuführen ist.^[33]

Für die Assemblierung einer Superstruktur könnte das Plasma außerdem in zweierlei Hinsicht von Vorteil sein. Durch eine starke Übersättigung von aktivierten Vorläufermolekülen, könnten diese bereits in der Gasphase zu Partikeln nukleieren, sodass ein *dusty* Plasma^[34] entsteht. Außerdem können die Aufladungseffekte der Partikel durch die Wechselwirkungen mit dem Plasma für eine gerichtete Partikelanordnung genutzt werden.

Als Modellsystem für die Entwicklung eines Reaktionsmechanismus zur Bildung einer zweidimensionalen Superstruktur, bestehend aus kantenverknüpften 2D-Nanoplättchen, wurde Kupfersulfid verwendet. Kupfersulfid ist ein Material, das bekanntermaßen zweidimensional wächst.^[35,36] Außerdem handelt es sich um ein ungiftiges Material^[37], dessen Elemente reichlich vorhanden und kostengünstig sind.^[38] Kupfersulfid (Cu_{2-x}S , $x = 0 - 1$) besitzt je nach stöchiometrischer Zusammensetzung unterschiedliche optische und elektronische Eigenschaften.^[39] Beispielsweise zeigt kupferreiches Djurleit (Cu_{2-x}S) Photolumineszenz im nahinfraroten Bereich^[40] und weist einen hohen Absorptionskoeffizienten von 10^5 cm^{-1} ^[41] auf.

Beim Versuch, vertikal ausgerichtete Kupfersulfid-Nanowände nach einer bekannten Methode^[33] mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung auf einem Substrat zu wachsen, zeigte sich eine Feinstruktur, die aus kantenverknüpften zweidimensionalen Nanoplättchen besteht. Die Plättchen schienen sich bereits in der Gasphase zu bilden und anschließend auf dem Substrat zu assemblieren.

Ziel der Arbeit war es, die Bildung der Plättchen sowie ihre gerichtete Anordnung näher zu untersuchen. Um einen Mechanismus vorzuschlagen, sollten die Reaktionsparameter systematisch variiert werden.

Zuerst sollte die feste Einkomponentenvorläuferverbindung Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$) hinsichtlich der thermischen Eigenschaften untersucht und eine mögliche Freisetzung der Elemente Kupfer und Schwefel analysiert werden. Anschließend sollte der metallorganische Kupferkomplex direkt in der Reaktionskammer sublimiert und mittels thermischer Energie des geheizten Substrat oder durch den Energieeintrag eines eingesetzten Plasmas fragmentiert werden. Die Bildung der Plättchen in der Gasphase und der Einfluss verschiedenster Syntheseparameter sollte hingehend auf die gerichtete Abscheidung untersucht werden. Anschließend sollte die Verknüpfung der einzelnen Plättchen mittels (hochauflösender Transmissions-) Elektronenmikroskopie erforscht werden. Ebenfalls sollten

die Superstrukturen hinsichtlich ihrer Kristallinität sowie ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften analysiert werden. Abschließend sollten Versuche zum Kationenaustausch von Kupfer- zu Cadmiumsulfid unternommen und die Austauschgeschwindigkeit und -richtung an den korngrenzenreichen Nanowänden bestimmt werden.

2 | Theoretischer Hintergrund

2.1 Nanomaterialien

In einem kristallinen Festkörper sind die Ionen durch ihre repulsiven und attraktiven Wechselwirkungen periodisch angeordnet, sodass sich die äußeren Orbitale benachbarter Ionen überlappen.^[42] Im makroskopischen Festkörper überlagern sich die einzelnen Energieniveaus lückenlos, sodass sie zu einem kontinuierlichen Band verschmelzen.^[43] Da jedes Molekülorbital nach dem Pauli-Prinzip mit maximal zwei Elektronen besetzt werden kann, ist das Energieband zur Hälfte mit Elektronen besetzt und zur Hälfte elektronenleer.^[43] Allgemein wird das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO, engl. *highest occupied molecular orbital*) auch als Valenzbandkante bezeichnet, während das niedrigste besetzte Molekülorbital (LUMO, engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) der Leitungsbandkante entspricht.^[42] Wird die Anzahl von Ionen geringer, vergrößert sich der Abstand zwischen den Molekülorbitalen, sodass eine Energielücke zwischen den Bändern, die sogenannte Bandlücke, entsteht.^[42] Sind Valenzband und Leitungsband durch eine breite Bandlücke >4 eV^[43] getrennt, wird von einem Isolator gesprochen. In einem Halbleiter kann die Bandlücke durch Zufuhr ausreichend hoher Energie, z. B. in Form von Licht, überwunden werden. Dabei wird ein Elektron-Loch-Paar erzeugt, das in der Struktur beweglich ist. Bei einem Metall überlappen sich die Bänder, sodass sich Elektronen frei durch den Festkörper bewegen können.^[42,43] Die Bandkanten eines Isolators, Halbleiters und Metalls sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Bandlücke E_g entspricht dem Abstand zwischen HOMO (blau) und LUMO (weiß), wobei E_F die Fermi-Energie beschreibt, die am absoluten Nullpunkt dem höchsten besetzten Zustand entspricht.^[44]

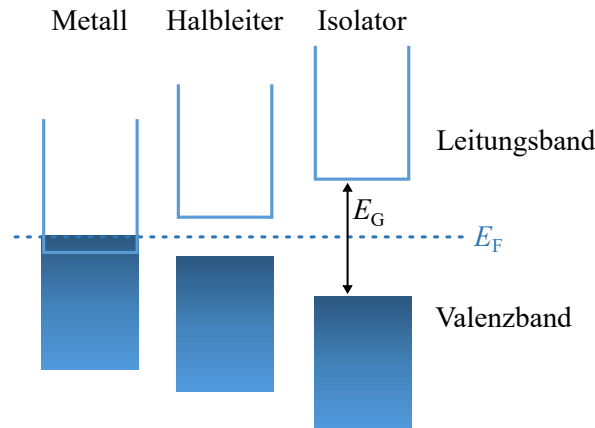


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Bandstruktur eines Metalls, eines Halbleiters und eines Isolators. Die gestrichelte Linie stellt die Lage der Fermi-Energie E_F dar. ^{nach^[44]}

Besitzt ein Material eine überwindbare Bandlücke, kann es im optoelektronischen Bereich Anwendung finden.^[6] Durch den Eintrag von Energie kann die Bandlücke von Elektronen überwunden werden, sodass es z. B. zur Emission von Licht, der sogenannten Photolumineszenz, oder einer elektronischen Leitfähigkeit durch die Mobilität der Elektronen im Leitungsband kommen kann. Die Breite und Lage der Bandlücke kann durch die Zusammensetzung^[7] und Größe^[5] der nanoskaligen Festkörper bestimmt werden. Die Verkleinerung der räumlichen Dimension innerhalb einer Struktur führt im Allgemeinen zu Änderungen der physikalischen Eigenschaften des Systems entlang dieser Richtung.^[6] Ursache für die Änderungen ist die zusätzliche Beschränkung der Ladungsträgerbeweglichkeit.^[45] Aus der erhöhten Oberflächenenergie sowie der räumliche Eingrenzung (engl. *spatial confinement*) können Eigenschaftsänderungen folgen.^[46]

Nanostrukturierte Materialien werden nach deren Morphologie bzw. der Ausdehnung der Dimensionen klassifiziert.^[47] In Abbildung 2.2 sind null-, ein- und zweidimensionale Strukturen schematisch dargestellt.

Ist das Volumen und damit die Wellenfunktion der Ladungsträger in allen Richtungen gleichermaßen beschränkt, wird eine nulldimensionale Struktur bzw. ein Quantenpunkt erhalten. Systeme, die in zwei Dimensionen eingeschränkt und nur in eine Richtung ausgedehnt sind, werden als eindimensionale Strukturen bezeichnet. Wenn der Kristall in zwei Dimensionen ausgedehnt ist, werden Nanoplättchen bzw. Nano-

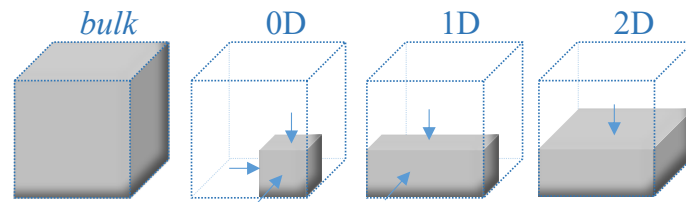


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung möglicher Morphologien von Halbleiter-Nanostrukturen. Sind sie in drei Dimensionen eingeschränkt, wird eine nulldimensionale Struktur erhalten. Eine Einschränkung in zwei Richtungen führt zu einem eindimensionalen System. Eine zweidimensionale Struktur entsteht bei einer Einschränkung von einer Dimension.

blätter erhalten. Diese sind nur in ihrer Dicke limitiert, sodass sich die Elektronen entlang der Basalebene frei bewegen können.^[6,46]

2.1.1 Zweidimensionale Nanokristalle

Zweidimensionale Strukturen zeichnen sich durch ihre hohe Anisotropie aus. Das bedeutet, dass das Wachstum und die resultierende Morphologie der Struktur gerichtet sind und damit auch eine Richtungsabhängigkeit ihrer Eigenschaften einhergeht.^[29] Beispielsweise wurde bei zweidimensionalen SnS-Nanostrukturen mit einer schichtartigen Kristallstruktur beobachtet, dass der Ladungstransport entlang dieser erfolgt.^[48,49] Entsprechen die leitenden Schichten der Kristallstruktur und die Form des Kristalls der selben Orientierung, kann die Richtung des Ladungsträgertransports effektiver verlaufen.^[32] Ein möglichst verlustfreier Ladungsträgertransport ist bei der Anwendung solcher zweidimensionalen Strukturen von Bedeutung, wenn sie in z. B. Solarzellen eingesetzt werden, damit eine hoher Wirkungsgrad erreicht wird.

Anisotrope Nanokristalle können eine Lokalisierung von Oberflächenplasmonen aufweisen.^[50] Bei einer zweidimensionalen Struktur ist nur die Dicke in ihrer Größe beschränkt, sodass die Plasmonen dort lokalisiert sind.^[51] Die freien Ladungsträgerwolken können durch optische Anregung der Nanostruktur im Bereich der lokalisierten Plasmonenresonanz (LSPR, engl. *localized surface plasmon resonance*) eine

Umwandlung von Licht- in Wärmeenergie begünstigen.^[51] Besonders stark ist die Umwandlung im NIR-Bereich, in dem zweidimensionale Plättchen ein Maximum der LSPR aufweisen.^[51] In diesem Fall können zweidimensionale, plasmonische Nanostrukturen in der plasmonischen Photothermaltherapie angewendet werden, um z. B. Krebszellen durch Wärme zu zerstören.^[52]

Zusammengefasst sind Nanostrukturen eine besondere Materialklasse, da sie durch ihre Größe und Form eine Bandlücke aufweisen, die verantwortlich für einzigartige Eigenschaften ist. Die Lage und Aufweitung der Bandlücke ist kontrollierbar durch die Materialzusammensetzung, Partikelform und -größe.

Ein Energieeintrag beispielsweise in Form von Licht kann zu der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares führen, sodass Photolumineszenz oder elektronische Leitfähigkeit beobachtet werden. Diese Eigenschaften werden unter anderem in optoelektronischen Geräten oder Sensoren genutzt.^[8,10]

Durch die Einschränkung der Größe in bestimmten Dimensionen, wie z. B. bei zweidimensionalen Plättchen, werden Oberflächenplasmonen beobachtet, die kontrolliert bewegt und unter anderem für medizinische Zwecke, wie die plasmonische Photothermaltherapie genutzt werden können.^[52]

Die Entdeckung der einzigartigen Materialklasse halbleitender Nanokristalle, deren kontrollierte Herstellung und Anwendung ermöglichte unter anderem eine neuartige, effiziente Energieumwandlung durch z. B. Solarzellen.

Werden die Nanokristalle nun als monomere Bausteine verwendet, sodass die einzelnen Eigenschaften wiederum im Verbund verstärkt werden, ist es möglich, neue Anwendungsbereiche zu erschließen. Die dirigierte Anordnung bzw. Assemblierung von Nanokristallen wird als Superstruktur klassifiziert.^[13] Superstrukturen werden auch als Materialien der Zukunft bezeichnet.^[53,54]

2.2 Superstrukturen

Nanokristalle sind halbleitende, metallische oder dielektrische Kristalle mit einer geringen Größe. Damit sie in einer Flüssigkeit dispergiert werden können, sind sie durch eine Schicht aus oberflächengebundenen Molekülen, sogenannten Liganden, geschützt. Werden Nanokristalle als monomere Bausteine verwendet und zu einer Überstruktur angeordnet, wird eine Superstruktur erhalten.^[13] Solche Superstrukturen existieren wie ihre Bausteine in vielen möglichen Formen. Interessanterweise können die Eigenschaften der Nanokristalle durch Kopplungseffekte in einer Überstruktur verstärkt werden.^[14–16] Außerdem wurde beobachtet, dass der Ladungstransport in superkristallinen Schichten durch einen geringeren interpartikulären Abstand deutlich erhöht ist im Vergleich zu ungeordneten Nanokristallschichten, bei denen der Elektronentransfer zwischen den Partikeln durch teilweise größeren Abstand erschwert verläuft.^[55,56]

2.2.1 Grundlagen zur gerichteten Anordnung von Nanokristallen

Superstrukturen werden meist aus Quantenpunkten zu dünnen homogenen Filmen auf Substraten angeordnet,^[17–20] wie in Abbildung 2.3 a) dargestellt. Die homogenen Filme, bestehend aus assemblierten Nanopartikeln, werden häufig durch nasschemische Ansätze, wie einfache Lösungsmittel-Verdampfungsprozesse hergestellt. Abbil-

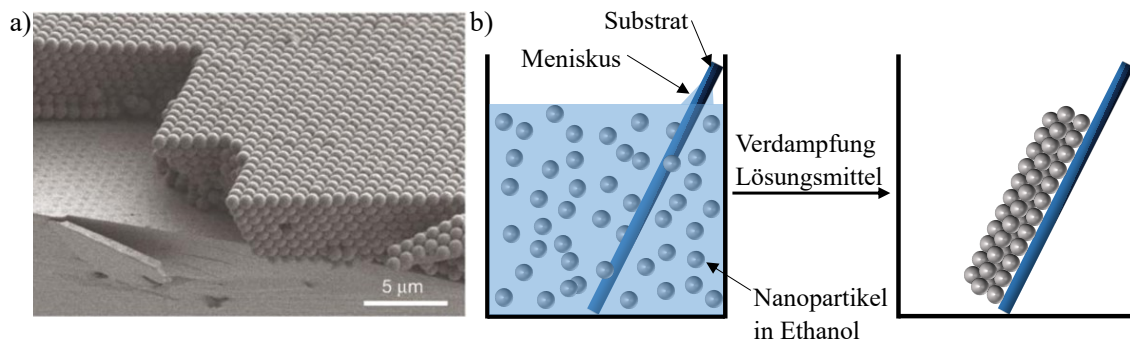


Abbildung 2.3: a) Repräsentatives REM-Bild eines homogenen Films, bestehend aus assemblierten Nanopartikeln.^[17] b) Schematische Darstellung der Herstellung eines homogenen Films von Nanopartikeln durch die kontrollierte Verdampfung des Lösungsmittels. nach^[20]

dung 2.3 b) stellt die gerichtete Anordnung von sphärischen Partikeln durch einen Verdampfungsprozess schematisch dar. Hierfür wird ein Substrat in einem Behälter in einem steilen Winkel platziert und anschließend eine Suspension von Nanopartikeln in einem leicht verdampfbaren Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, zugegeben.^[20] Durch die Benetzung des Substrats bildet sich ein Meniskus oberhalb der Flüssigkeit aus. Wird die Lösungsmittelschicht durch Verdampfen dort nun dünner als die Partikel selbst, beginnen seitliche Kapillarkräfte auf diese zu wirken, wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Durch attraktive Wechselwirkungen bewegen sich die Partikel aufeinander zu, sodass sie sich zu dicht gepackten Schichten organisieren, die zusammengehalten werden durch van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen und/oder elektrostatische Kräfte. Das Verdampfen des Lösungsmittels aus diesem dünnen Meniskus führt zu einem ständigen Lösungszufluss, der fortlaufend Partikel in den Bereich der Filmbildung transportiert, sodass die Schicht weiter wachsen kann.^[57,58] Durch die vollständige Entfernung des Lösungsmittels wird die Ansammlung von Nanokristallen zu einer Superstruktur fixiert, wobei der Abstand zwischen den Partikeln durch das Gleichgewicht zwischen der elastischen Abstoßung der Liganden und der van-der-Waals-Anziehungskraft bestimmt wird.^[13] Die Wachstumsgeschwindigkeit sowie die resultierende Schichtdicke hängen von unterschiedlichen Faktoren ab, wie der Verdampfungsgeschwindigkeit bzw. dem Fluss sowie der Oberflächenspannung des Lösungsmittels. Für ein homogenes Schichtwachstum sind außerdem die Partikelkonzentration und -größe von Bedeutung. Die Partikelkonzentration muss unter anderem hoch genug sein, damit das Schichtwachstum stetig voranschreiten kann und keine leeren Gitterplätze zurückbleiben.^[57,58] Die Verwendung von größeren monomeren Bausteinen führt meist zu kleineren Schichtdicken, da weniger Partikel

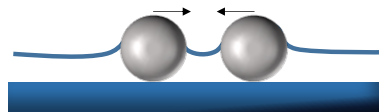


Abbildung 2.4: Seitliche Kapillarkräfte können entstehen, wenn kolloidale Partikel in einer Flüssigkeitsschicht enthalten sind, die dünner ist als sie selber. Solche Kräfte können zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Kugeln führen. ^{nach^[20]}

im Meniskus übereinander geschichtet werden können.

Generell werden bei diesem Prozess bestimmte thermodynamische und kinetische Prozesse ausgenutzt, wie zum Beispiel die Erniedrigung der Freien Energie.^[54]

Im thermodynamischen Gleichgewicht wird durch die Assemblierung von Partikeln eine Struktur gebildet, in der die Gibbs Freie Enthalpie dem Minimum entspricht.^[54] Die Freie Enthalpie wird durch thermodynamische Parameter bestimmt, die während des Prozesses konstant gehalten werden, wie z. B. die Temperatur oder der Druck. Die treibende Kraft für die gerichtete Anordnung ist die Änderung der Freien Enthalpie ΔG und resultiert aus entsprechenden Änderungen der Enthalpie ΔH oder der Entropie ΔS des Systems, wie in Gleichung (1) ausgedrückt.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta H = \text{Enthalpie (J)} \quad \Delta S = \text{Entropie (J}\cdot\text{K}^{-1}\text{)} \quad \Delta T = \text{Temperatur (K)}$$

Der Prozess läuft freiwillig ab, wenn die Änderung der Freien Enthalpie $\Delta G < 0$ entspricht. Folglich wird die gerichtete Anordnung von Partikeln entweder durch energetische ($\Delta H < 0$, $\Delta S \approx 0$), entropische ($\Delta H \approx 0$, $\Delta S < 0$) oder durch eine Kombination beider Effekte bestimmt.^[54]

2.2.2 Weitere Herstellungsmöglichkeiten von Superstrukturen

Im vorherigen Abschnitt wurden einige Grundlagen der gerichteten Anordnung von Nanokristallen zu Superstrukturen beschrieben. Exemplarisch wurde die Assemblierung von Quantenpunkten zu einem homogenen Film durch die kontrollierte Verdampfung des Lösungsmittels gezeigt. Neben der zuvor beschriebenen Assemblierung zu homogenen Filmen können Quantenpunkte auch zu eindimensionalen Nanodrähten, zweidimensionalen Plättchen bzw. Schichten und dreidimensionalen

Kristallen geordnet werden, wie in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. In der gezeigten Abbildung werden 0D-Nanopartikel in unterschiedlichen Prozessen zu Superstrukturen angeordnet. Unter anderem können diese Partikel suspendiert in einem Lösungsmittel auf ein Substrat getropft werden. Wird das Lösungsmittel nun kontrolliert verdampft, sodass die Kapillarität ausgenutzt wird, ordnen diese sich unter anderem gerichtet zu zweidimensionalen Strukturen bzw. Filmen^[59] an. Um flache Überstrukturen jeglicher Geometrien auf einem Substrat zu erhalten, kann die Substratoberfläche funktionalisiert werden. Hierbei sollten die funktionellen Gruppen der Substratoberfläche auf die Partikel bzw. deren Liganden angepasst sein, sodass attraktive Wechselwirkungen zwischen diesen wirken.^[59] So können eindimensionale Drähte^[60] oder ausgedehntere Strukturen, wie z. B. Kreise oder Zahlen^[59] dargestellt werden. Sollen dreidimensionale Superstrukturen aus kugelförmigen Nanopartikeln erhalten werden, kann ein Prozess angewendet werden, in dem die Partikel zunächst in eine ölige Phase gebracht werden. Anschließend findet eine Emulgierung in eine wässrige Phase statt, indem beispielsweise oberflächendrigierende Tenside zugegeben werden.^[61] Hierbei finden sich die Partikel zu kleinen, stark geordneten Agglomeraten

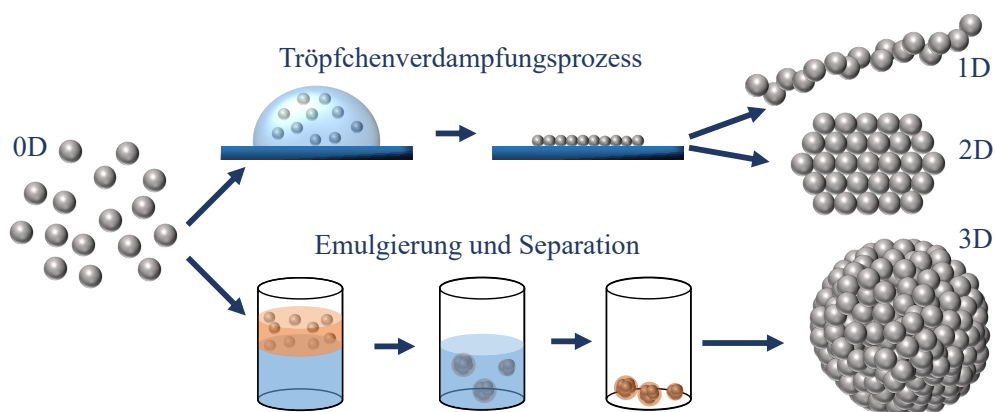


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung für die gerichtete Anordnung von Nanopartikeln zu ein-, zwei-, und dreidimensionalen Superstrukturen. Für die Darstellung von 1D- und 2D-Strukturen kann die Tröpfchenverdampfungs-methode angewandt werden. Hierbei wird eine Emulsion von 0D-Partikeln in einem Lösungsmittel auf ein Substrat getropft. Das Lösungsmittel wird kontrolliert verdampft, sodass dünne Drähte oder Schichten erhalten werden.^{nach[59]} Um 3D-Kristalle zu erhalten, werden Partikel in eine ölige Lösung gebracht. Durch eine Emulgierung in eine zweite Phase ordnen die Partikel sich zu 3D-Kristallen an. Durch mehrere Aufreinigungsschritte werden diese separiert.^{nach[61]}

zusammen und werden von einer Ölschicht umhüllt. Diese Öltröpfchen gehen in die wässrige Phase über. Anschließend wird der wässrige Anteil der Emulsion kontrolliert verdampft, sodass die Öltröpfchen, in denen sich die Superkristalle befinden, zurückbleiben. Nach der Separation folgen unterschiedliche Aufreinigungsschritte, sodass stark geordnete, dreidimensionale Kristalle aus Quantenpunkten erhalten werden.^[61,62]

Bei der gerichteten Anordnung von Nanokristallen müssen viele miteinander zusammenhängende Parameter berücksichtigt werden, wie die Konzentration der Partikel,^[63] das Ligandensystem^[64] und der Dampfdruck der Lösungsmittel^[28]. Dennoch werden diese Bemühungen unternommen, da Superstrukturen eine Vielfalt leistungsfähiger Anwendungen mit minimalem Materialverbrauch bieten. Dünne Filme aus zusammengesetzten Quantenpunkten können als empfindliche sensorische Membranen verwendet werden.^[65] Auch komplexere monomere Nanostrukturen wie eindimensionale Nanodrähte werden in der Sensorik eingesetzt.^[66] Dazu werden die Nanodrähte zu teppichartigen Anordnungen zusammengesetzt.^[23–25]

Als nächste höher dimensionierte Struktur können zweidimensionale Plättchen zu Superstrukturen assembliert werden. Nanoplättchen zeichnen sich durch ihre Anisotropie aus. Während die Dicke im Nanometerbereich liegt, können die Länge und Breite beliebig ausgedehnt sein. Verbreitete Methoden zur Herstellung von Superstrukturen ausgehend von Nanoplättchen sind ebenfalls lösungsmittelbasierte Prozesse, wie die kontrollierte Lösungsmittelverdampfung, die in dünnen homogenen Schichten resultieren.^[26,27] In Abbildung 2.6 sind Assemblate aus Nanoplättchen schematisch dargestellt. In nasschemischen Prozessen ordnen sich zweidimensionale Strukturen so an, dass die Plättchen mit ihren Basalflächen flach auf dem Substrat liegen, sodass von einer *face down*-Konfiguration gesprochen wird.^[26,27] In diesem Fall kann ein möglicher Ladungsträgertransport entlang dieser Schicht erfolgen. Eine zweite bekannte Möglichkeit der Assemblierung ist die *edge up*-Konfiguration, bei der die Plättchen mit einer Kante auf dem Substrat stehen und die Basalflächen zueinander ausgerichtet sind. In diesem Fall werden entweder eindimensionale Drähte

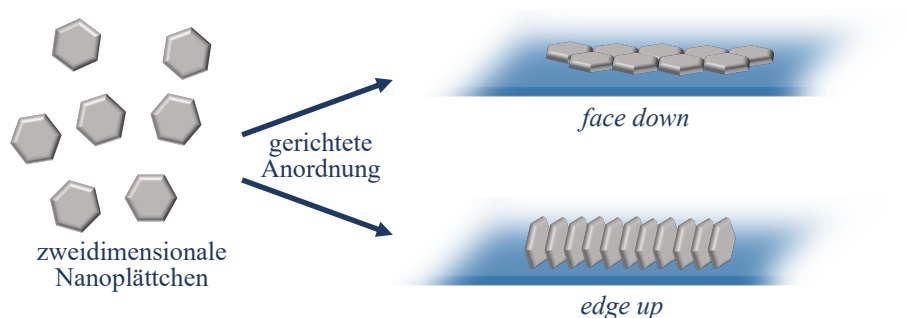


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung für die gerichtete Anordnung von zweidimensionalen Nanoplättchen. Diese assemblieren entweder in einer *face down*- oder *edge up*-Konfiguration.

oder ganze Schichten gebildet.^[28,30,31] Der entscheidende Parameter für die beiden zuvor beschriebenen Ausrichtungsmöglichkeiten ist die Oberflächenenergie, die die Energie wiedergibt, die erforderlich ist, um einen Kristall entlang einer Ebene in zwei Teile zu trennen.^[67] Da mehr Bindungen entlang der großen Basalflächen gebrochen werden müssten, ist die Oberflächenenergie dort höher als an den Kanten. Um die Energie zu minimieren, ordnen sie sich so an, dass die Basalflächen zueinander zeigen bzw. sie sich flächig zum Substrat ausrichten.^[28]

Wird die Minimierung der Oberflächenenergie umgangen, ist eine weitere, bisher noch nicht beschriebene Möglichkeit der gerichteten Anordnung von 2D-Bausteinen vorstellbar. Hierbei handelt es sich um das kinetische Produkt, in der sich die Plättchen Kante-an-Kante senkrecht zum Substrat anordnen. Mit der sogenannten *edge-to-edge*-Konfiguration entstehen vertikal ausgerichtete zweidimensionale Superstrukturen. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Die *edge-to-edge*-Konfiguration führt dazu, dass die zweidimensionale Struktur der Bausteine auf das Produkt übertragen wird und somit auch die Anisotropie der Eigenschaften erhalten bleibt. Aktuell ist es nicht möglich, eine *edge-to-edge*-Konfiguration durch nasschemische Ansätze, wie z. B. Ligandenvariation, Konzentrations- oder Lösungsmitteländerungen, zu erhalten. Das kinetische Produkt könnte durch den Einsatz eines Plasma, bei dem es sich um ein ionisiertes Gas handelt,^[68] ermöglicht werden. Unterschiedliche Aufladungsdynamiken der Flächen und Kanten könnten zur Kantenverknüpfung führen.

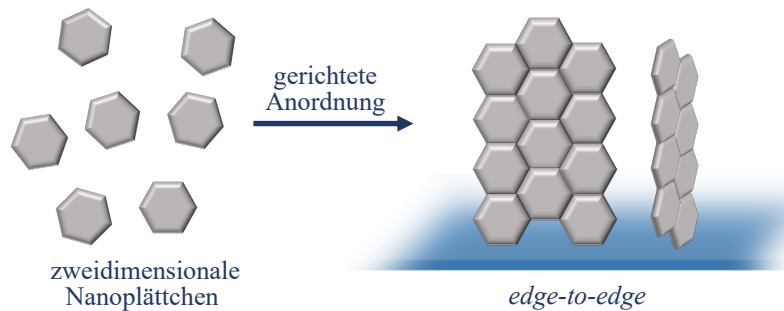


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung für eine mögliche Assemblierung von zweidimensionalen Nanostrukturen, bei der sie sich in einer *edge-to-edge*-Konfiguration vertikal auf dem Substrat anordnen.

Superstrukturen aus der Gasphase

Eine Methode für vertikales, zweidimensionales Wachstum von Nanostrukturen auf Substraten ist die (plasmaunterstützte) chemische Gasphasenabscheidung ((PE)CVD, engl. (*plasma-enhanced*) *chemical vapor deposition*).^[32,69]

Ebenso wurden für die Herstellung von Superstrukturen aus der Gasphase bereits einige Versuche durchgeführt.^[70–73] Unter anderem wurden unterschiedliche Ansätze beschrieben, in denen bereits zuvor synthetisierte Nanopartikel in einen Röhrenofen geleitet wurden. Dabei wurde unter anderem beobachtet, dass die Partikel in der Gasphase assemblieren. Die angeordneten Nanostrukturen konnten anschließend in einer Suspension aufgefangen werden.^[70] Des Weiteren kann eine Anordnung der eingeleiteten Partikel auf einem Substrat stattfinden.^[71] Andere Gruppen beschreiben die Partikelbildung in der Gasphase und deren gerichtete Anordnung in der Gasphase gefolgt vom Auffangen in einer Suspension.^[70] In der Gasphase gebildete Nanopartikel können sich aber auch direkt auf einem Substrat anordnen.^[72,73] Die Anordnungen von Partikeln auf den Substraten waren eher zufällig auf der Oberfläche verteilt und lagen nicht in einer gerichteten Superstruktur vor.

Um Superstrukturen aus der Gasphase abzuscheiden, könnten andere Ansätze verfolgt werden. Insbesondere für die kantenverknüpfte Anlagerung anisotroper 2D-Partikel kann die Anwendung eines Plasmas durch größenabhängige Aufladungseffekte ein entscheidender Faktor sein.^[34,73]

Bevor näher auf Plasmaeigenschaften sowie die Wechselwirkungen des Plasmas mit Partikeln eingegangen wird, sollen zunächst Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung erläutert werden.

2.3 Chemische Gasphasenabscheidung

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *chemical vapor deposition*) ist eine Synthesemethode, bei der gasförmige Vorläuferverbindungen eine chemische Reaktion auf einem festen Substrat eingehen und somit Schichten gewachsen werden können.^[75] Mithilfe der CVD können reine Elemente oder Verbindungen als Filme kontrollierter Dicke auf einem Substrat abgeschieden werden.

Im Vergleich zu einer physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD, engl. *physical vapor deposition*), bei der die Vorläuferverbindung auf dem Substrat kondensiert, findet bei einer CVD eine chemische Reaktionen des gasförmigen Vorläufers auf dem Substrat statt. Meist muss die chemische Reaktion durch die Zufuhr von Energie, z. B. in Form thermischer Energie, elektromagnetischer Strahlung oder mithilfe eines Plasmas, initiiert werden.^[74,75]

Hierbei kann eine CVD in unterschiedliche Teilprozesse separiert werden, die in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt sind. Zunächst wird die gasförmige Vorläuferverbindung in die Reaktionskammer und in Richtung des zu bewachsenen Substrats geleitet. Mit sinkendem Abstand zum Substrat nimmt auch die Geschwindigkeit des Gasflusses ab, bis sie auf der Substratoberfläche gleich Null^[74] ist, sodass ein laminarer Fluss entlang des Substrats angenommen werden kann. Durch die unterschiedlichen

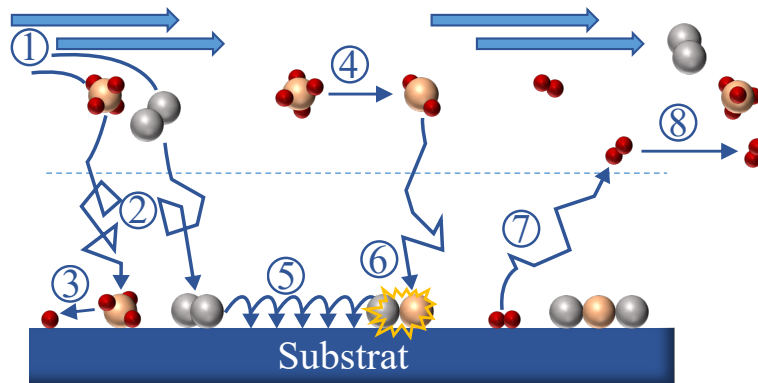


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer chemischen Gasphasenreaktion mit folgenden Teilschritten: ① Transport der Vorläuferverbindungen in der Gasphase, ② Massentransport dieser zum Substrat, ③ Adsorption der Vorläufermoleküle mit anschließender Zersetzung durch z. B. hohe Substrattemperatur, ④ Gasphasenreaktion der Vorläuferverbindung zu reaktiven Spezies und Nebenprodukten, ⑤ Diffusion reaktiver Spezies auf der Substratoberfläche, ⑥ Nukleation reaktiver Spezies, ⑦ Resorption flüchtiger, oder unreaktierter Teilchen, ⑧ Abtransport unreaktierter Spezies. ^{nach[33,75]}

Flussgeschwindigkeiten entsteht eine Grenzschicht, die von den Reaktanden zunächst überwunden werden muss. Die Ausdehnung dieser Grenzschicht ist abhängig von der Substrattemperatur sowie des Reaktordrucks und ist ein wichtiger Faktor bei der Kontrolle der Schichtwachstumsrate. Die Rate ist entweder limitiert durch den Massentransport der Reaktanden zur Substratoberfläche ①, ② und ⑧ oder die Oberflächenreaktionen ③ - ⑦ der Reaktanden.^[74]

Bei einem Massentransport der Moleküle zum Substrat ② steigt durch den geringen bzw. ausbleibenden Gasfluss die Verweildauer, sodass eine kontrollierte Adsorption stattfinden kann.^[76] Die Adsorption erfolgt entweder durch Physisorption oder über Chemisorption.^[75] Bei der Physisorption wirken schwache Bindungskräfte, wie z. B. van-der-Waals-Kräfte, zwischen der Vorläuferverbindung und der Oberfläche. Bei der Chemisorption entsteht hingegen eine starke Bindung der Vorläuferverbindung zur Oberfläche durch eine chemische Reaktion. Während oder nach der Adsorption erfolgt die thermisch getriebene Dekomposition, bei der die Vorläuferverbindung zersetzt wird ③.^[75] Eine verfrühte chemische Reaktion innerhalb der Gasphase ④ ist ebenfalls möglich, wenn es in dieser Phase schon zur Fragmentierung bzw. Anregung der Vorläuferverbindung kommt und diese miteinander reagieren.^[74] In den meisten Fällen ist diese Gasphasenreaktion unerwünscht, da sie zu ungewollten

Nebenprodukten führt, aber für eine Assemblierung einer Superstruktur sollten partikuläre Spezies durch eben diese Reaktion schon in der Gasphase entstehen, gefolgt von dem Transport zur Substratoberfläche. Auf der Substratoberfläche kommt es zur Diffusion der adsorbierten Spezies (5).^[75] Die Diffusion ist hierbei von der Art der Adsorption abhängig. Physisorbierte Reaktanden wechselwirken schwächer mit der Substratoberfläche und sind somit mobiler als chemisorbierte Teilchen, die eine starke Wechselwirkung mit der Oberfläche eingehen.^[75] Die Adsorption sowie die Diffusion werden durch die Substrattemperatur beeinflusst. Je höher die Temperatur des Substrats, desto höher ist die Mobilität der Reaktanden auf der Oberfläche.^[76] Mit steigender Anzahl adsorbierter Teilchen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es zur Kollision zwischen den Adsorbaten kommt und vermehrt Dimere gebildet werden.^[75] Ein Dimer kann auch wieder zu Monomeren zerfallen oder es reagiert mit einem weiteren Monomer zu einem Trimer. Welcher dieser beiden Prozesse bevorzugt wird, hängt von der Dimer- und Monomerdichte auf der Oberfläche und temperaturabhängigen Ratenkonstanten ab.^[75] Die Konstanten beinhalten die Rate der Oberflächendiffusion, die Kollisionswahrscheinlichkeit und/oder die Zersetzungsrate.^[76]

Wenn die Keimgröße steigt, nimmt die Mobilität tendenziell ab, sodass Reaktionen mit Monomerbeteiligung schneller ablaufen und letztendlich Cluster gebildet werden können. Mit fortlaufender Nukleationsphase nimmt die Bedeckung der Substratoberfläche durch entstehende Cluster zu.^[75] Diese Cluster können hierbei durch mehrere Effekte stabilisiert werden. Unter anderem lösen sich kleinere zugunsten größerer Cluster aufgrund ihrer geringeren Stabilität wieder auf.^[75] Außerdem wachsen neu ankommende Monomere in einem gewissen Abstand eher auf die stabilisierenden Cluster auf anstatt neue Dimere zu bilden.

Die eigentliche Schichtbildung auf dem Substrat beginnt, wenn sich diffundierende Cluster vereinigen, gefolgt von der Umorientierung einzelner Teilchen, um die Oberflächenenergie zu minimieren.^[75]

Fortgesetzt wird das Schichtwachstum mit dem Einbau einzelner Monomere in energetisch bevorzugte Positionen, die sich insbesondere durch ihre niedrige potentielle

Energie auszeichnen. Attraktive Wachstumspositionen können unter anderem freie Bindungsstellen auf der Substratoberfläche sein, sodass es zu einem epitaktischen Wachstum kommt. Hierbei ist die Wechselwirkung zwischen Substrat und Schicht sehr groß, sodass ein lagenweises Wachstum begünstigt wird. Entstehen aber Fehlstellen durch z. B. Gitterverspannungen zwischen dem Substrat und der Schicht kann eine erhöhte Schichtrauigkeit durch Stufen- oder Inselwachstum erfolgen. Stufenkanten sind wiederum sehr attraktive Wachstumspositionen für die Anlagerung diffundierender Monomere.^[76] Treten solche Defekte bereits in der Nukleationsphase auf, findet ein Inselwachstum statt. Die Art des Schichtwachstums, d. h. ob homogene Lagen oder raue Inseln wachsen, hängt von den Grenzflächenenergien zwischen Substrat und Gasphase, Adsorbat und Substrat sowie Adsorbat und Gasphase ab.^[75]

Für das Wachstum auf einem Substrat werden drei allgemeine Modelle beschrieben, die in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt sind. Bei dem Wachstum nach Frank-van-der-Merve, wie in Abbildung 2.9 a) dargestellt, binden die Atome oder Moleküle stärker zum Substrat als aneinander, sodass die Substratoberfläche mit einer homogenen Monolage bewachsen wird.^[74] Anschließend wachsen weitere Schichten lagenweise (engl. *layer-by-layer*) auf. Ab einer gewissen Filmdicke nimmt die Substrat-Schicht Wechselwirkung ab, sodass Inseln aufwachsen. Hierbei binden die Atome und Moleküle stärker aneinander als an das Substrat. In Abbildung 2.9 b) wird die Kombination aus Schicht- und Inselwachstum nach Stranski-Krastanov dargestellt. Ein Wachstum nach Volmer-Weber (Abb. 2.9 c)), welches auch als Inselwachstum bezeichnet wird, findet statt, wenn die kleinsten stabilen Cluster auf dem Substrat



Abbildung 2.9: Schematische Darstellung von unterschiedlichem Schichtwachstum nach a) Frank-van-der-Merve, b) Stranski-Krastanov und c) Volmer-Weber. ^{nach[74]}

nukleieren und dreidimensional wachsen.^[74] Dieses Wachstum beginnt schon in der Keimbildungsphase, wenn es zu Gitterverspannungen zwischen Substrat und Schicht kommt und attraktive Stufenkanten entstehen, an denen diffundierende Monomere angelagert werden.

Überschüssige Reaktionsprodukte, die nicht am Schichtwachstum teilnehmen sowie flüchtige Komponenten werden vom Substrat desorbiert (7) und anschließend durch den stetigen Gasfluss abtransportiert (8).^[74]

Das Wachstum mittels CVD ist hauptsächlich temperaturgesteuert. Die Vorläuferverbindung reagiert durch die bis zu 1500 °C heißen Substrattemperaturen auf dessen Oberfläche. Für eine Bildung von Partikeln in der Gasphase, gefolgt von deren gerichteten Anordnung, ist die CVD möglicherweise in ihren einstellbaren Versuchsparametern limitiert. Um die Vorläuferverbindung gezielt in der Gasphase zu fragmentieren bzw. aktivieren, kann Energie in Form eines Plasmas eingebracht werden.

2.4 Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

Die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD, engl. *plasma-enhanced chemical vapor deposition*) wurde schon erfolgreich angewandt, um gezielt vertikale, zweidimensionale Halbleiter-Nanostrukturen auf Substraten zu wachsen.^[32] Hierbei werden die Vorläufermoleküle in der Gasphase durch den Energieeintrag des Plasmas fragmentiert und aktiviert.

In den folgenden Abschnitten sollen der Plasmazustand, die Zündung eines Plasmas und die besonderen Eigenschaften von (*dusty*) Plasmen näher erläutert werden.

2.4.1 Plasma als Reaktionsmedium

Materie kann in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Abhängig vom Druck kann ein festes Material mit Erhöhung der Temperatur flüssig oder gasförmig werden. Wird die Temperatur weiter erhöht, dissoziieren die Moleküle fortlaufend. Erreicht die Temperatur die Ionisationsenergie, werden die Atome ionisiert, sodass in dem insgesamt neutralen Gas freie Ionen und Elektronen vorliegen.^[68] Der Ionisationsgrad eines ionisierten Gases lässt sich durch die Saha-Gleichung (2)^[68] beschreiben.

$$\frac{n_i}{n_n} \approx 3 \cdot 10^{27} \frac{T^{2/3}}{n_i} \cdot \exp\left(-\frac{W_{ion}}{T}\right) \quad (2)$$

n_i = Ionendichte (cm^{-3})

T = Temperatur (K)

n_n = Neutralteilchendichte (cm^{-3})

W_{ion} = Ionisationsenergie (J)

Hierbei wird der Ionisationsgrad als das Verhältnis von Ionendichte n_i zu der Neutralgasdichte n_n dargestellt. Der Ionisationsgrad steigt, wenn die thermische Energie der Teilchen vergleichbar wird mit der Ionisationsenergie. Jedes Gas ist bei Raumtemperatur verschwindend gering ionisiert, aber wenn der Ionisationsgrad ausreichend

hoch ist, sodass sich die Eigenschaften des Gases ändern, wird von einem Plasma gesprochen.^[68]

2.4.2 Plasmazündung

Unter Normalbedingungen besitzen Gase aufgrund der schwachen Interaktion der Gasteilchen eine geringe Leitfähigkeit. Trotzdem besitzt jedes Gas bei Anlegen eines homogenen elektrischen Feldes eine druckabhängige Durchschlagsspannung, bei der Entladung auftritt. Dieser Zusammenhang wird durch das Paschengesetz wiedergegeben.^[68]

Während Plasmen im Weltraum durch hochenergetische Teilchen erzeugt werden, werden im Labor meist elektrische Felder, wie Gleich-, Wechsel- oder Wellenfelder angelegt. Wird ein elektrisches Feld zwischen zwei Kondensatorplatten angelegt, wird das isolierende Gas zunächst keinen Strom leiten. Damit ein Strom fließen kann, müssen freie Ladungsträger im Gasvolumen erzeugt und bewegt werden.^[68] In einem Gas befinden sich bereits einige freie Elektronen und Ionen, die durch Ionisation mittels kosmischer Strahlung, UV-Licht oder Röntgenstrahlung erzeugt wurden. Die Teilchen bewegen sich zwischen zwei Stößen im elektrischen Feld. Wenn sich zwischen den Elektroden Teilchen mit oder entgegen dem Feld bewegen, kann Strom fließen.^[77] Die Elektronen werden an der Anodenoberfläche und die positiven Ionen an der Kathodenoberfläche absorbiert. Zusätzlich wird die Ladungsträgerkonzentration durch Rekombination und Diffusion zu den Reaktorwänden ständig verringert.^[78] Schließlich ist die Feldstärke so gering, dass der Energiegewinn der Ladungsträger im elektrischen Feld nicht ausreicht, um neue Ladungsträger durch Stoßionisation mit Neutralteilchen zu erzeugen.^[68] Folglich werden externe Quellen für die Erzeugung von Ladungsträgern benötigt, um den Stromfluss einer unselbstständigen Entladung aufrechtzuerhalten. Die Ladungsträger werden durch Erhöhung der elektrischen Feldstärke nun so stark beschleunigt bis die kinetische Energie ausreicht, um beim

Stoß mit einem Neutralteilchen eine Ionisation zu verursachen (Stoßionisation).^[68] Hierbei wirkt das elektrische Feld besonders auf die leichten, beweglichen Elektronen, sodass die Elektronenstoßionisation überwiegt. Anschließend setzt sich der Prozess mit doppelter Elektronenzahl fort, sodass lawinenartig weitere Ladungsträger erzeugt werden.^[68,78] Dieser Vorgang wird auch als selbstständige Entladung bezeichnet.^[68] Es ist möglich, neben einer Gleichspannung auch eine Wechselspannung anzulegen und Entladungen hervorzurufen. Überschreitet die Wechselfrequenz die Ionenfrequenz, erreichen die Ionen die wechselnde Kathode nicht mehr und eine positive Raumladungszone bleibt zurück.^[78] Das ermöglicht ein Vereinfachtes erneutes Zünden. Wird eine Frequenz im MHz-Bereich angelegt, wird zusätzlich die kritische Frequenz der Elektronen überschritten. Das führt dazu, dass eine negative Raumladungszone zurückbleibt und die Zündspannung nochmals stark herabsetzt.^[79] Folglich können mit hochfrequenter Wechselspannung Gasentladungen bei niedrigeren Spannungen und Gasdrücken erzeugt werden.^[79] Üblicherweise werden freie Radiofrequenzen (RF) verwendet, die nach der Bundesnetzagentur^[80] lizenz- und genehmigungsfrei genutzt werden können, z. B. 13.56 MHz oder ganzzahlige Vielfache davon, wie 27.12 MHz.

2.4.3 Debye-Abschirmung

Ein Plasma weist gleichermaßen positive und negative Ladungen auf, sodass es nach außen hin quasi-neutral ist.^[78,79] Eine Besonderheit neben der Quasineutralität ist das kollektive Verhalten der Ladungsträger. Allgemein werden die negativen Ladungsträger von positiven Ladungsträgern angezogen, sodass sie sich in dessen Umgebung verdichten. Dadurch wird die positive Ladung von einer negativen Raumladung abgeschirmt. Der Radius der abschirmenden Hülle wird auch als Debye-Länge λ_D beschrieben und ist definiert als^[78]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 k_B T_e}{e_0^2 n_e}} \approx 6.91 \cdot \sqrt{\frac{T_e}{n_e}}. \quad (3)$$

λ_D = Debye-Länge (m)

ε_0 = Dielektrizitätskonstante ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)

k_B = Boltzmann-Konstante ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ C} \cdot \text{V} \cdot \text{K}^{-3}$)

T_e = Elektronentemperatur (K)

e_0 = Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

n_e = Elektronendichte (cm^{-3})

Ein dichtes Plasma schirmt Ladungen wirkungsvoller ab. Entsprechend sinkt die Debye-Länge mit steigender Teilchendichte. Außerdem verringert λ_D sich mit steigender Temperatur, denn die Bewegungen langsamerer Teilchen werden durch die Ladung effektiver abgelenkt als die schnelleren Teilchen.^[68] Dass die Elektronendichte und -temperatur allein die bestimmenden Faktoren der Debye-Länge sind, folgt aus der höheren Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den trägen Ionen. So schirmen nur die Elektronen die Ionen ab.^[78] Ein Medium kann nur als Plasma bezeichnet werden, wenn seine räumliche Abmessung L wesentlich größer als die Debye-Länge ist, also $L \gg \lambda_D$. Denn nur dann können die kollektiven Eigenschaften des Plasmas in Erscheinung treten.^[68]

Die große Teilchenzahl innerhalb der Debye-Kugel führt zu einer weiteren wichtigen Eigenschaft des Plasmas, der Quasineutralität. Die eingebrachte Ladung wird durch das Plasma dann vollständig abgeschirmt, wenn der Ladungsüberschuss des Plasmas innerhalb der Debye-Kugel gerade der Ladung entspricht.^[68] Letztendlich handelt es sich um eine Näherung; das Plasma ist quasi-neutral, sodass

$$n_e \approx n_i \quad (4)$$

gilt.^[78] Nur innerhalb der Debye-Kugel gibt es Potentialunterschiede, durch die die Quasineutralität verletzt wird.^[68]

2.4.4 Plasma-Randschicht

Jedes leitende Medium ist bestrebt, starke elektrische Felder abzubauen bzw. abzuschwächen und Raumladungen auszugleichen.^[81] Aus der Elektrostatik ist bekannt, dass sich freie Ladungen vermehrt an der Oberfläche von Metallen befinden.^[81] Ähnliches gilt auch für Plasmen, wenn die dünne Schicht vor den begrenzenden Wänden bzw. Elektroden betrachtet wird. Wird die Debye-Hülle gleich bzw. kleiner dem Abstand zur Wand ($L \ll \lambda_D$), sind die Ladungen nicht mehr ausgeglichen, da die Elektronen von der Wand absorbiert werden und die positiven Ladungen zurückbleiben.^[81,82] Folglich ist das Gleichgewicht, das im Plasmaintern herrscht, in der Grenzschicht gestört. Die Grenzschicht wird in drei Zonen aufgeteilt, dargestellt in Abbildung 2.10. In der Entladungszone (I) sind die Ionen- und Elektronendichte gleich. Die Ladungsträger bewegen sich beliebig in alle Raumrichtungen und schirmen Ladungen innerhalb einer Debye-Länge ab.^[78] Je näher die Elektronen zu einer leitfähigen Wand gelangen, desto vermehrt werden sie von ihr absorbiert. Die Grenzschicht

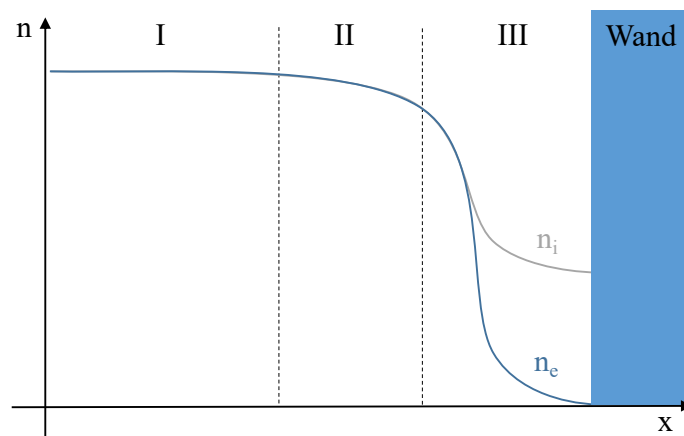


Abbildung 2.10: Darstellung der Ladungsträgerdichten in der Grenzschicht nahe einer leitfähigen Wand. Die Grenzschicht wird in drei Bereiche aufgeteilt; die Entladungszone des Plasmas (I), die Vorschicht, in der die Ionen beschleunigt werden (II), und die positive Raumladungszone (III).

vor absorbierenden Wänden oder den Elektroden ist somit stark beeinflusst von Teilchenverlusten.^[82] Im Plasma bleibt nach der Elektronenabsorption eine positive Raumladung zurück, die durch die Debye-Abschirmung nicht über das Plasma verteilt werden kann. Weitere folgende Elektronen werden durch die bereits absorbierten Elektronen auf der Wand abgestoßen bzw. reflektiert. Somit ist die Ladungsträgerdichte in der Grenzschicht kleiner als im Plasmavolumen, sodass zwar starke Felder aufgebaut werden, aber der Stromfluss gering bleibt.^[78] Eine Abschirmung der negativ geladenen Wand ist nur möglich, wenn auch die Ionen beschleunigt werden und sie die Randschichtregion mit einer erhöhten Geschwindigkeit, der sogenannten Bohm-Geschwindigkeit, betreten.^[78] Die Beschleunigung der Ionen durch das starke elektrische Feld in der Plasmaregion findet in der Vorschicht (II) statt.^[81-83] Die Vorschicht ist ebenfalls quasi-neutral, wird aber wesentlich von der Ionendynamik beeinflusst. Damit die positive Raumladung durch die hohe Beschleunigung der Ionen auf die Wand nicht zu stark ausgedünnt und die Quasineutralität verletzt wird, muss die Ionendichte durch weitere Ionisation erhalten bleiben. Durch Elektronenstöße werden Neutralteilchen ionisiert. Die neu generierten Ionen weisen eine deutlich geringere Geschwindigkeit auf als die Ionen, die aus der Entladungszone immer weiter beschleunigt werden.^[82]

Direkt vor der Wand befindet sich eine dünne Raumladungsschicht, die sogenannte Randschicht (III). In dieser Schicht sind die Teilchendichten nicht mehr ausgeglichen. Die Ionendichte ist nun stark erhöht, während praktisch keine Elektronen vorliegen. Die Randschicht nimmt ein Ausmaß von mehreren Debye-Längen ein und schirmt das nahezu feldfreie Plasma nach außen hin ab.^[78,81]

Allgemein gilt, dass das Potential zwischen den Elektroden nicht linear verläuft. Durch die unterschiedliche Beweglichkeit der positiven und negativen Ladungsträger bauen sich Raumladungszonen auf, die die Spannungsverteilung in charakteristischer Weise verändern.^[78] An der Kathode fällt das Potential steil ab (kathodische Randschicht), gefolgt von einem Bereich konstanten Potentials, also verschwindender Feldstärke in der Entladungszone. Zur Anode folgt ein Anstieg des Potentials

(anodische Randschicht). Die Ladungsträger wandern entsprechend ihrer Ladung zu den jeweiligen Randschichten. An der Anode würde durch die ständige Entfernung von positiven Ionen eine Verarmung an positiver Ladung auftreten, erfolgten nicht erneute Ionisierungsprozesse.^[78]

2.4.5 Anwendung der PECVD

Allgemein ist eine PECVD für das Wachstum von Filmen unterschiedlichster Materialzusammensetzung und auf verschiedensten Substraten bzw. Substratformen geeignet. Dabei können große Flächen beschichtet werden. Durch geeignete Parameterwahl kann sowohl die Mikrostruktur der Filme sowie die Abscheidungsrate bestimmt werden.^[84]

Ein wichtiger bestimmender Parameter, der die Energie eines Plasmas beschreibt, ist die Elektronenenergieverteilungsfunktion (EEDF, engl. *electron energy distribution function*). Bei der Erzeugung von Ladungsträgern wird die Energie fast ausschließlich auf die Elektronen übertragen. Die freien Elektronen in Niederdruckplasmen weisen Energien von einigen eV (2 - 8 eV) auf, was Temperaturen von weit über 20000 K entspricht (1 eV = 11600 K).^[78] Wenn eine Elektronentemperatur für ein Plasma angegeben wird, handelt es sich üblicherweise um die mittlere thermische Energie. In einem System haben die Elektronen nicht alle die gleiche Geschwindigkeit und somit auch nicht die gleiche Energie. Die statistische Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen entspricht einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung.^[83] So liegen bei einer Angabe einer mittleren Elektronenenergie von z. B. 4 eV auch einige wenige Elektronen mit einer Energie von bis über 10 eV vor.^[33] Diese hochenergetischen Elektronen können maßgeblich an plasmachemischen Reaktionen, die einen gewissen Schwellwert haben, beteiligt sein.^[85]

Die EEDF ist ein wesentlicher Parameter für plasmaunterstützte Prozesse.^[84] Sie gibt an, wie viele Elektronen welcher Energie für Ionisations-, Dissoziations- oder

Anregungsprozesse, durch die freie Radikale erzeugt werden, verfügbar sind. Die erzeugten Radikale interagieren weiter in der Gasphase sowie auf der Oberfläche und führen letztlich zur Produktbildung.^[84]

Interne Plasmaparameter, wie die EEDF oder die Elektronendichte, können zum Teil durch externe Parameter kontrolliert werden. So hat unter anderem die Frequenz einen Einfluss auf die EEDF. Die Elektronen werden stärker beschleunigt, sodass die mittlere Energie erhöht wird.

Weitere externe Parameter, die Ionisationsgrad, Verweildauer und Kollisionswahrscheinlichkeit beeinflussen und folglich die Aktivierung der Reaktanden sowie die Abscheidungsrate bestimmen, sind unter anderem Plasmaleistung, Druck und Gasfluss.^[33,84] Bei dem verwendeten Plasmareaktor liegt die mittlere Elektronentemperatur in einem Bereich von 2-3 eV bei einer angelegten Frequenz von 27.12 MHz, 20 W Leistung und einem Druck von 1.85 mbar.^[33]

2.5 *Dusty Plasma*

Liegen (sub-)mikrometergroße Partikel, die auch als Staub (engl. *dust*) bezeichnet werden, in einem Plasma vor und interagieren mit diesem, wird von einem *dusty Plasma* gesprochen.^[86] Die Partikel treten mit den Elektronen und Ionen in Wechselwirkung und bilden ein Multikomponenten-Plasma.^[34] *Dusty Plasmen* kommen in einer Reihe von natürlichen Umgebungen vor, z. B. in Planetenringen, Kometenschweifen und Sonnennebeln, aber auch in technischen Geräten, die zur Herstellung von Halbleiterchips verwendet werden.^[34]

Um die Wechselwirkung von Partikeln mit und im Plasma zu verstehen, wurden zunächst viele theoretische Arbeiten zu der Nukleation, Aufladung und Agglomeration von Partikeln im Plasma veröffentlicht,^[87,88] aber seit einigen Jahren werden auch gezielt sphärische Partikel in ein Plasma eingeleitet bzw. synthetisiert und näher untersucht.^[89,90]

2.5.1 Aufladung eines Partikels

Neben Neutralteilchen liegen im Plasma Radikale, Ionen und freie Elektronen vor. Diese Spezies können mit den Partikeln in der Gasphase interagieren und zur Aufladung der Partikel führen. Hierbei wird die Partikeloberfläche durch die Absorption frei beweglicher Elektronen innerhalb weniger Millisekunden negativ aufgeladen.^[90] Je negativer die Oberfläche geladen ist, desto weniger Elektronen folgen. Um die Quasineutralität im Plasma zu bewahren, folgen die weniger mobilen Kationen den negativ geladenen Partikeln und bilden eine positive abschirmende Hülle um das Teilchen herum.^[34,90,91] In Abbildung 2.11 ist ein abgeschirmter sphärischer Partikel schematisch dargestellt.

Der negativ geladene Partikel weist den Radius a auf und wird mit der einer positiven Ionen-hülle umgeben, die durch die Debye-Länge λ_D charakterisiert ist.

Die Entladung eines 200 nm-großen Partikels kann bis zu einer Minute dauern nachdem das Plasma abrupt ausgeschaltet wurde.^[92] Die Entladung findet durch Stöße mit den Neutralteilchen, die den größten Teil der Gasphase ausmachen, statt. Dabei werden die Elektronen auf die Neutralteilchen abgegeben. Im Folgenden können die geladenen Teilchen dann ihre Ladung, z. B. an den Kammerwänden abgeben.^[90,92] Da im Aus-Zustand des Plasmas die Aufladung abnimmt, wird folglich die ionische Hülle kleiner und somit auch die Debye-Länge λ_D .

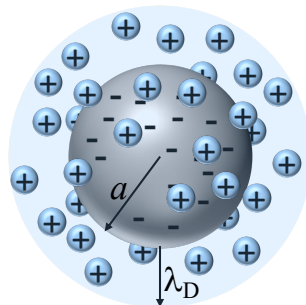


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung eines abgeschirmten sphärischen Partikels mit dem Radius a . Durch die Absorption freier Ladungsträger im Plasma ist die Oberfläche negativ geladen und wird von einer abschirmenden positiven ionischen Hülle umgeben, die mit der Debye-Länge λ_D gekennzeichnet ist.

2.5.2 Partikel-Partikel-Wechselwirkung

Werden zwei gleichmäßig geladene Partikel im Plasma betrachtet, wie in Abbildung 2.12 dargestellt, wirken auf diese je nach Abstand attraktive oder abstoßende Coulombkräfte.^[93] Beide Partikel absorbieren auf der Oberfläche Elektronen, während Kationen eine positive abschirmende Hülle der Debye-Länge λ_D bilden. Ist der Abstand d zwischen den abgeschirmten Partikeln groß genug, wirken attraktive Kräfte, da sie quasi-neutral zueinander sind. Bei geringem Abstand d verhaltenen sie sich durch die positiven Ladungen wie gleich geladene Partikel und stoßen sich ab.^[34] Trotz der dominierenden Abstoßung wurden jedoch Agglomerate aus großen Partikeln in einem Plasmavolumen beobachtet.^[94–96] Um eine Erklärung für eine Agglomeration trotz starker repulsiver Kräfte zu finden, wurden unterschiedliche Theorien entwickelt.^[34,91,93,97] Eine mögliche Erklärung besagt, dass das Verhältnis von Partikelabstand d zur Debye-Länge λ_D entscheidend ist. So kann eine Agglomeration stattfinden, wenn die Debye-Länge kleiner als der Abstand der Partikel ($\lambda_D \ll d$) ist.^[34] Eine weitere Theorie besagt, dass die Coulombkopplung, ausgedrückt als Verhältnis von elektrostatischer Energie zu kinetischer Energie beider Partikel, bestimmend ist, ob repulsive oder attraktive Kräfte überwiegen.^[93,97] Auch das Verhältnis von Coulombkraft zu Gravitationskraft kann herangezogen werden, um attraktive Wechselwirkungen zu erklären.^[91] Allerdings basieren alle Theorien auf starken Vereinfachungen bzw. Idealisierungen. So werden z. B. Kollisionen zwischen Elektronen,

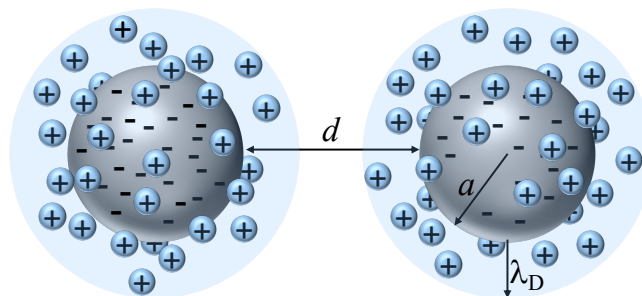


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung von zwei isolierten sphärischen Partikeln mit dem Radius a . Durch die freien Ladungsträger im Plasma weisen beide eine negative Oberflächenladung auf und werden von einer abschirmenden positiven ionischen Hülle umgeben, die mit der Debye-Länge λ_D gekennzeichnet ist. Der Abstand zwischen ihnen beträgt d .

Ionen und Neutralteilchen ignoriert.^[98]

In der Realität finden Kollisionen, Rekombinationen oder Energieüberträge statt. Außerdem sollte berücksichtigt werden, dass die Ladungen statistisch verteilt vorliegen und nicht jeder Partikel gleichermaßen geladen ist.^[99,100] Die Agglomeration von großen Partikeln kann bei der richtigen Wahl der Plasmaparameter forciert werden, indem z. B. der Ionisationsgrad gering gehalten wird. So liegen weniger, frei bewegliche Elektronen vor und je nach Teilchendichte werden nicht alle Teilchen negativ geladen.^[95,101] Neutrale bzw. gegensätzlich geladene Partikel agglomerieren.^[100] Ebenfalls muss berücksichtigt werden, dass Ladungen fluktuieren.^[93] Die Ladungsfluktuation entsteht unter anderem durch die Änderung der Partikeldichte,^[99] Partikelgröße^[102,103] sowie die Elektronenabgabe der Partikeloberfläche.^[99]

2.5.3 Nukleation und Wachstum von Partikeln im Plasma

Für die Bildung von Partikeln innerhalb des Plasmas wurde von Bouchoule und Boufendi ein Drei-Phasen-Modell vorgeschlagen.^[104] In einer PECVD können Prozesse wie Nukleation und Wachstum von Partikeln bereits in der Gasphase stattfinden,^[104] wie in Abbildung 2.13 schematisch in Teilprozessen dargestellt.

In Phase I werden molekulare Spezies durch den Gasfluss in die Reaktionskammer geleitet, die durch den Energieeinfluss des Plasmas fragmentiert und/oder zu Radikalen angeregt werden ①. Wenn eine ausreichende Menge aktivierter Vorläuferteilchen in der Gasphase vorhanden ist, bilden sich kleine Keime ② und Cluster ③.^[101] Aufgrund ihrer geringen Größe von einigen Nanometern werden sie nicht von den freien Elektronen in der Gasphase beeinflusst und aufgeladen.^[90] Ab einer kritischen Dichte in der Gasphase von 10^{11} cm^{-3} ^[90] agglomerieren die Cluster zu größeren Partikeln mit Abmessungen von bis zu Hunderten von Nanometern ④.^[93] Größere Agglomerate werden vermehrt vom Plasma beeinflusst, sodass Elektronen auf der Agglomeratoberfläche absorbiert werden. Unter der Annahme, dass alle Agglomerate gleich geladen sind, herrschen starke Abstoßungskräfte zwischen den Teilchen, so dass eine weitere Agglomeration unterdrückt wird. Schließlich wachsen die Partikel in Phase III durch Oberflächenkristallisation von Vorläuferionen und/oder -radikalen.^[104]

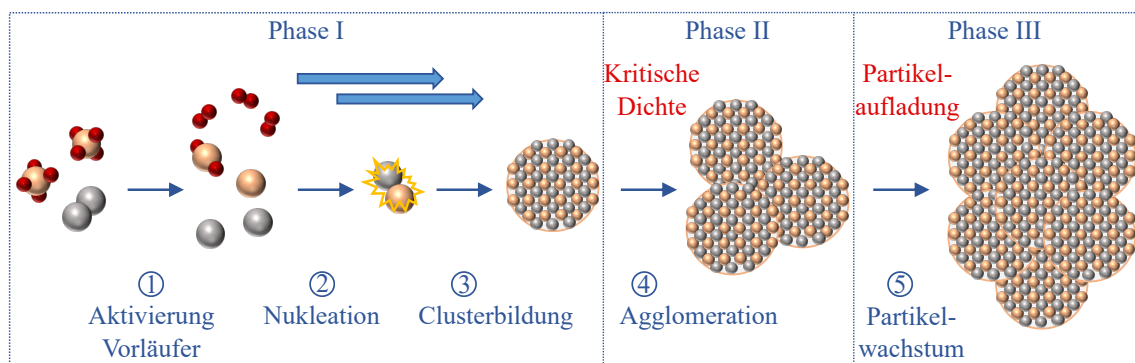


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Drei-Phasen-Modells der Partikelbildung in der Gasphase. Innerhalb der ersten Phase laufen Teilschritte ab, wie die Aktivierung der Vorläuferverbindung ①, die Nukleation ② und anschließende Clusterbildung ③. Ab einer kritischen Clusterdichte in der Gasphase folgt Phase II, in der die Cluster agglomerieren ④. Ab einer bestimmten Partikelgröße folgt die Partikelaufladung, sodass in Phase III das Partikelwachstum durch Teilchenanlagerung stattfindet ⑤.^{nach[90]}

2.6 Kupfersulfide

Als Materialsystem für die Assemblierung der Superstrukturen soll Kupfersulfid (Cu_{2-x}S) verwendet werden, da es zum einen ein Material ist, das definierte zweidimensionale Nanoplättchen bildet^[35,36] und sich zum anderen um eine umweltfreundliche, kostengünstige Verbindung handelt, dessen Elemente Kupfer und Schwefel reichlich vorhanden sind. Kupfersulfid kann in vielen kristallinen mineralischen Cu_{2-x}S -Phasen (x entspricht den Cu-Vakanzen) vorkommen, wie z. B. Chalkosin (Cu_2S , $x=0$), Djurleit ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, $x=0.04$), Digenit ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, $x=0.2$), Anilith ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, $x=0.25$) und Covellin (CuS , $x=1$).^[105–107]

Diese unterschiedlichen Phasen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Stöchiometrie, sondern auch hinsichtlich ihrer Kristallstrukturen. In Abbildung 2.14 sind erweiterte Einheitszellen von hexagonalem CuS sowie monoklinem und tetragonalem Cu_2S dargestellt. Das Mineral Covellin kristallisiert in einer hexagonalen Kristallstruktur (Abb. 2.14 a)) der Raumgruppe $P63/mmc$ mit den Gitterkonstanten $a = b = 3.757 \text{ \AA}$ und $c = 16.190 \text{ \AA}$.^[108] Innerhalb der Kristallstruktur liegen entlang der c -Achse CuS und Cu-S₂-Cu Schichten alternierend vor. In der ersten Schicht

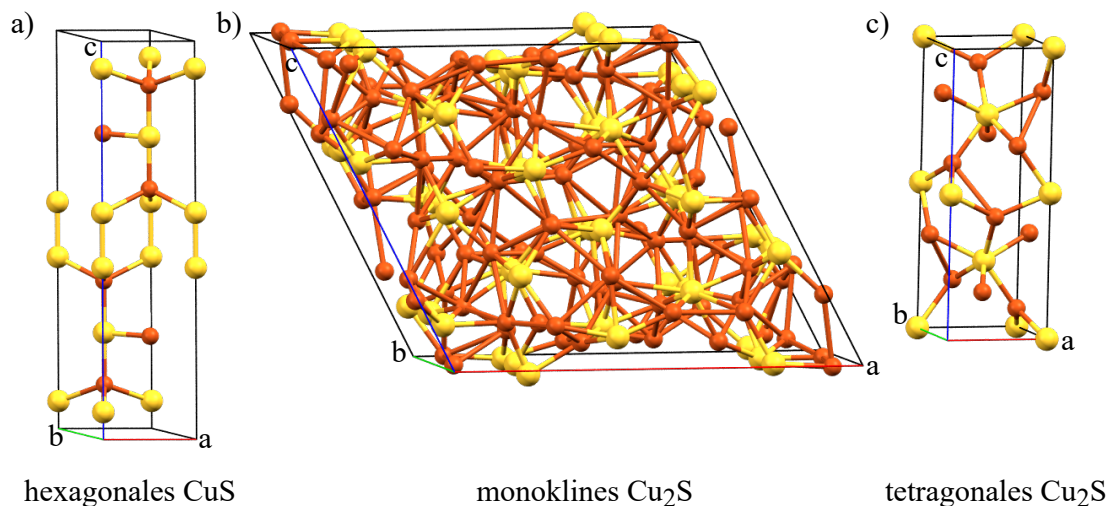


Abbildung 2.14: Schematische Darstellungen der Einheitszellen von a) hexagonalem CuS ($a = b = 3.757 \text{ \AA}$, $c = 16.190 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) (ICSD: 32107^[108]), b) monoklinem Cu₂S ($a = 15.246 \text{ \AA}$, $b = 11.884 \text{ \AA}$, $c = 13.494 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.35^\circ$, $\gamma = 90^\circ$) (ICSD: 100333^[109]) und c) tetragonalem Cu₂S ($a = b = 3.996 \text{ \AA}$, $c = 11.28 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) (ICSD: 16550^[110]). Die Kupferionen sind in orange und die Schwefelionen in gelb dargestellt.

sind die Kupferionen trigonal-planar von Schwefelionen umgeben, während die der Doppelschichten tetraedrisch von drei Schwefelionen der Doppelschicht sowie einem der benachbarten planaren Schicht koordiniert sind.^[111] Die CuS_4 -Tetraeder der Doppelschichten werden entlang der c -Achse durch Disulfidbrücken miteinander verbunden.^[35]

Selbst innerhalb einer Stöchiometrie, in dem Fall Cu_2S , gibt es mehrere Kristallstrukturen, wie z.B. hexagonales *high- α* -Chalkosin, monoklines *low- α* -Chalkosin und kubisches Chalkosin.^[112] Die bei Raumtemperatur stabilste Phase ist das monokline *low- α* -Chalkosin, welches in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert. Diese basiert auf einer erweiterten Struktur der hexagonal-dichtesten Packung der Schwefelionen, welche leicht verzerrt vorliegen.^[109,113] Die Zellparameter der Einheitszelle, dargestellt in Abbildung 2.14 b), sind $a = 15.246 \text{ \AA}$, $b = 11.884 \text{ \AA}$ und $c = 13.494 \text{ \AA}$ in den Raumrichtungen und weist Winkel von $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 116.35^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ auf.^[109] In einer Einheitszelle befinden sich 48 Cu_2S -Einheiten. Von den 24 unterschiedlichen Kupferionen formen 21 trigonale CuS_3 -Gruppen während ein Cu-Ion von einem verzerrten CuS_4 -Tetraeder umgeben wird.^[109]

Ein Polymorph des monoklinen α -Chalkosins ist die tetragonale Kristallstruktur der Raumgruppe $P4_32_12$ mit $a = b = 3.996 \text{ \AA}$ und $c = 11.28 \text{ \AA}$.^[110] Bei der Struktur, dargestellt in Abbildung 2.14 c), handelt es sich um eine leicht verzerrte kubisch-dichteste Packung, in dessen Einheitszelle 4 Cu_2S -Einheiten verteilt sind. Beide Kupferionen einer Einheit sind trigonal-planar von drei Schwefelionen umgeben, wohingegen die Schwefelionen von 6 Kupferionen umgeben sind.^[114]

Wird von dem Mineral Djurleit gesprochen, handelt es sich um eben dieses Polymorph, welches wenige Kupfervakanzen ($\text{Cu}_{1.96-1.94}\text{S}$) aufweist, sodass in unregelmäßigen Abständen ein Schwefelionen von nur 5 Kupferionen umgeben ist.^[109]

Weiterhin ist bekannt, dass monoklines Cu_2S und tetragonales $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ häufig vermischt oder verwachsen vorliegen.^[109] Meist ist das eine Folge der hohen Mobilität

der Kupferionen in der *high- α* -Chalkosin Phase bei erhöhten Temperaturen. Kühlt die Struktur ab, werden die Ionen entweder in der chalcocitischen oder djurleitischen Anordnung fixiert, was vermutlich von den lokalen Cu/S-Verhältnissen zu Beginn der Nukleation abhängt.^[109]

Mit den Änderungen des Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnisses innerhalb der Struktur variieren auch die Eigenschaften. Für eine geringe Anzahl von Cu-Vakanzen ($x = 0 - 0.04$) wird eine indirekte elektronische Bandlücke zwischen 1.1 und 1.4 eV angegeben.^[115–117] Mit abnehmendem Kupfergehalt steigt die Bandlücke auf bis zu 2.0 eV für Covellin.^[113,117,118] Eine zunehmende Anzahl von Cu-Vakanzen führt zu einer Absenkung des Fermi-Niveaus und einem Lochüberschuss im Leitungsband. Durch diese erhöhte Ladungsträgerdichte kommt es wiederum zu plasmonischem Verhalten, was sich in einer breiten LSPR-Bande im nahen Infrarotbereich (NIR) widerspiegelt.^[119–121] In Abbildung 2.15 ist ein typisches Absorptionsspektrum von CuS (rote durchgezogene Linie) gezeigt.

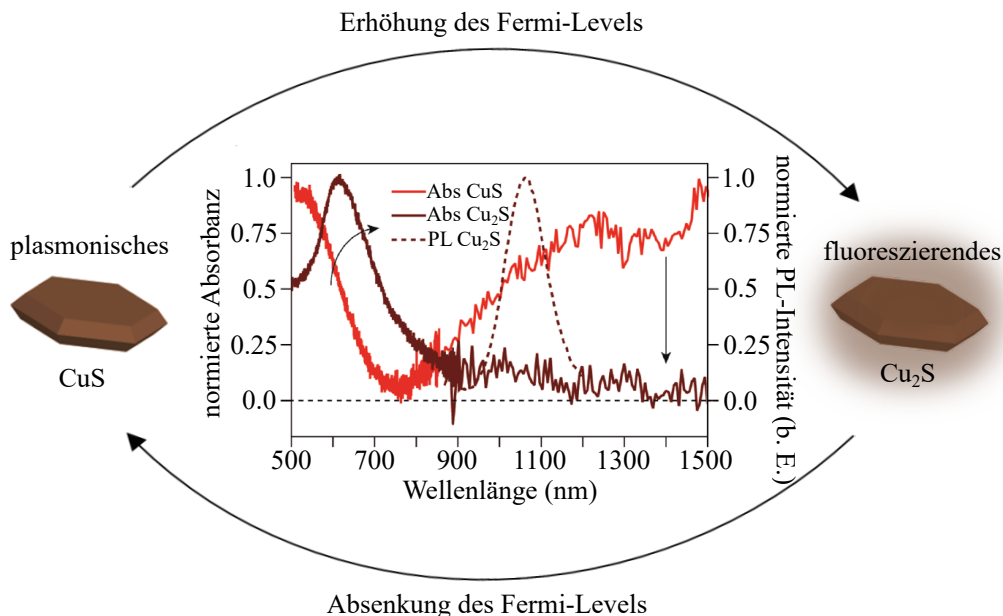


Abbildung 2.15: Darstellung des normierten Absorptions- (braune durchgezogene Linie) und Photolumineszenzspektrums (braune gestrichelte Linie) von Cu₂S sowie die Absorbanz von CuS (rote durchgezogene Linie).^[39]

Wird der Kupfergehalt erhöht, nimmt die Bandlücke ab und die Ladungsträgerdichte der Löcher wird verringert.^[39] Folglich nimmt auch die LSPR-Bande ab, sodass kupferreiche Strukturen wie Djurleit und Chalkosin keine LSPR-Bande im Absorptionsspektrum mehr aufweisen. Stattdessen wird bei den kupferreichen Phasen Photolumineszenz im NIR-Bereich beobachtet, wie in Abbildung 2.15 dargestellt. Durch die vielfältigen Eigenschaften der unterschiedlichen stöchiometrischen Phasen können Kupfersulfide in vielen Bereichen Anwendung finden. Die Plasmonik kann in Bereichen wie der plasmonischen Photothermaltherapie^[122,123] oder Biosensorik^[124] genutzt werden. Durch die hohe Absorptionsfähigkeit über einen breiten Bereich können sie in photooptischen Bereichen, wie der Photovoltaik^[125,126] oder der Photokatalyse^[127,128] angewandt werden. Für photovoltaische Anwendungen ist $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ unter den Kupfersulfiden am besten als Absorbermaterial geeignet, da seine Bandlücke dem theoretischen Optimum (1.0-1.6 eV) einer Solarzelle am nächsten kommt.^[129,130] Außerdem weist der natürliche p-Typ-Halbleiter einen hohen Absorptionskoeffizienten von 10^5 cm^{-1} auf.^[41]

3 | Charakterisierungsmethoden

3.1 Röntgendiffraktometrie

Eine geeignete Methode für die Strukturaufklärung von kristallinen Verbindungen ist die Röntgendiffraktometrie. Hierbei wird Röntgenstrahlung verwendet, deren Wellenlänge der Größenordnung atomarer Abstände entspricht (ca. 1.5 Å bei Cu-K_α-Strahlung). Betrachtet werden die Beugungserscheinung der Röntgenstrahlen an den Elektronen in einem Kristall.^[131,132]

Im Allgemeinen gibt es sieben bekannte Kristallsysteme, in denen die Atome in bestimmter Ordnung innerhalb einer Einheitszelle liegen. Die Einteilung erfolgt aufgrund verschiedener Ausmaße und Winkel der Einheitszelle in kubische, tetragonale, orthorhombische, hexagonale, trigonale, monokline, und trikline Kristallklassen.^[131,132] Wiederholt sich ein Motiv (Atome, Ionen oder Moleküle einzeln oder in Gruppen) periodisch in der Kristallstruktur, wird dies im reziproken Raum durch einen Punkt dargestellt. Die Anordnung dieser Punkte, die eine identische Umgebung aufweisen, ergeben wiederum das Gitter der Kristallstruktur bzw. das Kristallgitter. Nach Bravais sind alle Strukturen durch eines von 14 Gittern, den sogenannten Bravais-Gittern, darstellbar. Grundlegende Symmetrieelemente in einem Gitter können z. B. Translation, Drehung, Spiegelung oder Inversion sein.^[131]

Das Volumen einer Elementarzelle wird allgemein durch drei Vektoren beschrieben. Vom Nullpunkt der Zelle aus betrachtet kann mithilfe von Vektoren jeder Gitterpunkt beschrieben werden. Eine Ebene, die durch drei Gitterpunkte aufgespannt wird, wird auch als Netzebene bezeichnet.^[131] Sie schneidet die Achsen des kristallographischen

Koordinatensystems. Zur Beschreibung einer Netzebene werden die reziproken Achsenabschnitte verwendet, die zu einem ganzzahligen Tripel (hkl) zusammengefasst werden.^[131] Sie werden auch als Miller-Indizes bezeichnet und beschreiben die Lage der Netzebenen im Kristall. Gleichwertige Netzebenen werden als unendliche Parallelschar angesehen. Der Abstand zwischen zwei Netzebenen innerhalb einer Schar wird mit d_{hkl} bezeichnet und steht im Zusammenhang mit den Miller-Indizes, dem Koordinatensystem und der Kristallklasse.^[131]

Treffen nun monochromatische Röntgenstrahlen auf die Netzebenen, werden diese an ihnen reflektiert und gebeugt. In Abbildung 3.1 ist die Beugung eines Röntgenstrahls an einer Netzebenenschar schematisch dargestellt. Der Röntgenstrahl trifft in einem bestimmten Winkel Θ auf eine Netzebene und wird im gleichen Winkel reflektiert. Ebenso wird der Strahl an der nächsten Netzebene mit dem Abstand d_{hkl} zur vorherigen Ebene gebeugt. Die gebeugten Wellen schwingen allerdings nur dann in Phase wenn der Wellenlängenunterschied aller Netzebenen einem ganzzahligen Vielfachen n entspricht. Allgemein tritt eine Verstärkung der gebeugten Wellen auf, wenn die Reflexionsbedingungen nach Bragg (Gl. 5) erfüllt sind.^[132]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (5)$$

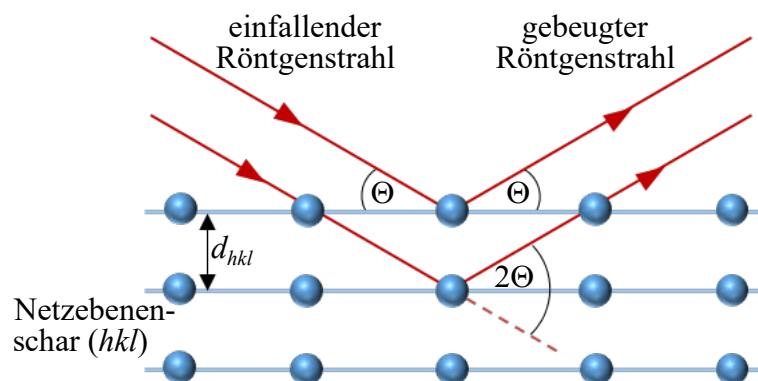


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Beugung eines einfallenden Röntgenstrahls an einer Netzebenenschar (hkl) . nach^[132]

Generell müssen Beugungsexperimente in zwei unterschiedliche Arten unterteilt werden. Beugungsexperimente können sowohl an einzelnen Kristallen als auch an kristallinen Pulvern durchgeführt werden.

Einkristallröntgendiffraktometrie

Bei der Einkristallröntgendiffraktometrie wird der Röntgenstrahl auf einen fest platzierten Kristall geleitet, sodass auf der Rückseite ein Beugungsbild auf einer planen Oberfläche erhalten wird. Schematisch ist das Verfahren in Abbildung 3.2 dargestellt. Mithilfe des sogenannten Laueverfahrens ist es möglich, ein punktförmiges Beugungsmuster (siehe Abb. 3.2, rechts) für einen festen Einfallswinkel eines fixierten Einkristalls zu erhalten. Es werden nur die Interferenzpunkte dargestellt, für die die Bragg-Bedingungen erfüllt sind. Wird der Kristall in dem sogenannten Drehkristallverfahren nun bewegt, ist es möglich verschiedene Netzebenen, die nacheinander in Reflexionsstellung kommen, darzustellen.^[132]

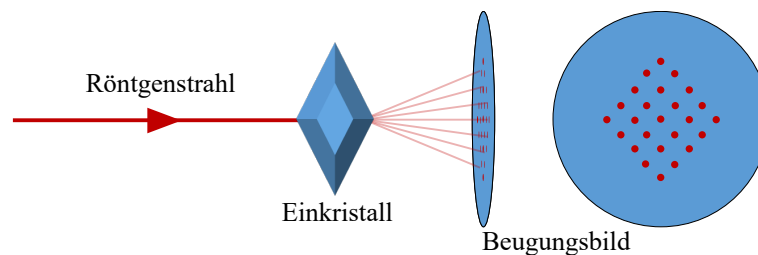


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Beugung eines einfallenden Röntgenstrahls an einem Einkristall und dessen mögliches Beugungsmuster. ^{nach[132]}

Pulverröntgendiffraktometrie

Bei der Pulverröntgendiffraktometrie wird der monochromatische Röntgenstrahl an feinen Kristalliten, die das Pulver bilden, gebeugt. Dabei tritt die Interferenz des

gebeugten Röntgenstrahls an allen Netzebenen auf, für die die Bragg'schen Reflexionsbedingungen erfüllt sind. In einem Pulver sind die Kristallorientierungen und folglich auch die Netzebenen statistisch verteilt. Wird die pulverförmige Probe von dem Röntgenstrahl getroffen, werden Beugungskegel mit halben Öffnungswinkel 2θ im Durchstrahlungsbereich (siehe Abb. 3.3) sowie im Rückstrahlungsbereich erhalten. Werden zu wenig Teilchen vom Röntgenstrahl getroffen, erscheinen nur einzelne Punkte in den Referenzkegeln. Wird die Probe jedoch während der Messung gedreht, werden gleichmäßige Beugungsringe erhalten.^[132]

In unterschiedlichen Verfahren können Einkristalle oder Pulver mittels Röntgenbeugung untersucht werden. Nach ausführlicher Analyse können die erhaltenen Beugungserscheinungen Rückschlüsse auf die atomare Anordnung des Kristalls zulassen, welche für jede Substanz einzigartig ist.

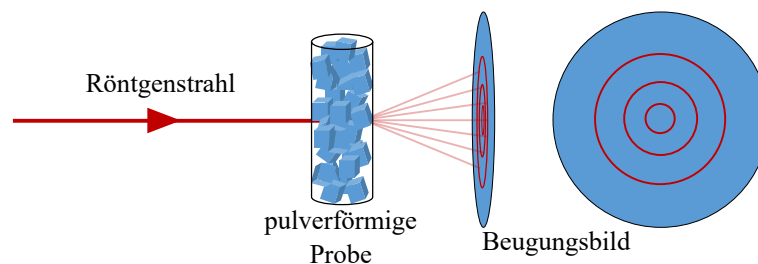


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Beugung eines einfallenden Röntgenstrahls an einem kristallinen Pulver und dessen mögliches Beugungsmuster. ^{nach^[132]}

3.2 Elektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei der Mikroskopie handelt es sich um eine Charakterisierungsmethode, die es ermöglicht, die Oberfläche und Beschaffenheit von biologischen, medizinischen und chemischen Strukturen vergrößert abzubilden. Bei der Lichtmikroskopie werden Lichtstrahlen auf ein Objekt geleitet und die Anordnung verschiedener Linsen ermöglicht es ein vergrößertes Bild des Objekts darzustellen. Das Auflösungslimit wird hierbei

definiert als der Abstand zweier Punkte, der visuell gerade noch getrennt werden kann^[133] und wird mit dem sogenannten Abbe-Limit bestimmt.

$$d = \frac{0.61 \cdot \lambda_D}{n \cdot \sin \alpha} \quad (6)$$

$$\lambda_D = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU_B}} \quad (7)$$

d = Auflösung (m)

λ_D = De-Broglie-Wellenlänge (m)

n = Brechungsindex

$\sin \alpha$ = Aperturwinkel der Linse ($^\circ$)

h = Planck'sches Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ J·s)

m_0 = Elektronenruhemasse ($9.109 \cdot 10^{-31}$ kg)

e = Elementarladung ($1.602 \cdot 10^{-19}$ As)

U_B = Beschleunigungsspannung (V)

Für ein Lichtmikroskop, welches mit sichtbarem Licht (400 - 700 nm Wellenlänge) funktioniert, liegt das Auflösungslimit bei ca. 200 nm. Für die Auflösung von Nanoteilchen, die per Definition eine Dimension unterhalb 100 nm aufweisen, ist diese Art der Mikroskopie also nicht mehr ausreichend. Um das Auflösungslimit zu erhöhen, kann anstatt elektromagnetischer Strahlung ein monochromatischer Elektronenstrahl mit einer Wellenlänge von ca. 4 nm verwendet werden und somit auch Strukturen im Nanometerbereich aufgelöst werden.^[133]

In der Elektronenmikroskopie wird zwischen der Rasterelektronenmikroskopie und der Durchstrahlungselektronenmikroskopie unterschieden. Erstere kann für die Darstellung massiver Präparate genutzt werden. Bei der zweiten Methode, der Durchstrahlungs- bzw. Transmissionselektronenmikroskopie, werden meist dünne Proben durchstrahlt und vergrößert dargestellt.^[134]

Rasterelektronenmikroskopie

Um Festkörperoberflächen hochauflösend darzustellen, ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eine der gebräuchlichsten Methoden.^[134] Der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 3.4 a) schematisch dargestellt. Die aus der Elektronenquelle (1) austretenden Primärelektronen werden durch eine regelbare Gleichspannung beschleunigt, durch elektrische und magnetische Felder als Linsen (3) zu einem Elektronenstrahl gebündelt und auf die Probenoberfläche (7) fokussiert. Die Gleichspannung beträgt bei einem REM bis zu 30 kV.^[135] Damit die Elektronen ungehindert zur Probe geleitet werden und zur Bildgebung beitragen können, befindet sich der optische Bereich im Vakuum, um Stöße mit Gasteilchen auszuschließen. Durch die magnetischen Linsen kann der Strahl auf wenige Nanometer Durchmesser fokussiert werden. Das Abrastern der Probe ist durch die Ablenkspulen (5) möglich. Durch die Wechselwirkungen des fokussierten Primärelektronenstrahls mit der trockenen Probe werden verschiedene Signale von der abgerasterten Probenoberfläche

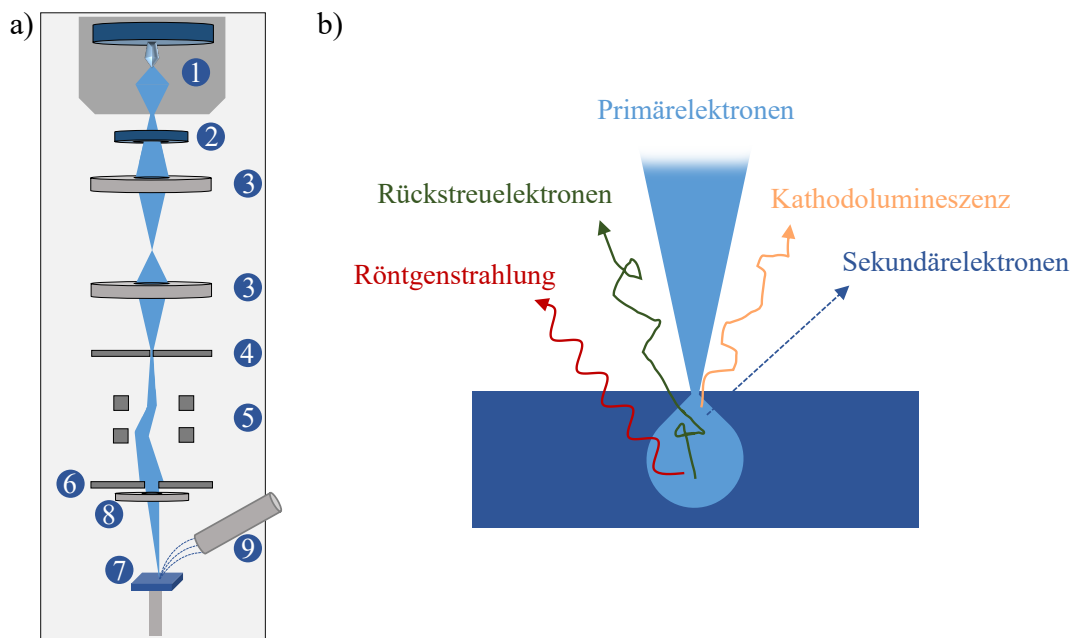


Abbildung 3.4: a) Schematische Darstellung des inneren Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops mit der Nummerierung wesentlicher Komponenten: Elektronenquelle (1), Anode (2), magnetische Linse (3), Blenden (4), Ablenkspulen (5), Apertur (6), Probenhalter mit Probe (7), Rückstreuelektronendetektor (8) und Sekundärelektronendetektor (9).^[134] b) Veranschaulichung der Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Festkörperoberfläche.

emittiert, die durch elastische oder inelastische Streuprozesse hervorgerufen werden. Die Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls mit der Probenoberfläche ist schematisch in Abbildung 3.4 b) dargestellt. Trifft der Primärelektronenstrahl ungehindert auf die Probe, können z. B. Rückstreuelektronen, Kathodolumineszenz, charakteristische Röntgenstrahlung und Sekundärelektronen ausgesandt werden.^[134] Hierbei ist die Eindringtiefe des Primärstrahls unterschiedlich ausgeprägt. Rückstreuelektronen entstehen durch elastische Stöße mit der Probenoberfläche. Bei deren Entstehung beträgt die maximale Eindringtiefe des Primärstrahls einige 100 nm. Die charakteristische Röntgenstrahlung kommt aus dem gesamten Anregungsvolumen, d. h. aus einer maximalen Tiefe von wenigen Mikrometern.^[134]

Für die Bildgebung in der Rasterelektronenmikroskopie sind besonders die Sekundärelektronen relevant. Diese entstehen durch inelastische Atomanregung und sind als die Elektronen definiert, die unter Energieverlusten aus der Probenoberfläche austreten.^[134] Die Auslösetiefe dieser ist relativ gering und beträgt nur wenige Nanometer.^[134] Die Sekundärelektronen können von einem Detektor (9) aufgenommen werden. Nachdem das Signal in einer Photomultiplier-Röhre verstärkt wurde, werden die Informationen in Grauwerte umgewandelt. Die Kontraste entstehen je nach Ausbeute der Sekundärelektronen, welche wiederum durch Aufladung, Potentialunterschiede oder Magnetfelder beeinflusst werden. Je mehr Sekundärelektronen detektiert werden, desto heller erscheint das Bild. Das Signal erfasst alle topographischen Informationen und liefert hochaufgelöste Bilder. Ein besonderer Vorteil eines REMs ist seine große Tiefenschärfe, durch die die Oberfläche dreidimensional dargestellt werden kann.^[134,136]

Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) werden Objekte mit Elektronen durchstrahlt, welche durch die Wechselwirkungen mit der Probe ein Bild erzeugen.

Der Detektor befindet sich im Gegensatz zum Rasterelektronenmikroskop unterhalb der Probe. Außerdem sind die Beschleunigungsspannungen im TEM mit bis zu 300 kV^[135] deutlich höher als beim REM, sodass nach Gleichung (6) ebenfalls das Auflösungslimit erhöht wird. Bei Wechselwirkungen des Primärstrahls mit der Probe kann sich die Amplitude oder die Phase der Elektronen ändern.

Der Amplitudenkontrast entsteht durch elastische und inelastische Streuung des Primärstrahls.^[135] Hierbei wird der Kontrast durch die Beschaffenheit der Probe bestimmt. So erzeugen schwere Elemente einen höheren Kontrast als leichtere, da sie stärker streuen. Sind die Proben aber sehr leicht oder sehr dünn, ist die Streuung eher gering, sodass sich die Amplitude des Elektronenstrahls nur wenig ändert. Dann überwiegt bei der Bildgebung der Phasenkontrast, der durch Interferenz zwischen dem ungestreuten und gestreuten phasenverschobenen Anteil der Elektronen entsteht.^[135] Dieser Effekt wird auch für die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM, engl. *high-resolution transmission electron microscopy*) genutzt.

Wie auch beim REM entsteht bei der Bestrahlung der Probe durch den Primärstrahl z. B. die charakteristische Röntgenstrahlung, die für die energiedispersive Röntgenspektroskopie genutzt werden kann.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX, engl. *energy-dispersive X-Ray spectroscopy*) wird für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe genutzt. Wird bei der Bestrahlung der Probe ein Elektron aus einer inneren Schale eines Atom herausgeschlagen, entsteht ein angeregter Zustand. Die entstandene Lücke wird durch ein energiereicheres Teilchen aus einer höheren Schale unter Aussendung eines Röntgenquants gefüllt. Die charakteristische Röntgenstrahlung ist für jedes Element spezifisch, sodass mit einem geeigneten Detektorsystem die Elementzusammensetzung der Probe bestimmt werden kann.

4 | Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien

Für die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Gase, Lösungsmittel und Feststoffe eingesetzt. Diese wurden ohne zusätzliche Aufreinigung oder Trocknung verwendet. In Tabelle 4.1 ist eine Übersicht der verwendeten Stoffe, deren Summenformel und der jeweiligen Bezugsquelle aufgelistet.

Tabelle 4.1: Auflistung der verwendeten Stoffe und Chemikalien mit Angabe der Summenformel und der jeweiligen Bezugsquelle.

Chemikalie	Summenformel	Bezugsquelle
Aceton	C_3H_6O	VWR, eigene Abfüllung
Argon	Ar	Westfalen
Bis[bis(<i>N,N</i> -diethyldithio-carbamato)-Kupfer(II)]	$C_{20}H_{40}Cu_2N_4S_8$	TCI
Cadmiumnitrat-Tetrahydrat	$Cd(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$	Sigma Aldrich
Ethylacetat	$C_4H_8O_2$	VWR
Isopropanol	C_3H_8O	VWR, eigene Abfüllung
Methanol	CH_3OH	Acros Organics
Natriumorthosilikat	$SiOH_4Na_x \cdot x H_2O$	Merck
Quecksilber	Hg	Merck
Stickstoff	N_2	Westfalen
Toluol	$C_6H_5CH_3$	VWR
Tetrachlorethen	C_2Cl_4	Acros Organics
Tri- <i>n</i> -butylphosphin	$C_{12}H_{27}P$	Sigma Aldrich

4.2 Einkristalle der Vorläuferverbindung

Für die Abscheidung von Cu_{2-x}S wurde Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$) als Elementquelle verwendet. Die Einkomponentenvorläuferverbindung sollte zu Beginn vollständig charakterisiert werden. Um ein Röntgendiffraktogramm von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ für den Vergleich mit den Produkten zu erhalten, wurden Einkristalle des Komplexes gezüchtet. Hierfür wurde eine kritische Lösung des metallorganischen Kupferkomplexes in Ethylacetat hergestellt. Es wurde 1 mg (2.77 mol) $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ in 30 mL Ethylacetat auf 100 °C in einem Kolben erhitzt bis das Pulver vollständig gelöst war. Diese Lösung wurde rasch heiß-filtriert. Anschließend wurde das Filtrat in einem Gefrierschrank bei -20 °C gelagert bis Kristalle entstanden.

4.3 Chemische Gasphasenabscheidung

Für die chemische Gasphasenabscheidung wurde eine in dem Arbeitskreis etablierte Plasmaanlage verwendet, bei der es sich um einen Eigenbau von Dr. Charlotte Ruhmlied handelt.^[33] Eine Fotografie des Aufbaus, in der die einzelnen Komponenten nummeriert sind, ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Trägergase Argon und Stickstoff werden über die Leitungen ① und ② eingeleitet und der Gasfluss über Massflussregler ③ mit zugehöriger Kontrolleinheit ④ eingestellt. Über ein Feinventil ⑤ wird das Gasgemisch in die Reaktionskammer ⑥ geleitet. Die Absaugung der Gase wird über das Ventil ⑦ hinter der Reaktionskammer geregelt. Vor der Pumpe, die sich auf der Rückseite des Aufbaus befindet, ist ein elektronisches Ventil mit digitaler Kontrolleinheit ⑧ geschaltet. Der eingestellte Druck in dem Reaktor wird auf dem Druckanzeiger ⑨ abgelesen. Die Pumpe wird über einen Schalter ⑩ betätigt. Die Kontrollbox ⑪ liefert die Spannungsversorgung für verschiedene Komponenten und schaltet den Interlock. Mithilfe der Trenntransformatoren ⑫

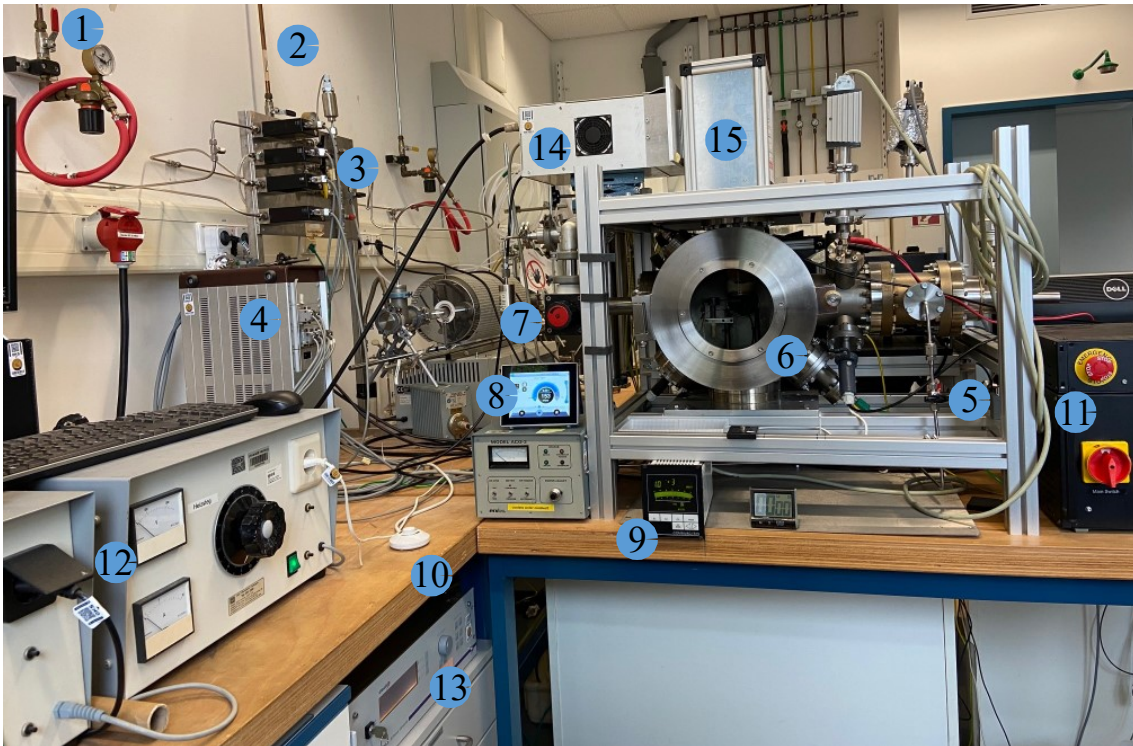


Abbildung 4.1: Fotografie der im Arbeitskreis etablierten Plasmaanlage. Die einzelnen Bauteile sind nummeriert: ①, ② Argon-/Stickstoffzuleitung, ③ Massenflussregler mit zugehöriger Kontrolleinheit ④, ⑤ Einlassventil, ⑥ Reaktor, ⑦ Auslassventil, ⑧ automatisches Druckventil vor der Pumpe mit Kontrolleinheit, ⑨ Druckanzeige, ⑩ Pumpenschalter, ⑪ Kontrollbox mit Interlock, ⑫ Trenntransformatoren, ⑬ 27.12 MHz RF-Generator, ⑭ Matchbox, ⑮ Kasten, in dem sich die RF-Einkopplung, die Wasserkühlung und ein Teil der Anode befindet.

werden die Temperaturen der Heizelemente innerhalb der Kammer eingestellt. Unter dem Tisch befindet sich ein 27.12 MHz RF-Generator ⑬, der mit einem Koaxialkabel mit der zugehörigen Matchbox ⑭ verbunden ist. Das RF-Signal wird in dem Kasten über dem Reaktor ⑮ eingekoppelt. Ebenso befindet sich in diesem Kasten ein Teil der Anode mit zugehöriger Wasserkühlung.

Abbildung 4.2 zeigt eine Fotografie des Innenraums des Reaktors. Von oben hinein ragt die Anode ①, durch die das RF-Signal zugeführt wird. Direkt darunter befindet sich eine höhenverstellbare Heizplatte ②, die gleichzeitig als untere Elektrode dient. Mithilfe dieser Heizplatte kann die Vorläuferverbindung, die in einem Molybdän-Boot ③ auf ihr platziert wird, sublimiert werden. An dem Heizsteg ④ kann das zu bewachsene Substrat ⑤ mithilfe des Temperaturfühlers kopfüber befestigt werden.

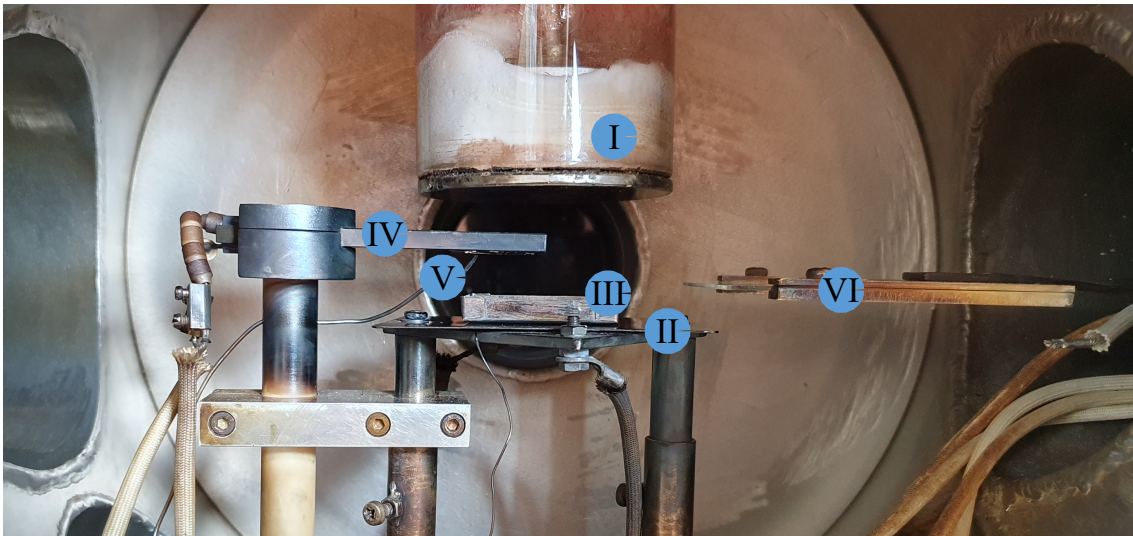


Abbildung 4.2: Fotografie des Innenraums der im Arbeitskreis etablierten Plasmaanlage. Die einzelnen Bauteile sind nummeriert: (I) Anode, (II) Heizplatte, (III) Reservoir der Vorläuferverbindung, (IV) Heizsteg mit Temperaturfühler, (V) Substrat, (VI) mechanisches Glasvisier.

Zum Abfangen der gasförmigen Spezies in Richtung des Substrates kann ein Glasvisier (VI) zwischen das Reservoir der Vorläuferverbindung und das Substrat geschoben werden.

4.3.1 Substratpräparation

Für die Abscheidung von Kupfersulfid-Nanostrukturen wurden qualitativ hochwertige Silizium-Wafer der Firma Addison Engineering, Inc. San Jose, CA, verwendet. Die Wafer besitzen eine 100 nm bzw. 500 nm dicke Siliziumdioxidschicht, die thermisch erzeugt wurde. Das n-dotierte Substrat weist eine Dicke von 625 μm auf und die Oberfläche besitzt eine Kristallorientierung von (100). Zunächst wurden die Si/SiO₂-Wafer in rechteckige Stücke der Größe 1x1.5 cm gebrochen. Anschließend wurden die gebrochenen Substrate in Aceton in einem Ultraschallbad für ca. 5 min behandelt und in einem Stickstoff-Gasstrom getrocknet. Unter anderem wurden Experimente mit ITO-beschichteten Gläsern, Kupferblechen und Metall-beschichteten Si-Wafern durchgeführt. Sollte das Substrat mit einer Metallschicht überzogen werden, wurde

dies mit einem Precision Etching and Coating System (PECS) 682 der Firma Gatan durchgeführt, durch das Materialien wie z. B. Gold, Kupfer, Eisen in dünnen Schichten aufgebracht wurden.

4.3.2 Abscheidung von Kupfersulfid-Superstrukturen

Das vorbereitete Substrat wurde üblicherweise waagrecht und mit der zu bewachsenen Seite nach unten an dem Heizsteg befestigt. Es wurden 230 mg (0.3 mol) $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ in ein Molybdänboot eingewogen, das auf eine Widerstandsheizplatte unterhalb des Substrates gestellt wurde. Anschließend wurde mit einem Gasaustausch in der Reaktionskammer begonnen. Dazu wurde die Anlage konditioniert und mit dem Reaktionsgas, das aus einer Mischung von 92% Argon und 8% Stickstoff besteht, geflutet. Dieser Spülvorgang wurde vier Mal durchgeführt, bevor der für die Synthese erforderliche Druck eingestellt wurde. Nach der Einstellung des Drucks wurde das Plasma mit einer Leistung von 20 W gezündet. Zu Beginn jeder Synthese wurde das Substrat für 2 min mit kontinuierlichem Plasma behandelt, um die Oberfläche von organischen Resten zu befreien.

Anschließend wurden die gewünschte Leistung und der *duty cycle* eingestellt. Es wurde mit dem Heizen des Substrats begonnen. Das Substrat wurde mit einer Heizrate von ca. 65 °C/min aufgeheizt bis die gewünschte Temperatur erreicht wurde. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die Heizplatte und somit auch die Vorläuferverbindung kontrolliert mit einer Heizrate von ca. 35 °C/min auf die Sublimationstemperatur von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ eingestellt. Der Beginn der Abscheidungszeit wurde mit einem optischen Aufbau überwacht. Nach einer bestimmten Abscheidungszeit, in der Regel nach 8 min, wurde das Glasvisier zwischen dem $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ -Reservoir und dem Substrat platziert, um einen weiteren Reaktandenfluss zu verhindern und damit die Abscheidung zu stoppen. Im selben Schritt wurde die Temperatur der Heizplatte heruntergeregelt, sodass kein $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ mehr

sublimierte. Eine typische Temperaturverlaufskurve ist in Abbildung A1 im Anhang gezeigt. Anschließend wurde der Plasmagenerator ausgeschaltet und folgend dann die Temperatur des Heizstegs vermindert. Nachdem das Substrat eine Temperatur von unter 100 °C erreichte, wurde die Reaktionskammer mit Inertgas geflutet bis ein Druck von ca. 3.5 mbar erreicht war und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach vollständiger Belüftung wurde die Probe entnommen. Das bewachsene Substrat wurde in einem Stickstoffschrank gelagert.

4.3.3 Optisches Transmissionsexperiment

Während der (plasmaunterstützten) chemischen Gasphasenabscheidung wurde ein optisches Transmissionsexperiment durchgeführt, um abschätzen zu können, ob in der Gasphase absorbierende und/oder streuende Spezies enthalten sind. Für dieses Experiment wurde ein Weißlichtlaser vor der Reaktionskammer platziert. Dabei wurde die Höhe des Laserstrahls so gewählt, dass er knapp unterhalb des Substrats durchgeht, wie schematisch in Abbildung 4.3 a) dargestellt. Zur Detektion des transmittierten Lichts wurde ein optischer Aufbau genutzt, der sich auf der Rückseite des Reaktors befindet. Eine Fotografie des Aufbaus ist in Abbildung 4.3 b) gezeigt. Das Licht des

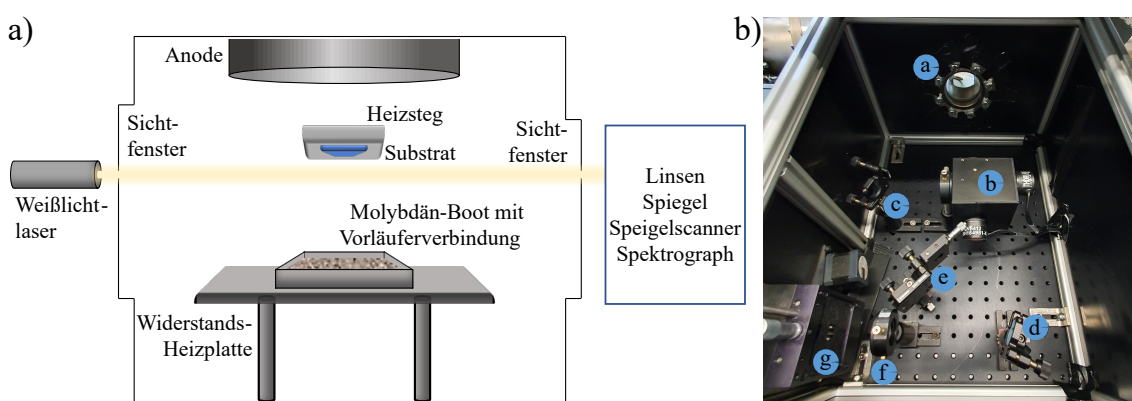


Abbildung 4.3: a) Schematische Darstellung des Reaktors, der mit dem Weißlichtlaser durchstrahlt wird. Der Laser wird vor dem Reaktor platziert und durchstrahlt ihn knapp unterhalb des Substrats. Auf der Rückseite wird das Licht in einem optischen Aufbau detektiert. ^{nach[137]} b) Fotografie des optischen Aufbaus auf der Rückseite der im Arbeitskreis etablierten Plasmaanlage. Die einzelnen Bauteile sind nummeriert: (a) Sichtfenster des Reaktors, (b) Speigelscanner, (c) (d) Spiegel, (e) Spalt, (f) Lochblende, (g) Spalt des Spektrographens.

Plasmas bzw. des Weißlichtlasers SuperK Extreme EXU6 (NKT Photonics) gelangt durch ein optisch transparentes Sichtfenster (a) zu dem optischen Aufbau auf der Rückseite des Reaktors. Mithilfe eines Spiegelscanners (b) kann der Reaktionsraum des Reaktors abgerastert werden, sodass die zu untersuchende Position frei wählbar ist. Anschließend wird das Licht durch verschiedene Spiegel (c)(d), einen Spalt (e) und eine Lochblende (f) in den Spektrographen (g) geleitet. Die Intensität des Laserlichts vor und während der Abscheidung wurde mit einer CCD-Kamera (Andor iDus 420 OE) erfasst, die auf eine Wellenlänge von 1000 nm zentriert war. Die zeitliche Entwicklung der normalisierten Transmissionsintensität des Laserlichts wurde bei einer Wellenlänge von 943 nm über die Prozesszeit untersucht.

4.4 Kationenaustauschreaktion

Für die Kationenaustauschreaktion von Kupfer- zu Cadmiumsulfid wurde das mit Cu_{2-x}S bewachsene Substrat in einen Reaktionskolben mit einer speziell angefertigten Klammer in 20 mL trockenes Methanol gehalten, wie in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

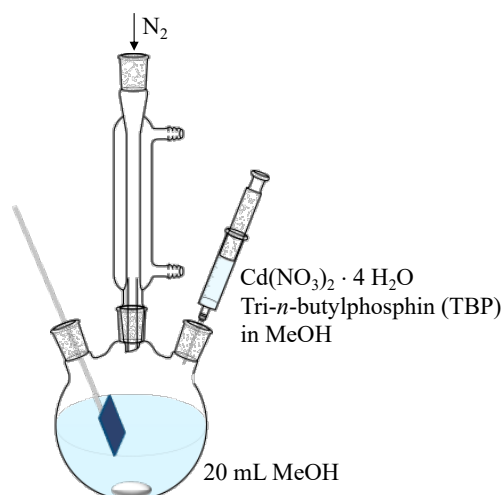


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der Kationenaustauschreaktion. Das mit Kupfersulfid bewachsene Substrat wird mit einer Klammer in den Reaktionskolben gehalten. Ein Teil der Reaktionslösung wurde vorgelegt und vorgeheizt. Anschließend wurden $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und Tri-*n*-butylphosphin jeweils in Methanol gelöst und zügig injiziert.

Die Austauschreaktion wurde unter Luftausschluss durchgeführt, um eine mögliche Oxidation der Probe auszuschließen. Zunächst wurde das Methanol in dem Kolben auf die gewünschte Temperatur vorgeheizt. Währenddessen wurden in der *glovebox* 311.7 mg Cadmiumnitrat-Tetrahydrat (1.01 mmol, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) und 720 μL Tri-*n*-butylphosphin (TBP) jeweils in trockenem Methanol gelöst. Beide Lösungen wurden anschließend gleichzeitig zügig in den Reaktionskolben injiziert. Nach einer bestimmten Reaktionszeit wurde das Substrat entfernt und mehrmals mit Methanol gewaschen.

4.5 Probencharakterisierung

Elektronenmikroskopie

Mittels Elektronenmikroskopie konnte die Morphologie der verschiedenen Proben untersucht werden. Es wurden Bilder mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) *Quanta 3D FEG* der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV aufgenommen. Weitere REM-Aufnahmen wurden von Robert Schön an einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop *LEO 1550* des Herstellers Zeiss erhalten.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden Substrate in Toluol in einem Ultraschallbad behandelt, um einzelne Kupfersulfid-Strukturen abzulösen. Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem *JEOL JEM 1011* mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV erhalten. Diese Messungen wurden von Stefan Werner durchgeführt. Ebenso konnten an diesem Gerät Beugungsbilder aufgenommen werden. Hochaufgelöste TEM-Bilder wurden an einem doppelt-korrigiertem *JEOL JEM 2200FS* Mikroskop von JEOL aufgenommen. Die Aufnahmen an diesem Mikroskop führte Andrea Köppen durch.

Die Spektren der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) wurden an einem Rasterelektronenmikroskop *EVO MA 10* der Firma Zeiss aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug hierbei 22 kV bei einer Abtastzeit von 120 s.

Einkristallröntgendiffraktometrie

Die hergestellten Einkristalle der Vorläuferverbindung $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ wurden mit einem 4-Kreis-Einkristalldiffraktometer *SuperNova* der Firma Rigaku Oxford Diffraction untersucht. Für die Messung von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ wurde Cu- K_α -Strahlung ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) als Röntgenquelle verwendet. Die Messung der Einkristalle wurde von Isabelle Nevoigt aus dem Institut für Anorganische Chemie durchgeführt.

Pulverröntgendiffraktometrie

Alle hergestellten Proben wurden an einem Pulverröntgendiffraktometer *X'Pert Pro MPD* der Firma Philips hinsichtlich ihrer Kristallinität in einem 2θ -Bereich von 5 bis 60 ° untersucht. Bei der Röntgenquelle handelte es sich um Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda=1.5418$ Å). Für die Messung wurden die bewachsenen Substrate auf modifizierten Halterungen befestigt. Die XRD-Daten wurden mithilfe des Programms *X'Pert Pro* nach Sonneveld & Visser untergrundkorrigiert (20 Unterteilungen, Krümmungsfaktor 5). Die Messungen wurden von Almut Barck, Nina Schober und Charis Schlundt durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Messungen wurden am *STA 449 F3 Jupiter* der Firma Netzsch durchgeführt. Es wurden 16.24 mg der Vorläuferverbindung eingewogen und mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 400 °C in einer Argonatmosphäre unter Normaldruck erhitzt. Vor dieser Messung wurde eine Auftriebsmessung des leeren Keramiktiegels bei gleicher Heizrate durchgeführt. Simultan wurden flüchtige Komponenten der Vorläuferverbindung mit einem *QMS403C Aëlos* Quadrupol Massenspektrometer von Netzsch detektiert. Ebenso wurde die thermische Stabilität des Cu $_{2-x}$ S mit dieser Methode untersucht. In diesem Fall wurden bewachsene Substratstücke eingewogen und ihr thermisches Verhalten mittels TGA untersucht. Die Messungen wurden von Uta Sazama aus dem Institut für Anorganische Chemie durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Für Absorptionsspektren von Cu $_{2-x}$ S wurden die Substrate zuvor in einem Ultraschallbad behandelt. Hierbei wurden Teile der Nanowände in Tetrachlorethen abgelöst.

3 mL dieser Suspension wurden in eine Quarzglasküvette überführt. Die Absorption wurde an einem Spektrometer *Cary 5000* der Firma Varian aufgenommen. Zuvor musste die Basislinie von dem Lösungsmittel aufgenommen werden, welche dann automatisch von den weiteren Spektren subtrahiert wurde.

Photolumineszenz-Spektroskopie

Die Photolumineszenz von Cu_{2-x}S wurde an einem Lebensdauer-Spektrometer *FT300* der Firma Picoquant GmbH aufgenommen. Für die Anregung wurde ein SuperK Fianium FIU15 Superkontinuums laser von NKT Photonics SA verwendet. Dieser wurde mithilfe eines abstimmbaren LLTF Filters auf eine Anregungswellenlänge von 880 nm eingestellt. Der Spektrograph hatte eine Brennweite von 30 cm und war mit einem 600 Linien/mm-Gitter mit einer Blazewellenlänge von 1250 nm ausgestattet. Als Detektor wurde ein *ID 230* Infrarot-Einzelphotonenzähler der Firma ID Quantique SA verwendet. Die multimodale Eingangsfaser wurde an der Ausgangsöffnung des Spektrometers angebracht.

DFT-Berechnungen der Bindungsenergien

Die Bindungsenergien des Kupferkomplexes wurden mittels dichtefunktionaltheoretischer Berechnungen (DFT) von Marcel Dohrmann ermittelt. Für die Berechnung wurde das Programm Gaussian 09W^[138] mit einem Becke 3-Parameter Hybrid-Dichtefunktional „B3LYP“^[139–142] verwendet. Es wurde der Alchrich’s triple-zeta Basissatz „def2-TZVP“^[143,144] genutzt. Das energetische Kriterium für eine Geometrieoptimierung des Kupferkomplexes wurde standardmäßig auf 10^{-6} Hartree gesetzt.

Elektrische Transportmessungen

Die elektrische Charakterisierung der Proben wurde mittels Transportmessungen durchgeführt. Zur Messung von Strom-Spannungskennlinien wurden auf den Proben Quecksilber-Tropfen im Abstand von 5 mm platziert und mit Edelstahlkanülen kontaktiert. Bei Umgebungsbedingungen wurde die Spannung mit einer Rate von $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von -5 V bis $+5 \text{ V}$ variiert und der resultierende Strom gemessen. Die Messungen erfolgten mit dem *Semiconductor Characterization System 4200-SCS* der Firma Keithley.

5 | Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Vorläuferverbindung

Die Wahl der passenden Vorläuferverbindung für die Abscheidung von Kupfersulfid aus der Gasphase ist essentiell. Für eine CVD ist es von Vorteil einen Einkomponenten-vorläufer zu verwenden, der mithilfe erhöhter Temperaturen der Substratoberfläche zersetzt wird und die für den Halbleiterkristall erforderlichen Elemente liefert. Der einzigartige Aufbau des Plasmareaktors ermöglicht es, feste Vorläuferverbindungen zu verwenden, die direkt in der Kammer verdampft werden. Im Gegensatz zu gasförmigen Vorläufern bieten Feststoffe den Vorteil, dass das stöchiometrische Verhältnis der erforderlichen Elemente bekannt und kontrollierbar ist. Außerdem sind bekannte Synthesegase, wie z. B. H_2S ^[145,146], meist mit einer hohen Toxizität verbunden.^[147,148] Aus vorherigen Arbeiten ist bereits bekannt, dass festphasige metallorganische Komplexe, wie z. B. Bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Zinn(II), zur Abscheidung von SnS-Nanostrukturen erfolgreich als Vorläuferverbindung Anwendung fanden.^[32,33] Analog dazu wurde für die CVD von Kupfersulfid der metallorganische Komplex Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$) als Vorläuferverbindung verwendet.^[33]

Um die Bindungsstärke und das mögliche Zersetzungsverhalten des Kupferkomplexes abzuschätzen, wurde eine Einkristallbeugung durchgeführt. In Abbildung 5.1 a) ist eine lichtmikroskopische Aufnahme gewachsener Einkristalle gezeigt. Die ermittelte Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ ist in Abbildung 5.1 b) und das zugehörige Röntgendiffraktogramm in Abbildung 5.1 c) dargestellt. $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Einheitszelle beinhaltet zwei Moleküle des

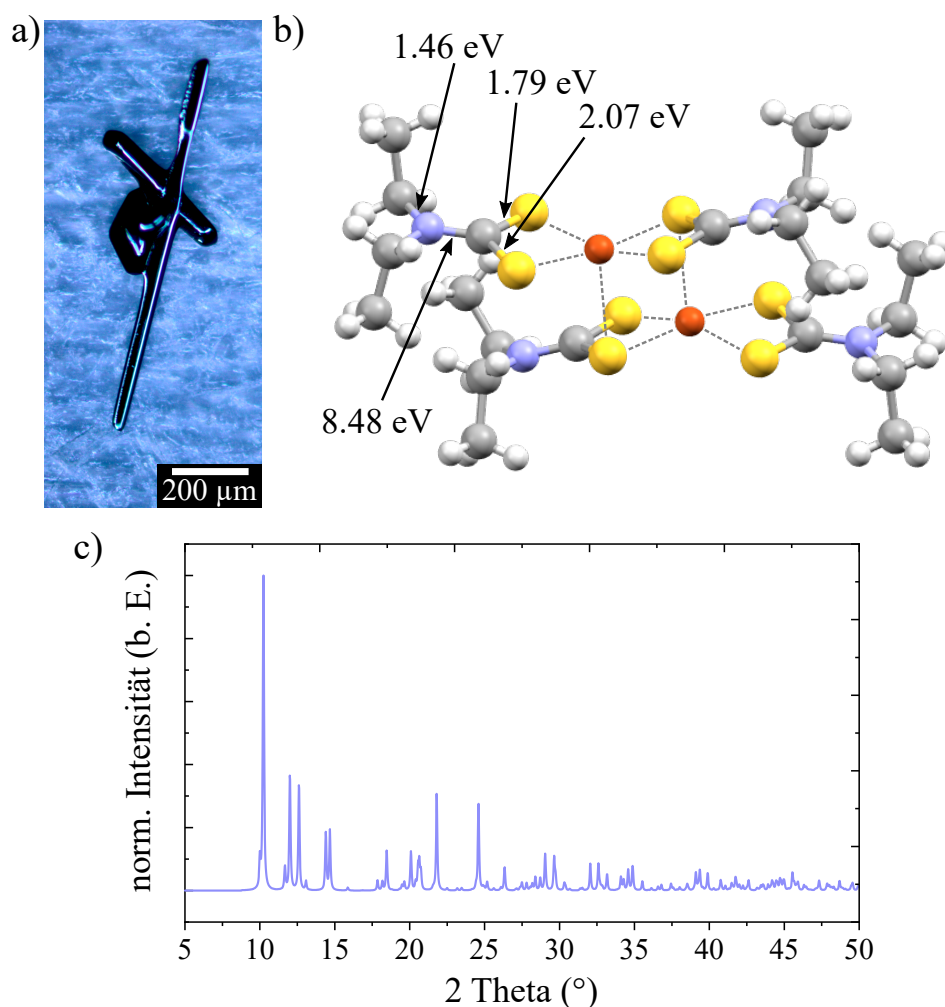


Abbildung 5.1: a) Lichtmikroskopische Aufnahme mehrerer erhaltener Einkristalle der Einkomponentenvorläuferverbindung Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$). b) Kristallstruktur der bimolekularen Einheit der Vorläuferverbindung (monoklin, $P2_1/c$), Cu (orange), S (gelb), N (violett), C (grau), H (weiß). Ausgewählte errechnete Bindungsenergien wurden in der molekularen Struktur markiert. c) Röntgendiffraktogramm eines $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ -Einkristalls.

kupferorganischen Komplexes und weist die Maße von $a = 9.64 \text{ \AA}$, $b = 10.53 \text{ \AA}$ und $c = 15.49 \text{ \AA}$ bei Winkeln von $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ auf. Im XRD sind besonders die Reflexe bei 10.25 (011), 11.06 (101), 21.85 (21-2) und 24.57° (21-3) ausgeprägt.

Wird ein einzelnes Molekül der Vorläuferverbindung betrachtet, wird deutlich, dass dieses aus zwei $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]$ -Einheiten besteht. Die Kupferionen sind hierbei jeweils von fünf Schwefelionen in einer verzerrten quadratisch-pyramidalen Umgebung stabilisiert. Die koordinativen Bindungen zwischen den monomeren Einheiten betragen eine

Länge von 2.77 Å. Innerhalb eines Monomers weisen die koordinativen Bindungen zwischen Kupfer und Schwefel eine Länge von 2.31 Å auf. Insgesamt sind alle koordinativen Cu-S-Bindungen länger als die kovalenten Bindungen innerhalb der Liganden, die kleiner als 1.72 Å sind. Das führt zu der Annahme, dass die Cu-S-Bindungen als erstes brechen könnten und somit Kupfer freigesetzt wird.

Um einen genaueren Eindruck über die Stabilität des Komplexes zu erlangen und eine Vorhersage treffen zu können, ob neben Kupfer auch Schwefel freigesetzt wird, wurden die Bindungsenergien der Liganden mittels DFT-Berechnungen bestimmt. Die Rechnungen wurden von Marcel Dohrmann durchgeführt. Zunächst wurde eine geometrische Optimierung des Kupferkomplexes vorgenommen und die Gesamtenergie des Systems berechnet. Die optimierte Geometrie wurde als Grundlage für die folgenden Berechnungen verwendet, bei denen durch Aufbrechen der jeweiligen Bindungen, gefolgt von Geometrieoptimierungen der einzelnen Fragmente, die Bindungsenergien bestimmt wurden.

Die relevantesten Bindungen bezogen auf die Freisetzung von Kupfer und Schwefel sind in Abbildung 5.1 b) hervorgehoben. Die Bindung mit der niedrigsten Energie befindet sich zwischen den Ethyl-Liganden und dem Stickstoff (1.46 eV). Die Bindungsenergien zwischen den Schwefel- und Kohlenstoffatomen betragen 1.79 eV und 2.07 eV. Zwischen dem Stickstoffatom und der CS₂-Einheit innerhalb des Liganden befindet sich eine relativ stabile Bindung mit einer Stärke von 8.48 eV. Je niedriger die Energie einer Bindung ist, desto eher bricht sie bei einem ausreichend hohen Energieeintrag. So geht aus diesen Berechnungen hervor, dass der Vorläufer in Kupfer- und Schwefelionen sowie organische Fragmente wie Ethyl und Cyanid zerfällt. Somit sollte die Vorläuferverbindung eine geeignete Kupfer- und Schwefelquelle für die Herstellung von Kupfersulfid sein.

Um das thermische Verhalten der Vorläuferverbindung zu untersuchen, wurde eine Thermogravimetrische Analyse (TGA) unter Argonatmosphäre und Normaldruck

durchgeführt. Bei dieser Methode wird der Massenverlust während eines Heizprozesses detektiert. Gleichzeitig wurde eine Differenz-Thermoanalyse (DTA) durchgeführt, die zur Ermittlung von Phasenübergängen angewandt wird. Die Daten sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Kurven verlaufen bis zu einer Temperatur von 100 °C konstant. Bei der TG-Kurve (schwarz) ist bei 100 °C eine Abnahme sichtbar, die auf die Verflüchtigung von Wasser hindeutet, das die Probe wahrscheinlich absorbiert hat. Bei einer Temperatur von 199 °C weist die DTA-Kurve (blau) ein lokales Maximum auf, welches auf eine exotherme Reaktion hindeutet. Es wird angenommen, dass die exotherme Reaktion auf das Schmelzen des Kupferkomplexes durch z. B. die Trennung der monomeren Einheiten zurückzuführen ist. Der Schmelzvorgang um 200 °C ist auch während des Experiments mit bloßem Auge zu erkennen. Die TG-Kurve (schwarz) weist ab einer Temperatur von 233 °C einen rapiden Massenverlust des Komplexes auf. Ab 310 °C ist der Verlauf der Kurve nahezu konstant und eine Restmasse von ca. 27% bleibt zurück. Die DTG-Kurve (rot), die die erste Ableitung der TG-Kurve repräsentiert, weist ein lokales Minimum bei 287 °C auf, welches auf eine hohe Flüchtigkeit des Komplexes hindeutet. Allerdings fällt bis zur Verdampfung des Vorläufers die DTA-Kurve ab, was auf eine endotherme Reaktion zurückzuführen ist und auf eine Zersetzung des Komplexes hindeutet. Im Temperaturbereich

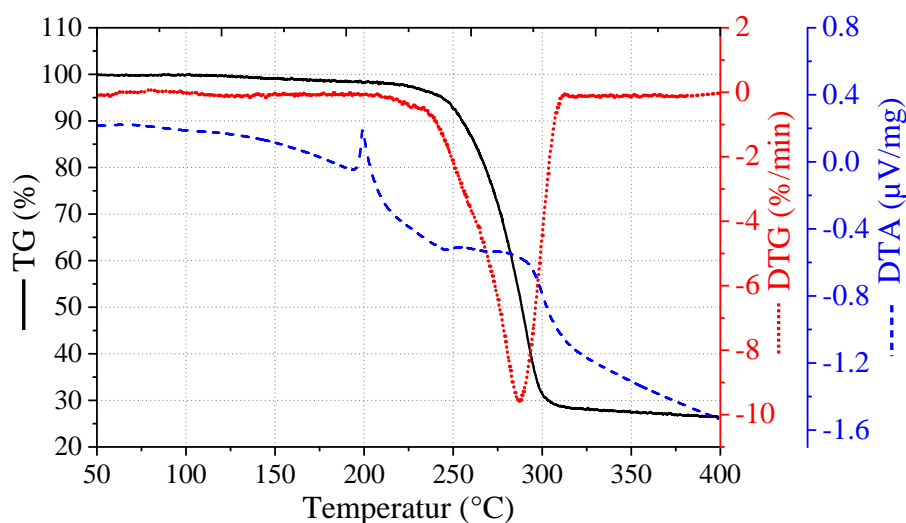


Abbildung 5.2: Thermogravigramm (TG, schwarze Kurve) mit erster Ableitung (DTG, rote Kurve) sowie Thermoanalyse-Kurve (DTA, blaue Kurve) von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$.

zwischen 250 °C und 300 °C ist ein Plateau der DTA-Kurve sichtbar, was auf die Verflüchtigung der Zerfallsprodukte hindeutet. Mithilfe eines Massenspektrometers wurden die flüchtigen Spezies qualitativ detektiert. Ab einer Temperatur von 250 °C sind mehrere Signale sichtbar, welche als Methyl ($m/z = 15$), Ethyl ($m/z = 29$), Cyanid ($m/z = 26$) und Thiocyanat ($m/z = 59$) identifiziert werden können. Diese Fragmente stimmen gleichzeitig mit der Vorhersage aus den DFT-Berechnungen überein. Es ist möglich, dass ein Teil des Vorläuferpulvers zersetzt wird zu nicht-flüchtigen Bestandteilen, die zu dem Rest von 28% führen. Bei der verbleibenden Substanz handelt es sich voraussichtlich um das anorganische Zersetzungsprodukt Cu_2S .^[149,150]

Dadurch, dass die TGA-Messungen unter Normaldruck gemessen wurden, sind die Daten nicht komplett vergleichbar mit den Niederdruck-Reaktionsbedingungen der CVD. Wie in der Literatur berichtet, weicht das Verdampfungsverhalten des Kupferthiocarbamat-Komplexes unter Vakuum (1 mbar) ab.^[150] Die DTA-Messung im Vakuum weist ebenfalls einen Peak bei 196 °C auf, das auf einen Schmelzvorgang des Komplexes zurückgeführt wird. Allerdings folgt die vollständige Sublimation von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]$ zwischen 190 °C und 260 °C ohne Rückstände zu hinterlassen.^[150]

Die ermittelten Bindungseigenschaften und das thermische Verhalten von des kupferorganischen Komplexes lassen vermuten, dass $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ als Vorläuferverbindung für die Abscheidung von Cu_{2-x}S geeignet ist. Der Kupferkomplex geht unzersetzt in die Gasphase über und kann durch einen ausreichend hohen Energieeintrag Kupfer und Schwefel freigegeben.

5.2 Abscheidung zweidimensionaler Kupfersulfid-Strukturen

Für die chemische Gasphasenabscheidung von Kupfersulfid-Nanostrukturen sollte die zuvor umfänglich analysierte Vorläuferverbindung Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$) direkt innerhalb des Reaktors verdampft werden.

Dazu wurde das Pulver in einem Molybdänboot auf der Heizplatte platziert. Senkrecht darüber wurde das Substrat mit einem Temperaturfühler an dem Heizsteg befestigt. Für die Sublimation der Vorläuferverbindung wurde eine Temperatur von 200 °C gewählt, da durch die TGA-Messung und aus der Literatur bekannt ist, dass monomeres $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]$ bei dieser Temperatur gasförmig vorliegt. Die Substratbeschaffenheit ist in der Hinsicht relevant, dass Adsorption, Diffusion und Desorption unter anderem von der Rauigkeit der Oberfläche abhängen.^[151] Für die folgenden Versuche wurden glatte Silizium-Substrate einer (100)-Kristallorientierung verwendet, die mit 100 nm Siliziumdioxid beschichtet waren.

Neben der Wahl einer geeigneten Vorläuferverbindung und der Substratbeschaffenheit ist eine chemische Gasphasenabscheidung abhängig von mehreren Faktoren, wie z. B. Verdampfungstemperatur, Substrattemperatur, Kammerdruck und Gasfluss in der Kammer.^[74,152]

5.2.1 Einfluss der Substrattemperatur bei einer CVD

Die Substrattemperatur ist von besonderer Bedeutung hinsichtlich des Schichtwachstums, denn sie beeinflusst Prozesse, wie den Massentransport der gasförmigen Vorläuferverbindung zum Substrat, die Fragmentierung sowie die Adsorption der Fragmente.^[74,75] Außerdem wird mit steigender Temperatur die Diffusion der Adsorbate auf der Substratoberfläche erhöht, sodass diese aufeinandertreffen und nukleieren.^[76] Zusätzlich wird die Desorption nichtreagierter Fragmente beeinflusst.^[75] Um den Einfluss der Substrattemperatur auf die Abscheidung von Kupfersulfid mittels CVD zu untersuchen, wurde eine Parametervariation der Temperatur durchgeführt. Für die jeweiligen Synthesen wurde der Kammerdruck auf 2 mbar eingestellt bei einem konstanten Gasfluss von Ar und N₂ (3:1) als Trägergase. Die Vorläuferverbindung wurde bei einer Temperatur von 200 °C in die Gasphase überführt, während Abscheidungen für jeweils 8 Minuten mit Substrattemperaturen von 300 °C, 325 °C,

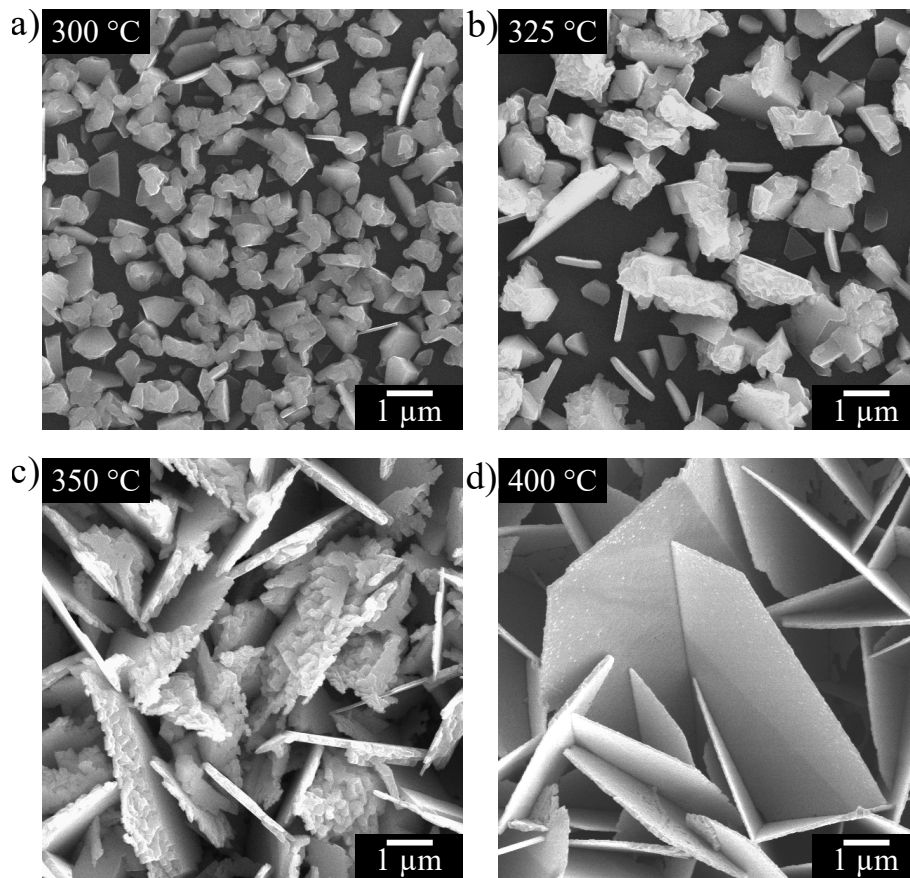


Abbildung 5.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben zur Untersuchung der Wirkung der Substrattemperatur auf die Abscheidung. Für die CVD: Si/SiO₂-Wafer mit Kristallorientierung (100), Verdampfungstemperatur bis 200 °C, Argon/Stickstoff-Gasgemisch (3:1), 2 mbar Reaktordruck, 8 min Prozesszeit, Substrattemperatur a) 300 °C, b) 325 °C c) 350 °C, d) 400 °C.

350 °C und 400 °C durchgeführt wurden. In Abbildung 5.3 sind repräsentative REM-Bilder dargestellt. Eine Abscheidung von Kupfersulfid bei Substrattemperaturen unter 300 °C konnte nicht beobachtet werden. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C konnten kleine ungeordnete Partikel abgeschieden werden, wie in Abbildung 5.3 a) gezeigt. An einigen Stellen sind vertikal ausgerichtete Strukturen sichtbar. Morphologisch ähnliche Strukturen werden bei einer Abscheidung mit einer Substrattemperatur von 325 °C erhalten (Abb. 5.3 b)). Allerdings sind die Partikelanhäufungen und stehenden Wände ausgedehnter. Wird die Substrattemperatur für die Abscheidung auf 350 °C erhöht, sind überwiegend vertikal ausgerichtete Strukturen zu erkennen (Abb. 5.3 c)). Die Basis dieser Struktur sind senkrecht gewachsene zweidimensionale Nanoblätter, sogenannte Nanowände. Allerdings wachsen an den

Basalflächen beliebig verteilt weitere Lagen schichtartig an, sodass die Strukturen teilweise sehr dick und unförmig erscheinen. Bei einer Substrattemperatur von 400 °C werden gleichmäßig glatte Nanowände erhalten, wie in Abbildung 5.3 d) dargestellt. Für eine Abscheidung von Kupfersulfid auf einem Substrat ist mindestens eine Temperatur von 300 °C nötig. Es wird davon ausgegangen, dass diese Temperatur nötig ist, um die Vorläuferverbindung zu fragmentieren und Kupfer sowie Schwefel freizusetzen. Hierbei muss die Konzentration von Kupfer und Schwefel ausreichend hoch sein, damit Nukleation und Wachstum auf der Oberfläche stattfinden können. Um ausschließlich vertikal ausgerichtete Nanowände auf dem Substrat zu erhalten, wird eine Substrattemperatur von 400 °C benötigt. Durch die höhere Temperatur wird die Diffusion auf der Substratoberfläche erhöht,^[74] sodass vermehrt diffundierende monomere Bausteine auf Stufenkanten aufwachsen und ein Inselwachstum nach Volmer-Weber stattfindet.

Eine vergrößerte Ansicht des bei 400 °C hergestellten dunklen, samtigen Films zeigt, dass die Nanowände lagenweise (engl. *layer-by-layer*) wachsen, wie in einem repräsentativen REM-Bild in Abbildung 5.4 a) gezeigt. Das bedeutet, dass auf die schon vorhandene Basalfläche nach und nach weitere Schichten aufwachsen, um die Oberflächenenergie zu minimieren.^[153] Nach 8-minütiger Abscheidungsdauer er-

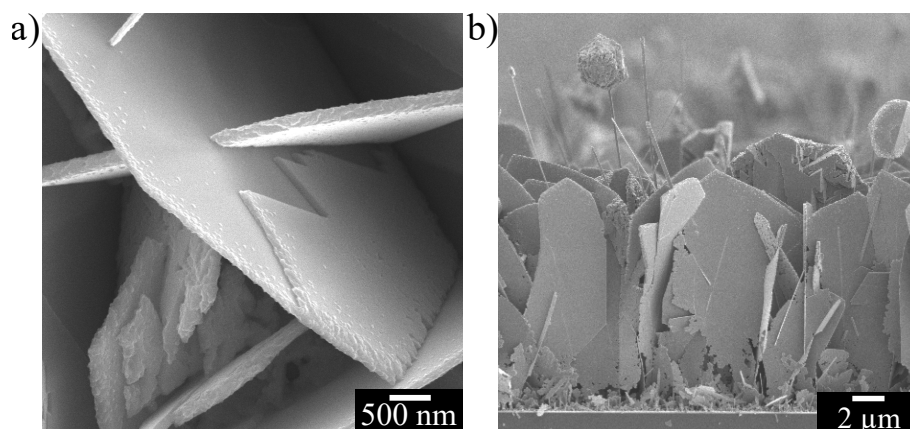


Abbildung 5.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer repräsentativen Probe, die mittels CVD bei 400 °C Substrattemperatur abgeschieden wurde. Ansicht von a) oben und b) der Seite.

reichen die Nanowände eine Dicke von ca. 77.2 nm. Aus Seitenansichten, wie in Abbildung 5.4 b) dargestellt, wurde eine durchschnittliche Höhe von 15.18 μm ermittelt. In relativ kurzer Zeit wird ein hoher Anteil der Vorläuferverbindung mittels CVD umgesetzt, sodass ca. 1.9 μm der Nanowand pro Minute in die Höhe wachsen und massive zweidimensionale Strukturen erhalten werden. Des Weiteren offenbart die repräsentative Seitenansicht in Abbildung 5.4 b), dass neben den zweidimensionalen Nanowänden ebenfalls eindimensionale Nanodrähte und Partikel abgeschieden werden.

Um zu ermitteln, welche Kupfersulfidphase mittels CVD (400 °C) abgeschieden wurde, sollte die Kristallstruktur durch Pulverröntgendiffraktometrie aufgeklärt werden. Abbildung 5.5 zeigt das untergrundkorrigierte XRD mit Referenzen, die nach dem Vergleich mit den Referenzkarten verschiedenster Cu_{2-x}S -Phasen als passend ausgewählt wurden. Die scharfen Reflexe des Pulverröntgendiffraktogramms bestätigen die hohe Kristallinität der Probe. Die Reflexpositionen lassen sich den Referenzmustern von tetragonalem $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ und hexagonalem CuS zuordnen. Des Weiteren sind

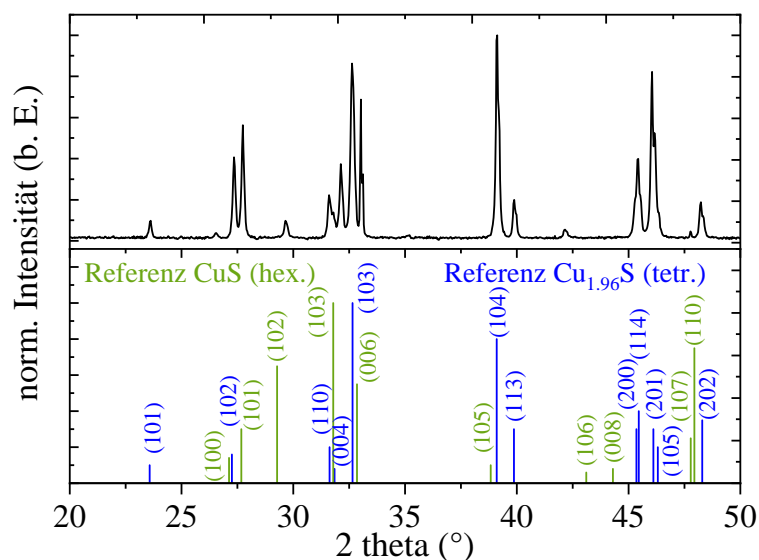


Abbildung 5.5: Untergrundkorrigiertes Pulverröntgendiffraktogramm der CVD-Probe abgeschieden bei einer Substrattemperatur von 400 °C. Als Referenzen sind die Reflexe des tetragonalen $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (PDF-Nr. 00-029-0578)^[110] und des hexagonalen CuS (PDF-Nr. 00-006-0464)^[154] abgebildet.

im Bereich bis zu Winkeln von 25° keine ausgeprägten Reflexe zu erkennen, die der unzersetzten Vorläuferverbindung zuzuordnen wären. Um auch eine Kondensation von amorphem $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ auszuschließen, wurde eine Elementanalyse der Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt (Abb. A2 im Anhang). Es sind neben Kupfer und Schwefel des Kupfersulfids sowie Silizium und Sauerstoff, welche dem Wafer zugeordnet werden können, keine Spuren von Stickstoff oder Kohlenstoff nachweisbar. Das bedeutet, dass unzersetzte Moleküle der Vorläuferverbindung bzw. organische Fragmente im Prozess nicht die Substratoberfläche erreichen oder desorbiert werden und reines Kupfersulfid auf dem Wafer abgeschieden wird. Aufgrund des mittels EDX bestimmten Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnisses von 1.99:1.00 und der höheren Intensitäten der $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ -Reflexe im Vergleich zu den CuS -Reflexen lässt sich vermuten, dass die Probe hauptsächlich aus tetragonalem $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ besteht.

Generell ist es möglich, durch eine chemische Gasphasenabscheidung zweidimensionale Kupfersulfid-Nanostrukturen auf einem Substrat zu wachsen, jedoch sind die Proben mit einer Dicke von 77.2 nm relativ massiv. Zudem wachsen nicht nur selektiv zweidimensionale Nanowände, sondern auch verschieden dimensionierte Strukturen. Eine weitere Möglichkeit, Nanowände auf einem Substrat abzuscheiden ist eine plasmaunterstützte CVD. Hierbei wird durch das Plasma die Fragmentierung des Vorläufers innerhalb der Gasphase ermöglicht und somit die Konzentration des fragmentierten Vorläufers beeinflusst. Bei einer Übersättigung der Gasphase ist es möglich, dass neben ionischen Spezies Cluster und Partikel gebildet werden. Gleichzeitig könnte der ionische Anteil, der für das lagenweise Wachstum bei der CVD verantwortlich ist, minimiert werden, sodass dünnere Nanowände entstehen.

5.2.2 PECVD zweidimensionaler Kupfersulfid-Superstrukturen

Während bei der CVD die Fragmentierung der Vorläuferverbindung erst auf der geheizten Substratoberfläche bzw. kurz davor stattfindet, ermöglicht der Einfluss des Plasmas bereits die Fragmentierung von $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ in der Gasphase. Je nach Parametern, ist es möglich, die Konzentration reaktiver Fragmente in einer PECVD zu kontrollieren.

Um den Einfluss des Plasmas gegenüber der Temperatur abschätzen zu können, wurden zunächst wie bei der CVD Versuche mit unterschiedlichen Substrattemperaturen durchgeführt. Die restlichen Parameter wurden gleich eingestellt. Das Plasma wurde mit einer angelegten Frequenz von 27.12 MHz bei einer Leistung von 20 W gezündet. Zunächst wurden für die Aktivierung des Vorläufers dosierte Plasmapulse mit einem *duty cycle* von 50% (1 s An-Zeit zu 1 s Aus-Zeit) verwendet. Die Substrattemperatur wurde zwischen 250 °C und 400 °C variiert. Repräsentative REM-Aufnahmen der Probenreihe sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Bei einer Substrattemperatur von 250 °C wird erstmals ein abgeschiedener Film auf dem Substrat beobachtet. Wie in Abbildung 5.6 a) zu sehen ist, besteht diese Schicht aus kleinen ungeordneten Partikeln. Verglichen mit der Abscheidung ohne Plasma sind die Teilchen, die bei einer ca. 50 °C geringeren Substrattemperatur erhalten werden, deutlich dichter angeordnet. Vermutlich führt der Energieeintrag der Plasmapulse zu vermehrter Fragmentierung der Vorläuferverbindung und einer erhöhten Konzentration reaktiver Spezies, sodass mehr Nukleation und Wachstum auch bei niedrigerer Temperatur stattfinden kann. Ähnlich zur CVD werden die abgeschiedenen Strukturen mit steigenden Substrattemperaturen zunehmend zweidimensionaler, das wiederum an der erhöhten Diffusion liegt. Bei einer Temperatur von 325 °C weisen die Strukturen bereits eine zweidimensionale Basisstruktur auf dem Substrat auf, aber sind eher sandwichartig angeordnet (Abb. 5.6 b)). Eine weitere Temperaturerhöhung auf 400 °C führt zu einem Wachstum von dünnen, ausgedehnten Nanowänden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 450 °C werden zwar Nanowände erhalten, jedoch wirken diese porös, was auf eine zu hohe Desorption hindeutet.

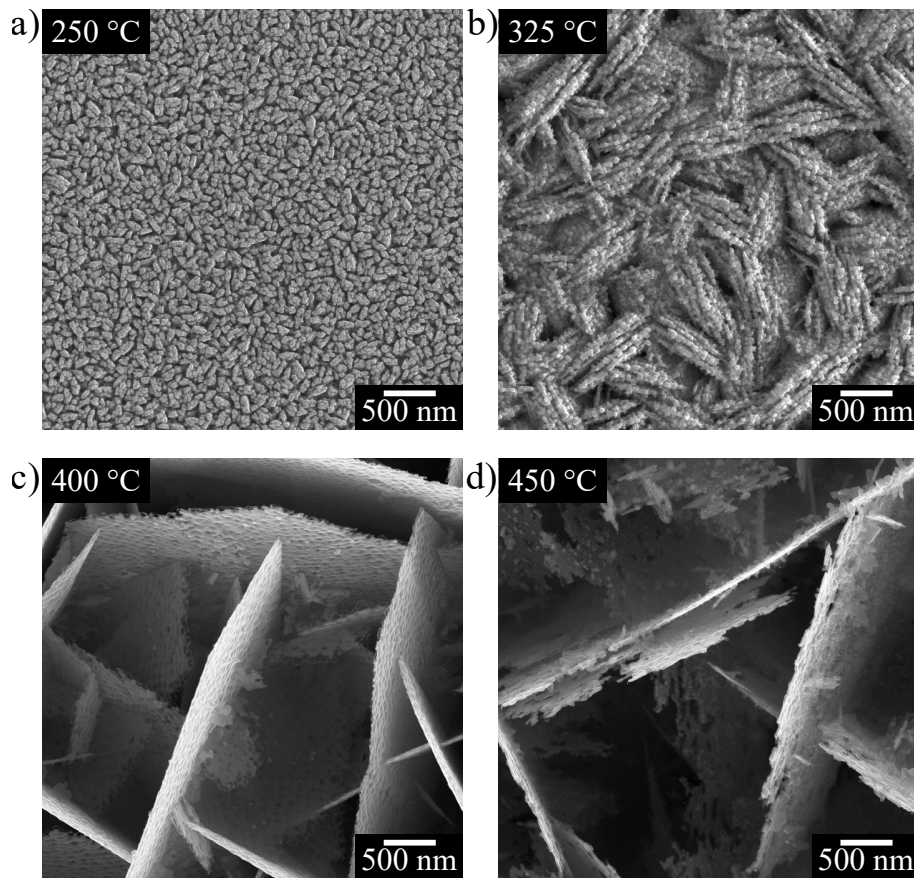


Abbildung 5.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben zur Untersuchung der Wirkung der Substrattemperatur auf die Abscheidung. Für die PECVD: Si/SiO₂-Wafer mit Kristallorientierung (100), Verdampfungstemperatur bis 200 °C, Argon/Stickstoff-Gasgemisch (3:1), 2 mbar Reaktordruck, 27.12 MHz Plasma, 20 W Plasmaleistung, 50% *duty cycle*, 8 min Prozesszeit, Substrattemperatur a) 250 °C, b) 325 °C, c) 400 °C, d) 450 °C.

Ähnlich zur CVD-Probe werden bei einer Substrattemperatur von 400 °C die morphologisch homogensten Nanowände erhalten. Die mittels PECVD abgeschiedenen Strukturen sind mit einer Dicke von 28.4 nm und einer Höhe von 14.86 μm deutlich dünner und feiner (Faktor 2.75). Das führt zu der Annahme, dass der Materialumsatz im Vergleich zur CVD geringer ist und das Wachstum kontrollierter sowie selektiver verläuft.

Durch den Plasmaeintrag ist die Konzentration von reaktiven Spezies höher, da die Vorläuferverbindung nicht nur durch die thermische Energie des geheizten Substrates fragmentiert wird, sondern auch in der Gasphase durch Kollisionen mit freien Elektronen. Das wird deutlich, da bei geringeren Substrattemperaturen bereits eine

Abscheidung eines Films beobachtet wird. Trotz der erhöhten Konzentration reaktiver Fragmente sind die resultierenden Nanowände, abgeschieden bei 400 °C, aber um ca. 60% dünner als mittels CVD abgeschiedenen Nanowände. Das deutet darauf hin, dass das zweidimensionale Wachstum kontrollierter abläuft. Möglicherweise wird ein lagenweises Wachstum auf den großen Basalflächen durch Aufladungseffekte unterdrückt und das Wachstum an den Kanten begünstigt.

Um ein lagenweises Wachstum ausschließen zu können, wurden REM-Bilder mit höheren Vergrößerungen aufgenommen. Repräsentative REM-Aufnahmen des bei 400 °C abgeschiedenen PECVD-Produktes sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Auf den REM-Aufnahmen des abgeschiedenen Produktes (Abb. 5.7) ist kein lagenweises Wachstum sichtbar. Vielmehr wird aus den vergrößerten Darstellungen eine Feinstruktur deutlich. Die Nanowände sind nicht einkristallin gewachsen, sondern aus aneinander angelagerten kleinen zweidimensionalen Nanokristallen, sogenannten Nanoplättchen, aufgebaut. Eine solch assemblierte Struktur wird auch als Superstruktur bezeichnet. Besonders aus der Seitenansicht in Abbildung 5.7 b) werden die zweidimensionalen Bausteine und deren gerichtete Anordnung deutlich. Die nanoskaligen Plättchen weisen meist eine gleichförmige Morphologie auf, aber auch einige unförmigere, länglichere Strukturen sind zu beobachten. Die Nanoplättchen

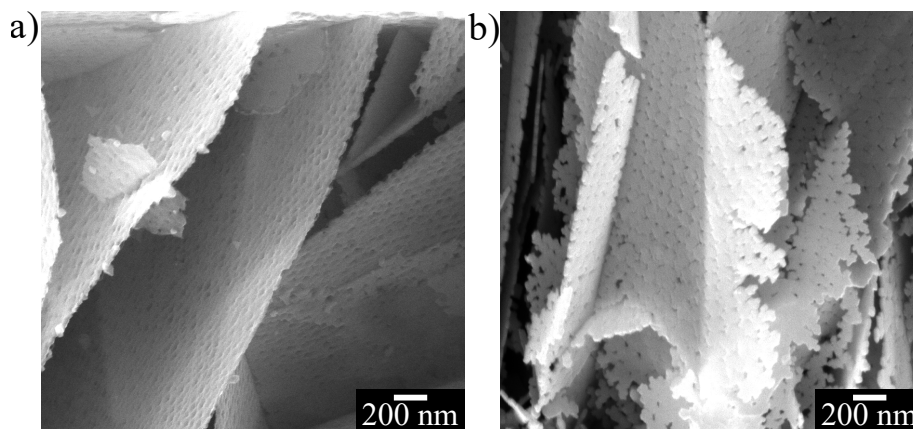


Abbildung 5.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer repräsentativen Probe, die mittels gepulster PECVD bei 400 °C Substrattemperatur abgeschieden wurde. Ansicht von a) oben und b) der Seite.

ordnen sich so an, dass sie kantenverknüpft aufeinander stehen in einer bisher einzigartigen *edge-to-edge*-Konfiguration. Interessanterweise gibt die zweidimensionale Grundstruktur der monomeren Bausteine die Morphologie der Superstruktur vor, sodass die gerichtete Anordnung zu einem vertikal ausgerichteten 2D-Produkt führt. Die Hohlräume zwischen den Nanostrukturen deuten darauf hin, dass sich keine weitere Schicht von Nanoplättchen davor oder dahinter befindet, d. h. die Dicke der Nanowand entspricht der Dicke der einzelnen Nanoplättchen, die die jeweilige Nanowand bilden.

Um die Anlagerung der Nanoplättchen und die Kristallinität der Superstruktur zu untersuchen, sollte die Probe im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop abgebildet werden. Dazu wurden die Nanowände vom Substrat abgelöst und einzeln untersucht. Einige repräsentative Bilder sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Die Superstruktur weist gegenüber Ultraschall eine gewisse mechanische Stabilität auf, da größere zusammenhängende Fragmente, wie in den TEM-Bildern in Abbildung 5.8 a) und b), beobachtet werden konnten. In den Zwischenräumen der angelagerten Plättchen ist kristallines Material zu erkennen, was darauf schließen lässt, dass die Plättchen teilweise miteinander verwachsen sind. Das HRTEM-Bild mit höherer Vergrößerung in Abbildung 5.8 c) bestätigt, dass nicht nur die Nanoplättchen selbst kristallin sind, sondern auch der Bereich dazwischen. Die Atomlagen erstrecken sich über mehrere Plättchen, sodass vermutet wird, dass sich die Plättchen in einer bestimmten Richtung anordnen und es eine übergeordnete Wachstumsrichtung gibt. Aus den gemessenen d -Abständen, markiert in Abbildung 5.8 c), konnten folgende Abstände der tetragonalen Kristallstruktur zugeordnet werden: ① mit 0.371 \AA der (101)-Ebene, ② mit 0.334 \AA der (102)-Ebene ③ mit 0.196 \AA der (105)-Ebene ④ mit 0.191 \AA der (202)-Ebene.^[110] Die laterale Richtung wird durch die (010)-Ebene dargestellt. Das entsprechende Elektronenbeugungsmuster (Abb. 5.8 d)) des Fragmentausschnitts aus Abbildung 5.8 b) wurde mithilfe des Einzugs von Kreislinien ausgewertet (Abb. A3 im Anhang). Aus dem Radius der Kreise lassen sich

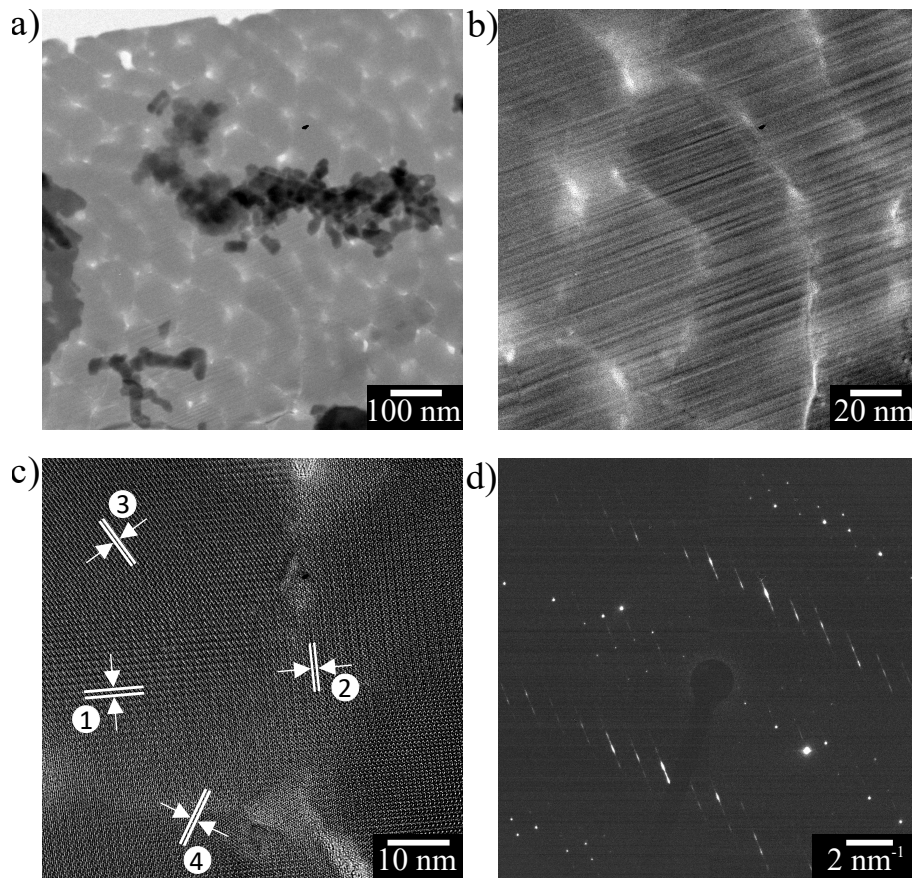


Abbildung 5.8: a, b) HRTEM-Aufnahmen eines repräsentativen Nanowandfragmentes nach einer Ultraschallbehandlung in unterschiedlichen Vergrößerungen. c) HRTEM-Aufnahme von drei assemblierten Nanoplättchen mit markierten und nummerierten Abständen von Atomlagen, die der tetragonalen Phase zugeordnet werden konnten: ① zu (101), ② zu (102), ③ zu (105) und ④ zu (202). d) Elektronenbeugungsbild angelagerter Plättchen, die in Abbildung b) gezeigt sind.

Netzebenenabstände bestimmen, denen wiederum eine hkl -Indizierung zugeordnet werden kann. Die Kristallstruktur der Nanoplättchen wurde somit als tetragonales Kupfersulfid mit der lateralen Ausdehnung in (010)-Richtung bestimmt.

Interessanterweise weisen die mikroskopischen Aufnahmen auch auf eine überlagerte Kristallinität hin, wie an den Streifenmustern in den Abbildungen 5.8 a) und b) zu erkennen ist. Die Streifen erstrecken sich über mehrere Nanoplättchen und sind weder auf Moiré-Effekte, Aufladung noch Artefakte zurückzuführen.^[137] Hochauflösende TEM-Bilder, gezeigt in Abbildung A4 im Anhang, deuten darauf hin, dass die Streifen von kristallographischen Defekten in Form von Kristallversätzen stammen, die auch im Elektronenbeugungsmuster in Form von Streifen erscheinen.^[155,156] Es ist unwahr-

scheinlich, dass die Kristallversätze bei jedem Plättchen bereits in der Gasphase gleichermaßen entstehen und sich die Plättchen großflächig exakt Versatz-an-Versatz zu der Nanowand anlagern. Daher wird vermutet, dass die Versätze auf dem Substrat möglicherweise durch den Einfluss der hohen Temperatur entstehen. Es ist nicht auszuschließen, dass eine Phasenumwandlung der Kristallstruktur in der Gasphase, auf dem 400 °C heißen Substrat und/oder beim Abkühlen auf Raumtemperatur stattfindet und währenddessen lineare Kristalldefekte entstehen.^[157]

Die übergeordneten Streifen sind ein starkes Indiz dafür, dass sich die Nanoplättchen nicht zufällig aneinander anlagern, sondern dass die Anlagerung überwiegend entlang einer kristallographischen Vorzugsachse erfolgt.

Mittels Elektronenbeugung im (HR-)TEM wurde nur die Kristallinität einiger Fragmente untersucht, die möglicherweise nicht die ganze Probe repräsentieren. Außerdem wurde bei der CVD-Probe neben tetragonalem $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ noch hexagonales CuS in geringem Anteil abgeschieden. Deshalb sollte die PECVD-Probe ebenfalls mittels Pulverröntgendiffraktometrie auf Mischphasen untersucht werden. Das zugehörige XRD ist in Abbildung 5.9 gezeigt. In dem XRD sind, wie bei der CVD-Probe, Reflexe mehrerer Kupfersulfidphasen zuordenbar. Allerdings ist hier neben dem tetragonalen $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ eine weitere kupferreiche Phase, das monokline Cu_2S , präsent. Der Unterschied der Kristallstrukturen und somit auch Oxidationsstufen des Kupfers im Produkt kommt womöglich durch das Plasma zustande, da alle weiteren Parameter wie z. B. Verdampfungs- und Substrattemperatur gleich eingestellt wurden. Das Kupferion in dem Komplex der Vorläuferverbindung besitzt die Oxidationsstufe +II. Das abgeschiedene Produkt der CVD besteht aus einer Mischung aus einwertigen und zweiwertigen Kupferionen. Vermutlich wird bei der Produktbildung je nach Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnis ein Teil der Cu(II) -Ionen reduziert. Bei der PECVD hingegen ist es möglich, dass das Cu:S -Verhältnis durch den höheren Dampfdruck und die Verflüchtigung des Schwefels höher ist und somit eher kupferreiches $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ gebildet wird. Weiterhin ist es möglich, dass die freien Elektronen im Plasma die

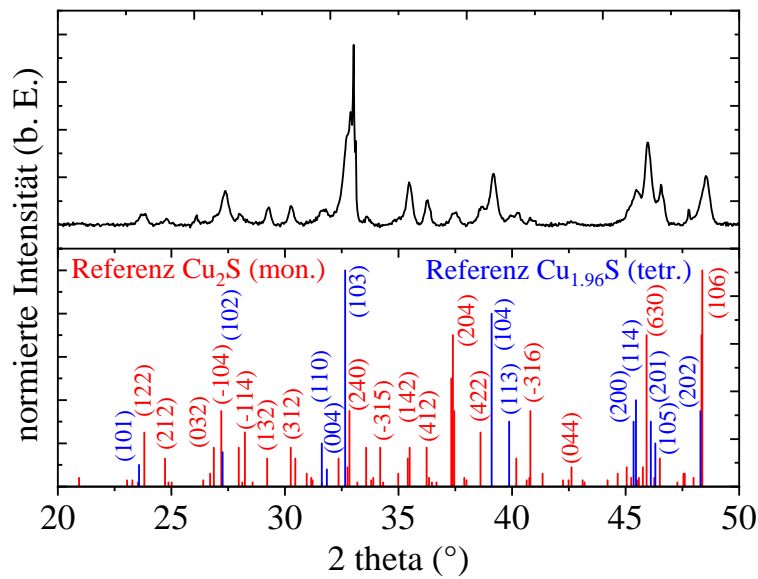


Abbildung 5.9: Untergrundkorrigiertes Pulverröntgendiffraktogramm der PECVD-Probe abgeschieden bei einer Substrattemperatur von 400 °C. Als Referenzen sind die Reflexe des tetragonalen $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (PDF-Nr. 00-029-0578)^[110] und des monoklinen Cu_2S (PDF-Nr. 00-033-0490)^[109] abgebildet.

zweiwertigen Kupferionen zu einwertigen reduzieren.^[158,159]

Ein Gemisch aus tetragonalem $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (Djurleit) und monoklinem Cu_2S (Chalkosin) kommt häufig vor und ist bereits aus der Literatur bekannt.^[109] Die Mischphase entsteht, da die Kupferatome bei erhöhten Temperaturen im Gitter sehr mobil sind und beim Abkühlen je nach den lokalen Cu/S-Verhältnissen entweder in der chalcocitischen oder djurleitischen Anordnung fixiert werden.^[109]

Durch das Diffraktogramm können neben der kristallinen Phase auch Rückschlüsse auf die Probenmorphologie gezogen werden. Die Dicke einer Probe kann durch die Halbwertsbreite eines Reflexes korreliert werden. Je häufiger die Wiederholung einer Kristallebene und somit auch je dicker der Kristall, desto schärfer der Reflex und desto geringer die Halbwertsbreite. Aus HRTEM-Messungen und der Elektronenbeugung (Abb. 5.8 c), d)) ist bekannt, dass die Dicke der Superstruktur durch den (010)-Reflex repräsentiert wird. Die Halbwertsbreite des (010)-Reflexes der Cu_{2-x}S -Superstruktur wird mit 0.374° angegeben. Unter der Annahme, dass die Wachstumsrichtung der CVD identisch ist, kann die Halbwertsbreite des (010)-Reflexes mit 0.148° identifiziert werden. Ein Vergleich der beiden Werte zeigt, dass die PECVD-Probe etwa dreimal

so dünn ist wie die CVD-Probe und bestätigt das Ergebnis aus den Auszählungen der REM-Bilder.

5.2.3 Optische und elektronische Charakterisierung der Superstruktur

Die thermisch stabilen Schichten (Abb. A5 im Anhang) sollten hinsichtlich ihrer Eigenschaften untersucht werden. Kupfersulfid weist je nach stöchiometrischer Zusammensetzung unterschiedliche optische Eigenschaften auf. Kupferarme Phasen wie CuS zeigen im Absorptionsspektrum eine ausgeprägte Plasmonenbande im NIR-Bereich. Hingegen ist die LSPR bei kupferreichen Phasen wie Cu₂S nicht mehr sichtbar. Stattdessen weist diese Phase ein Photolumineszenzmaximum im NIR-Bereich auf. Die optischen Eigenschaften der kupferreichen Superstrukturen wurden hinsichtlich der Bandlücke und der Absorption untersucht. Zu diesem Zweck wurden Photolumineszenz- (PL) und Absorptionsmessungen durchgeführt. In Abbildung 5.10 sind die entsprechenden Spektren dargestellt. Das Absorptionsspektrum ist breit und erstreckt sich fast über den gesamten sichtbaren Bereich, wie bereits durch die tiefschwarze Farbe des abgeschiedenen Films angedeutet. Das erste exzitonische Maximum liegt

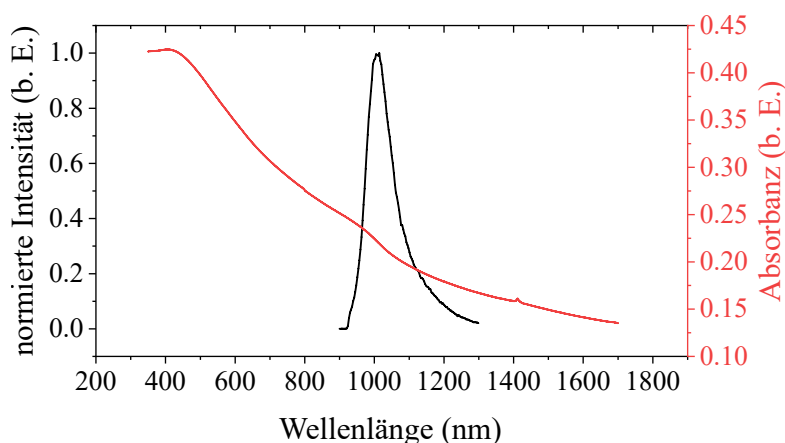


Abbildung 5.10: Absorptionsspektrum der in Tetrachlorethen suspendierten Probe (rote Linie) mit erstem exzitonischen Maximum bei etwa 970 nm und Photolumineszenzspektrum (schwarze Linie), gemessen mit 880 nm Anregungswellenlänge. Das Emissionsmaximum liegt bei 1009 nm (1.23 eV).

bei etwa 970 nm. Da es kein Signal im NIR-Bereich gibt, das auf plasmonisches Verhalten hinweisen würde, kann davon ausgegangen werden, dass keine weitere Phase mit höheren Kupfervakanzen abgeschieden wurde. Das Maximum des PL-Spektrums der Nanowände liegt bei 1009 nm. Das entspricht einer Bandlücke von 1.23 eV, die gut mit den Literaturwerten für Djurleit (1.1-1.4 eV) übereinstimmt.^[115,117,160] Damit liegt die abgeschiedene Cu_{2-x}S -Superstruktur mit ihrer Bandlücke genau in dem theoretischen Optimum (1.0-1.6 eV) für ein photovoltaisches Gerät und ist als Absorbermaterial geeignet.^[129,130]

Für eine elektrische Charakterisierung der abgeschiedenen Strukturen wurden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Um sicherzustellen, dass ausschließlich die Leitfähigkeit der Schicht aus Kupfersulfid-Nanowänden gemessen wird, wurde die Probe auf einem Wafer mit einer isolierenden Schicht von 500 nm SiO_2 reproduziert. Da die Probe eine sehr raue Oberfläche aufweist, konnte diese nicht mit herkömmlichen Methoden, wie z. B. mit aufgedampften Goldkontakten kontaktiert werden. Deshalb wurden Quecksilber-Tropfen^[33] als Kontakte auf die Probe gebracht, wie in Abbildung 5.11 a) gezeigt. Die Austrittsarbeit von Quecksilber beträgt 4.5 eV,^[161] was laut Energieschema zwischen dem HOMO- und LUMO-Niveau von Kupfersulfid liegt.^[162] In Abbildung 5.11 b) sind Energiebänder des Kontaktes von Quecksilber mit dem kupfervakanten CuS und dem kupferreichen Cu_2S dargestellt. Die Austrittsarbeit des Metalls ϕ_M , d. h. des Quecksilbers, liegt sowohl für CuS als auch für Cu_2S zwischen dem Energiemaximum des Valenzbands E_{VB} und dem Energieminimum des Leitungsbands E_{LB} . Beide Kupfersulfid-Phasen sind p-dotiert, sodass die Fermi-Energie E_F nicht mittig der Bandlücke liegt, sondern durch erhöhte Lochkonzentration zu niedrigeren Energien verschoben ist. Die Differenz zwischen der Vakuumenergie und der Fermi-Energie wird auch als Austrittsarbeit des Halbleiters ϕ_H bezeichnet.^[164] Die Fermi-Energie von CuS liegt zwischen 3.9-4.4 eV^[165,166] und für Cu_2S 5.3-6.1 eV.^[167,168] Das bedeutet, dass die Fermi-Energie für CuS unter-

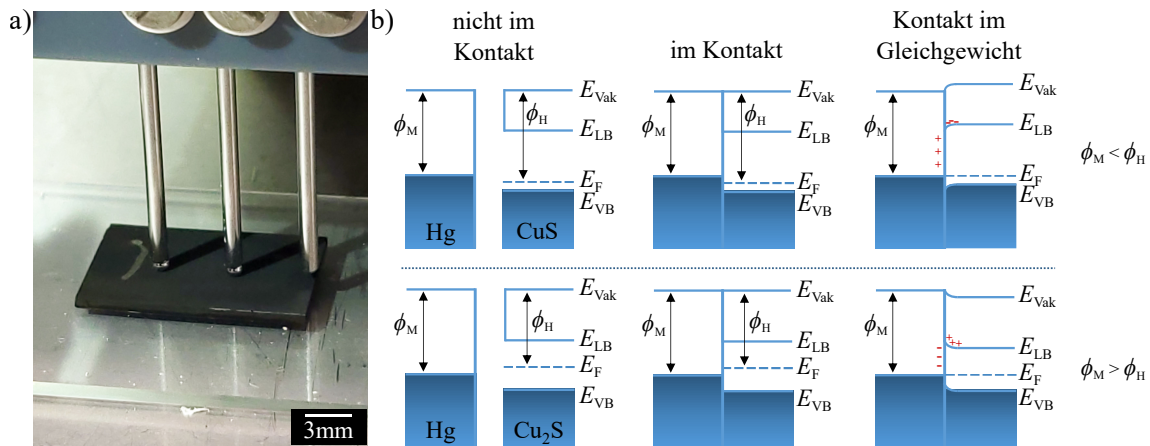


Abbildung 5.11: a) Fotografie einer Kupfersulfid-Probe, die mit Quecksilber-Tropfen kontaktiert wurde. b) Banddiagramme von Quecksilber und p-Typ Kupfersulfid, wobei oben der Metallkontakt mit CuS und unten mit Cu₂S dargestellt ist. E_{vak} , Vakuumergie; E_{VB} , Energie des Valenzbandmaximums; E_{LB} , Energie des Leitungsbandminimums; E_{F} , Fermi-Energie; ϕ_{M} , Austrittsarbeit des Metalls; ϕ_{H} , Austrittsarbeit des Halbleiters.^{nach[163]}

halb der Austrittsarbeit von Quecksilber liegt und $\phi_{\text{M}} < \phi_{\text{H}}$ gilt. Hingegen liegt die Fermi-Energie von Cu₂S oberhalb von ϕ_{M} , sodass $\phi_{\text{M}} > \phi_{\text{H}}$ gilt. Werden Metall und Halbleiter nun in Kontakt gebracht, findet ein Elektronentransfer durch die Differenz der Austrittsarbeiten statt, welcher zu einer Ausbildung einer Raumladungszone führt. Für den Fall von CuS ($\phi_{\text{M}} < \phi_{\text{H}}$) fließen Elektronen vom Metall in den Halbleiter, sodass das Fermi-Niveau angehoben wird. Gleichzeitig reichern sich die Elektronen in der Raumladungszone an und es entsteht eine Anreicherungszone (engl. *accumulation layer*) auf der Halbleiteroberfläche. Die Anreicherung führt durch Repulsion zu einer Abwärtsbiegung der Bänder, sodass keine Potentialbarriere entsteht, die den Elektronenfluss behindert.^[163] Der Stromfluss ist demnach nur limitiert durch das Metall oder den Halbleiter und im Idealfall proportional zur angelegten Spannung, sodass von einem Ohm'schen Transport gesprochen wird.^[169] Im Falle $\phi_{\text{M}} > \phi_{\text{H}}$, wie bei dem Kontakt zwischen Hg und Cu₂S, werden Elektronen vom Halbleiter zum Metall transportiert, sodass eine Verarmungszone (engl. *depletion layer*) zurückbleibt. In der Raumladungszone werden die Bandkanten des Halbleiters durch die positive Ladung nach oben verschoben, sodass eine Potentialbarriere, die sogenannte Schottky-Barriere, entsteht.^[163,169]

Mithilfe eines in der Arbeitsgruppe etablierten Aufbaus^[33] für Transportmessungen mit Quecksilber als Kontaktmaterial konnten Spannungen von -5 V bis +5 V an der Probe angelegt und der resultierende Strom gemessen werden. Die Transportmessungen wurden bei Normalbedingungen in einer abgedunkelten Box durchgeführt. In Abbildung 5.12 sind repräsentative Strom-Spannungskennlinien (U - I -Kennlinien) der Superstruktur-Schicht dargestellt sowie einer Vergleichsmessung der Schicht aus kontinuierlichen Nanowänden, die mittels CVD abgeschieden wurden. Für beide Proben ließen sich U - I -Kennlinien aufnehmen, sodass festgehalten werden kann, dass beide Proben generell leitfähig sind. Insbesondere zeigt die Messung, dass die Nanoplättchen der Superstruktur strukturell verbunden sind. Außerdem sind bei beiden Proben die Nanowände untereinander so vernetzt, dass sie über eine Länge von 5 mm, was dem Abstand der Kontakte entspricht, Strom leiten. Die leichte Krümmung der Kennlinie der PECVD-Probe ist auf den Schottky-Kontakt des Metall-Halbleiter-Übergangs zwischen Kupfersulfid ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) und den Quecksilbertropfen zurückzuführen. Hingegen kann die Kennlinie der CVD-Probe als linear beschrieben werden. Ausgeschlossen wird der unterschiedliche Kurvenverlauf durch

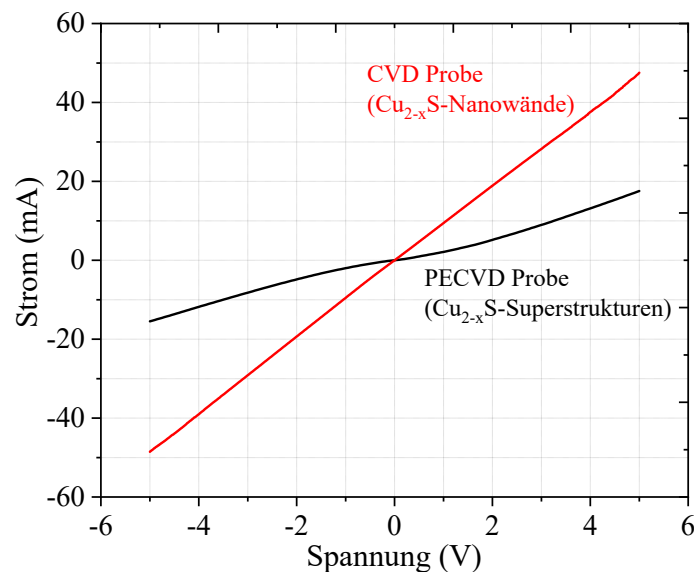


Abbildung 5.12: Repräsentative Strom-Spannungskennlinie der Nanowände hergestellt mittels CVD (rote Linie), und der Superstruktur abgeschieden mittels PECVD (schwarze Linie).

Größenquantisierung. Zwar sind die PECVD-Nanowände mit 28.4 nm deutlich dünner als die CVD-Probe, die eine Dicke von 77.2 nm aufweisen, aber beide Proben sind weit vom doppelten Exziton-Bohr-Radius von Cu_2S mit 3-5 nm^[117] entfernt, ab dem Größenquantisierung stattfindet.

Aus XRD-Messungen ist bekannt, dass die CVD-Probe aus einer Mischung von $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ und CuS besteht. Der Anteil an CuS ist womöglich so hoch, dass das Fermi-Level durch die erhöhte Lochkonzentration so weit abgesenkt wird,^[39,170] dass die Fermi-Energie unterhalb der Austrittsarbeit von Hg liegt. Folglich besteht keine Barriere und der Strom kann ungehindert fließen.

Ein Maß, das die Fähigkeit eines Materials wiedergibt, elektrischen Strom zu leiten, ist die spezifische Leitfähigkeit (σ). Aus den U - I -Kennlinien können die spezifischen Leitfähigkeiten der Proben mithilfe von Gleichung 8^[171] bestimmt werden.

$$\sigma = \frac{I}{U} \cdot \frac{L}{h \cdot W} \quad (8)$$

σ	= spezifische Leitfähigkeit ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	I	= Strom (A)
U	= Spannung (V)	L	= Länge des Leitungskanals (m)
h	= Schichtdicke (m)	W	= Breite des Leitungskanals (m)

Die Gleichung setzt den Kehrwert des Widerstands in Relation zur Geometrie des leitenden Kanals. Aus der Steigung der U - I -Kennlinie im linearen Bereich zwischen ± 0.25 V kann der Kehrwert des Widerstands (I/U) abgelesen werden. Die Geometrie des leitenden Kanals wird als Quotient der Kanal-Länge (L) und der Querschnittsfläche ($h \cdot W$) berechnet. Die Schichtdicke h der Proben wurde aus Seitenansichten mittels REM bestimmt. Während die Länge des Leitungskanals L gegeben ist durch den Abstand der Edelstahlkanülen und 5 mm beträgt, muss die Breite des Kanals W gesondert berechnet werden. Es wird angenommen, dass

ein Quecksilber-Tropfen dem Innendurchmessers der Edelstahlkanüle entspricht und somit 1 mm beträgt. Jedoch liegt ein Tropfen durch die hohe Oberflächenrauigkeit der Probe nicht vollständig auf, sodass die Kontaktfläche zwischen Metall und Halbleiter abgeschätzt werden muss. Wird eine Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Kontaktfläche bzw. Kanalbreite betrachtet (Abb. 5.13), wird deutlich, dass die spezifische Leitfähigkeit je nach prozentualer Auflagefläche deutlich variiert.

Mit der Annahme, dass der Quecksilber-Tropfen vollständig mit 1 mm aufliegt, wird eine spezifische Leitfähigkeit von 531.65 S/m für die Superstruktur berechnet. Anhand des Verlaufs der Kurve wird deutlich, dass die spezifische Leitfähigkeit steigt, je kleiner die Kanalbreite wird, da der gemessene Strom auf einen kleineren Leitungskanal bezogen wird. Für die Superstruktur wird aufgrund der hohen Rauigkeit und geringen Dicke der Nanowände eine Kontaktfläche zwischen 0.3 und 0.4 mm angenommen. Somit konnte aus den Daten eine durchschnittliche spezifische Leitfähigkeit von 1550.6 S/m für die Superstruktur mit einer Höhe von 14.5 μm ermittelt werden. Bei Betrachtung der beiden Kurven wird deutlich, dass die CVD-

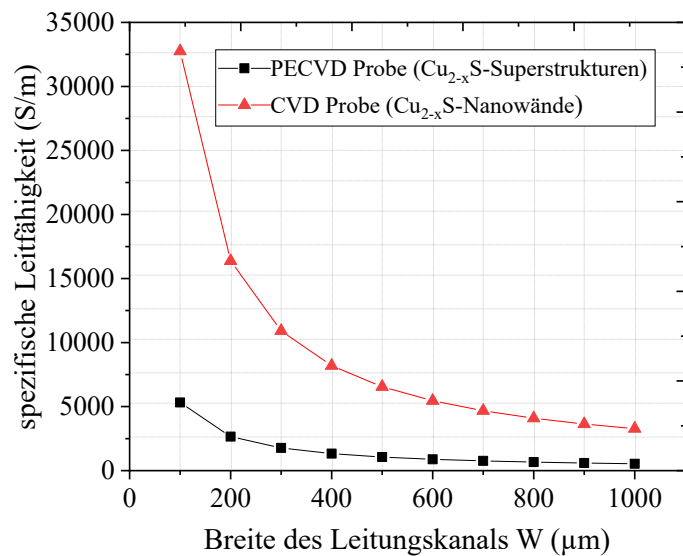


Abbildung 5.13: Auftragung der spezifischen Leitfähigkeit gegen die Breite des Leitungskanals W . Ist die Kontaktfläche zwischen Quecksilber-Tropfen und Probenoberfläche 100%, entspricht die Breite des Leitungskanals dem Durchmesser der Edelstahlkanüle, also 1000 μm .

Probe unabhängig von der Auflagefläche deutlich leitfähiger ist als die Superstruktur. Das ist hauptsächlich auf die Lücken zwischen den Nanoplättchen innerhalb der Superstruktur zurückzuführen sowie auf die erhöhte Anzahl an Grenzflächen, an denen es vermehrt zu Rekombination der Ladungsträger kommen kann.^[172,173] Des Weiteren ist es laut Literatur möglich, dass der geringe Anteil von CuS in der Probe die Leitfähigkeit deutlich erhöhen kann.^[174,175] Für die 14.1 μm hohe CVD-Probe ergibt sich eine durchschnittliche spezifische Leitfähigkeit von 6732.3 S/m, wenn aufgrund der erhöhten Dicke eine höhere Kontaktfläche zwischen 0.4 und 0.6 mm angenommen wird.

In der Literatur wurden Werte für die spezifische Leitfähigkeit für Cu_{2-x}S ($x = 0-0.04$) zwischen 0.8 und 14000 S/m gefunden.^[175-178] Allerdings handelt es sich bei diesen Proben um glatte Schichten, die mit planen Gold-Kontakten versehen wurden. Es ist zu vermuten, dass sehr raue Schichten bestehend aus Nanowänden, die mittels Quecksilber-Tropfen als Kontaktmaterial versehen wurden, nicht mit den Literaturwerten verglichen werden können. Allerdings zeichnen sich die abgeschiedenen Nanowände durch ihre hohe Rauigkeit und somit antireflektierender Schicht wiederum als Absorbermaterial aus.

Generell zeigten die Leitfähigkeitsmessungen die Eignung sowohl der löchrigen als auch der kontinuierlichen Kupfersulfid-Nanowände als potenziell funktionelle Beschichtungen. Die Leitfähigkeit der löchrigen Struktur ist ca. viermal geringer als die Leitfähigkeit der durchgehenden Nanowände. Die geringere Leitfähigkeit ist hauptsächlich auf die Lücken zwischen den Nanoplättchen zurückzuführen, da sie Rekombinationsstellen für Ladungsträger darstellen.

Im Wesentlichen ist es möglich, mittels CVD unter Verdampfung der Einkomponentenvorläuferverbindung ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$) Kupfersulfid-Nanowände abzuscheiden. Unter Einsatz von Plasmapulsen konnte ein dünneres Produkt erhalten werden.

In beiden Fällen liegt größtenteils die kupferreiche Phase des Djurleits mit einem stöchiometrischen Kupfer-zu-Schwefel-Verhältnis von 1.96:1 vor. $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ konnte sowohl optisch wie auch elektronisch untersucht werden, sodass eine Bandlücke von 1.23 eV und spezifische Leitfähigkeiten von 6732.3 S/m (CVD-Probe) und 1550.6 S/m (PECVD-Probe) ermittelt werden konnten.

Des Weiteren wurde bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen der PECVD-Probe eine assemblierte Unterstruktur der Nanowände deutlich, sodass das Produkt auch als Superstruktur bezeichnet werden kann. Die gebildete zweidimensionale Superstruktur besteht aus kantenverknüpften zweidimensionalen Nanoplättchen, welche wahrscheinlich in der Gasphase gebildet werden. Ob die Partikel in der Gasphase entstehen und somit ein *dusty* Plasma vorliegt, sollte mittels Transmissionsexperimenten der Gasphase des Reaktionsraums untersucht werden.

5.3 Experimentelle Untersuchungen zur Bildung zweidimensionaler Superstrukturen

Systematische Parameteränderungen zeigten, dass Kupfersulfid-Nanowände mit und ohne Einsatz von Plasma abgeschieden werden, wenn der kupferorganische Komplex schnell verdampft und eine Substrattemperatur von 400 °C eingestellt wird. Die mittels PECVD abgeschiedenen Nanowände unterscheiden sich morphologisch von den CVD-Strukturen. Die PECVD-Nanowände sind im Durchschnitt dreimal dünner und offenbaren eine Feinstruktur von kantenverknüpften Nanoplättchen. Da die allgemeine zweidimensionale Morphologie der Nanowände sowohl mit als auch ohne Plasma entsteht, wird davon ausgegangen, dass der zugrundeliegende Wachstumsmechanismus für beide Verfahren auf der Bildung von Kupfersulfid-Nanopartikeln bzw. Kupfersulfid-Nanoplättchen in der Gasphase beruht.

5.3.1 Partikel in der Gasphase

Eine Methode, die Existenz von Plättchen in der Gasphase nachzuweisen, ist eine optische Messung in der Gasphase durchzuführen. Dafür wurde mit einem Weißlichtlaser durch den Reaktionsraum gestrahlt und Spektren im NIR-Bereich über die gesamte Prozessdauer aufgenommen. In diesem Bereich sollte durch die Anwesenheit von Cu_{2-x}S -Plättchen ein PL-Maximum bei 1009 nm sichtbar sein. Gleichzeitig könnten molekulare Spezies der Vorläuferverbindung, die in diesem Bereich absorbieren, zu einer Abnahme der Intensität führen. Die Absorption sowie Lichtstreuung von größeren Clustern oder Partikeln könnte ebenso zu einer Intensitätsabnahme führen. Optische Transmissionsmessungen wurden sowohl während der CVD als auch der gepulsten PECVD über die Prozessdauer durchgeführt. Bei der PECVD wurden die Spektren der Aus-Zeit und An-Zeit eines Pulszyklus aufgrund der zusätzlichen Emissionssignale des Plasmas unterschieden. In Abbildung 5.14 a) sind repräsentative Spektren des Weißlichtlasers über die Prozesszeit der PECVD (Aus-Zeit des

Plasmas) dargestellt. Über die Dauer des Prozesses werden keine zusätzlichen Signale im Spektrum beobachtet. Das lässt darauf schließen, dass keine PL des Kupfersulfids beobachtbar ist. Allerdings ist die Verweildauer eines Teilchens innerhalb des Laserstrahls durch den Gasfluss gering. Außerdem würden einige wenige Teilchen auch nur wenig Photonen emittieren, die nur durch eine hohe Integrationszeit detektierbar wären. Die Aufnahme eines möglichen PL-Signals ist in diesem Aufbau wahrscheinlich nicht realisierbar.

Ein Vergleich der Spektren verdeutlicht eine Abnahme der Intensität mit voranschreitender Prozessdauer, in der die Temperatur der Vorläuferverbindung konstant

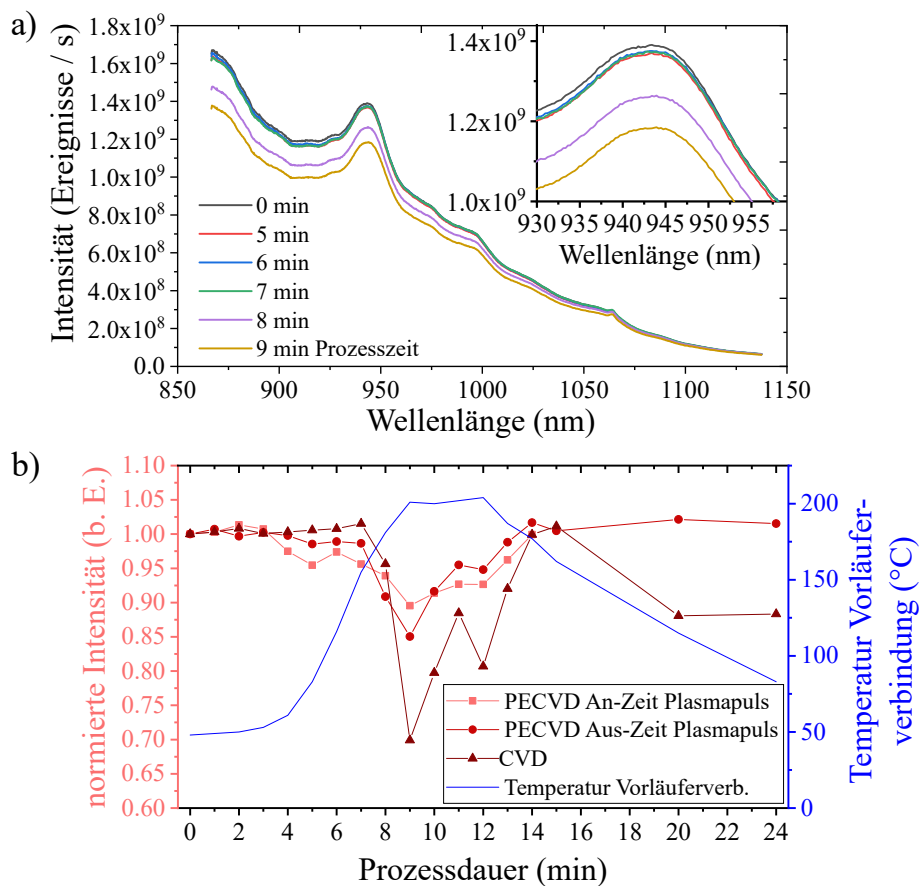


Abbildung 5.14: a) Repräsentative Spektren des Weißlichtlasers im NIR-Bereich über die Prozesszeit der PECVD. Die Spektren wurden im Aus-Zustand der Plasmapulsung aufgenommen. b) Normierte Intensität des Laserlichts bei einer Wellenlänge von 943 nm über die Reaktionszeit. Die hellroten Quadrate stellen die Intensität während eines Plasmapulses dar und die mittelroten Kreise zeigen die Intensität in der Auszeit eines Plasmapulses während PECVD. Die dunkelroten Dreiecke zeigen die Intensität während eines CVD-Prozesses.

bis 200 °C erhöht und vermehrt $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ in die Gasphase überführt wird. Eine sprunghafte Abnahme der Intensität ist nach 8 min sichtbar. Zu diesem Zeitpunkt liegt die Vorläuferverbindung geschmolzen vor und mehr Material gelangt in den Reaktionsraum, sodass eine Abnahme der Intensität durch Absorption oder Streuung von Teilchen stattfindet. Noch deutlicher wird dieser rasante Abfall, wenn die normierte Intensität des lokalen Maximums bei 943 nm gegen die Prozesszeit aufgetragen wird, wie in Abbildung 5.14 b) dargestellt. Während der PECVD bleibt die Intensität des eingestrahlten Lichtes innerhalb der ersten 4 min der Prozessdauer mit steigender Temperatur der Vorläuferverbindung konstant. Zwischen der 4. und 8. Minute des Prozesses, in der eine leichte Sublimation des Vorläufer detektierbar ist, nimmt die Intensität leicht ab. Nach Erreichen der Sublimationstemperatur von $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ bei ca. 180 °C verringert sich die Intensität um 10% in der An-Zeit und sogar 15% in der Aus-Zeit des Plasmas. Die Verringerung der Intensität kann durch die Absorption des Lichts durch molekulare Spezies bzw. organische Fragmente der Vorläuferverbindung in der Gasphase stattfinden. Ebenfalls möglich ist eine Intensitätsabnahme durch Lichtstreuung, hervorgerufen durch größere partikuläre Spezies.

Bei der CVD bleibt die Intensität die ersten 8 min konstant. Anschließend nimmt die Intensität um ca. 30% ab. Durch die gleiche Heizrate sollte die Konzentration der Vorläuferverbindung in der Gasphase nahezu gleich sein und wenn die Intensitätsabnahme auf Absorption zurückzuführen wäre, müsste sie gleich der PECVD sein. Da die Abnahme aber deutlich stärker ist, wird vermutet, dass bei der CVD größere Partikel in der Gasphase entstehen, die das Licht stärker streuen und somit zu einer höheren Intensitätsabnahme führen.

Um einen genaueren Eindruck der Zusammensetzung der Gasphase zu erlangen, wurde während der Prozesse je ein TEM-Grid, das an dem Glasvisier befestigt wurde, für ca. 1 s bei 12-minütiger Prozessdauer in den Reaktionsraum zwischen das Reservoir der Vorläuferverbindung und das Substrat gehalten. Repräsentative REM-Aufnahmen sind in Abbildung 5.15 a) und b) gezeigt. Auf dem TEM-Grid der

PECVD-Probe (Abb. 5.15 a)) sind einzelne sowie bereits assemblierte Nanoplättchen sichtbar, die voraussichtlich zu der Intensitätsabnahme durch Lichtstreuung beitragen. Die Strukturen können als 2D-Nanoplättchen mit definierten Kanten mit einer lateralen Größe von 55.1 nm (\pm 21.6 nm) identifiziert werden.

Bei der CVD (Abb. 5.15 b)) sind die Partikel 264.6 nm (\pm 171.6 nm) lang und viel weniger definiert. Die erhöhte Intensitätsabnahme im Transmissionsexperiment korreliert mit größeren streuenden Partikeln in der Gasphase. Während die Plättchen bei der PECVD eine Länge von 55.1 nm (\pm 21.6 nm) beträgt, weisen die Partikel der CVD eine durchschnittliche Länge von 264.6 nm (\pm 171.6 nm) auf.

In beiden Fällen konnten Nanoplättchen in der Gasphase nachgewiesen werden, die auf dem Substrat zu Überstrukturen assembliert werden. Eine erhöhte Gastemperatur wie bei dem CVD-Prozess ist bereits ausreichend, um $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ zu fragmentieren. Ab einer kritischen Konzentration folgt die Nukleation zu kleinen Clustern, die dann fortlaufend zu Partikeln agglomerieren.^[104] Die Agglomeration der Plättchen führt zu Strukturen von mehreren hundert Nanometern bei einer breiten Größenverteilung (Abb. A6 im Anhang).

Die Energie des Plasmas führt zur früheren Fragmentierung und Clusterbildung, was die frühere Intensitätsabnahme im Transmissionsexperiment nach bereits 4 min erklärt. Die entstandenen Cluster agglomerieren bis zu einer bestimmten Partikelgröße.

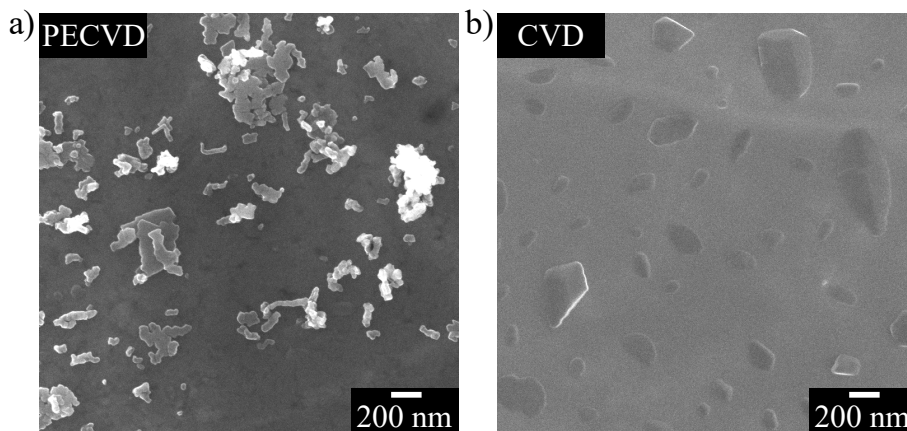


Abbildung 5.15: Repräsentative REM Bilder der TEM-Grids, die während der Verdampfung der Vorläuferverbindung a) in Anwesenheit von Plasma und b) in Abwesenheit von Plasma für jeweils 1 Sekunde zwischen dem Vorläufer-Reservoir und dem Substrat platziert wurden.

Ab einer Größe von mehreren hundert Nanometern wechselwirkt das Plasma mit den Partikeln, sodass ein *dusty* Plasma vorliegt.^[104] Die Oberfläche der Nanoplättchen wird durch die freien Elektronen negativ aufgeladen und anschließend von positiven Ionen umgeben, sodass eine Debye-Hülle um die Plättchen entsteht. Die geladenen Plättchen stoßen sich nun gegenseitig ab und weitere Agglomeration wird unterdrückt. Das folgende Wachstum findet nur noch durch ionische/radikalische Anlagerung auf der Oberfläche statt.^[104] Folglich sind die gebildeten Partikel im Plasma kleiner bei einer schmaleren Größenverteilung.^[94,95]

Trotz der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Partikeln sind bereits Partikelagglomerate auf dem TEM-Grid sichtbar. Die Agglomeration ist durch eine statistische Ladungsverteilung der freien Elektronen auf die Plättchen möglich. Diese ist von der Teilchendichte und der Ladungsträgerdichte, insbesondere ihrem Verhältnis, abhängig. Während des PECVD-Prozesses, der bei relativ milden Reaktionsparametern durchgeführt wird, ist vermutlich nicht jedes Plättchen geladen. Die Plasmaleistung, die mit dem Ionisationsgrad und somit mit der Elektronendichte korreliert, ist mit 20 W relativ gering eingestellt. So ist es möglich, dass bei geringer Elektronendichte und ausreichend hoher Plättchenkonzentration nicht alle Plättchen geladen vorliegen und Agglomeration stattfinden kann. Außerdem hat die Plasmapulsung einen Einfluss auf die Auf- und Entladung der Partikel, sodass gerade beim Ausschalten durch die Rekombination der Ladungsträger die Ladungsfluktuation besonders erhöht ist. Ungeladene sowie unterschiedlich geladene Plättchen können agglomerieren.^[93,99,100] Dass sich die Nanoplättchen in diesem Fall nur *edge-to-edge* anordnen, könnte daran liegen, dass die Ladungsfluktuation an den Ecken prägnanter ist als auf den großen Basalflächen.

5.3.2 Einfluss der Plasmapulsung

Der Einfluss des Plasmas soll weiter untersucht werden im Hinblick auf die Fragmentierung, Aufladung und abschließende Morphologie des abgeschiedenen Films, indem Versuche mit unterschiedlicher Pulsung bzw. kontinuierlichem Plasma durchgeführt werden. Mit der Plasmapulsung verändert sich die Debye-Hülle um die einzelnen Nanoplättchen dynamisch. Insbesondere bei anisotropen Strukturen müssen solche Auf- und Entladungsprozesse an Basalebene von denen an Partikelkanten unterschieden werden.^[137] Die seitenabhängige Ladungsdynamik während der Plasmapulsung könnte eine entscheidende Rolle für die gerichtete Anordnung der Nanoplättchen in der Gasphase spielen. Um diese Hypothese weiter zu verifizieren, wurde das gleiche PECVD-Experiment durchgeführt, jedoch mit verschiedenen *duty cycles* der Plasmapulsung. Der *duty cycle* beschreibt hierbei den prozentualen Anteil der An-Zeit des Plasmas zu der Gesamtzeit eines Pulszyklus, die bei den folgenden Versuchen 100 ms betrug. In Abbildung 5.16 sind Proben gegenübergestellt, die mit verschiedenen *duty cycles* von 0%, 25%, 50%, 75% und 100% abgeschieden wurden. Bei einer Abscheidung mit 0% *duty cycle*, was einer klassischen CVD entspricht, werden ausgedehnte, massive Nanowände erhalten, wie in Abbildung 5.16 a) gezeigt. Hierbei werden die Plättchen, die in der Gasphase entstanden sind, zweidimensional angeordnet und *layer-by-layer* überwachsen. Ein Teil der nicht umgesetzten gasförmigen (atomaren oder ionischen) Kupfer- und Schwefelspezies, die nicht an der Plättchenbildung beteiligt sind, werden zur Überstruktur transportiert und kristallisieren in einem klassischen atomaren Kristallisationsprozess an den Grenzen zwischen den Partikeln. Bei längerer Prozesszeit wachsen diese fast senkrecht stehenden Strukturen durch eine Kombination aus gerichteter Anlagerung, einem *layer-by-layer* Wachstum und atomarer Kristallisation.

Sobald kurze Plasmapulse (25% *duty cycle*, 25 ms An-Zeit und 75 ms Aus-Zeit) auf die Vorläuferverbindung bzw. auf die Partikel wirken, werden dünnere Strukturen erhalten und der Anteil an klassischer Kristallisation wird geringer. Ein *layer-by-layer* Wachstum wird durch die Abstoßung der Plättchen unterdrückt, sodass die

Nanowände eine Dicke eines einzelnen Nanoplättchens aufweisen.

Ab einem *duty cycle* ab 75% weisen die resultierenden Wandstrukturen ausgepräg-

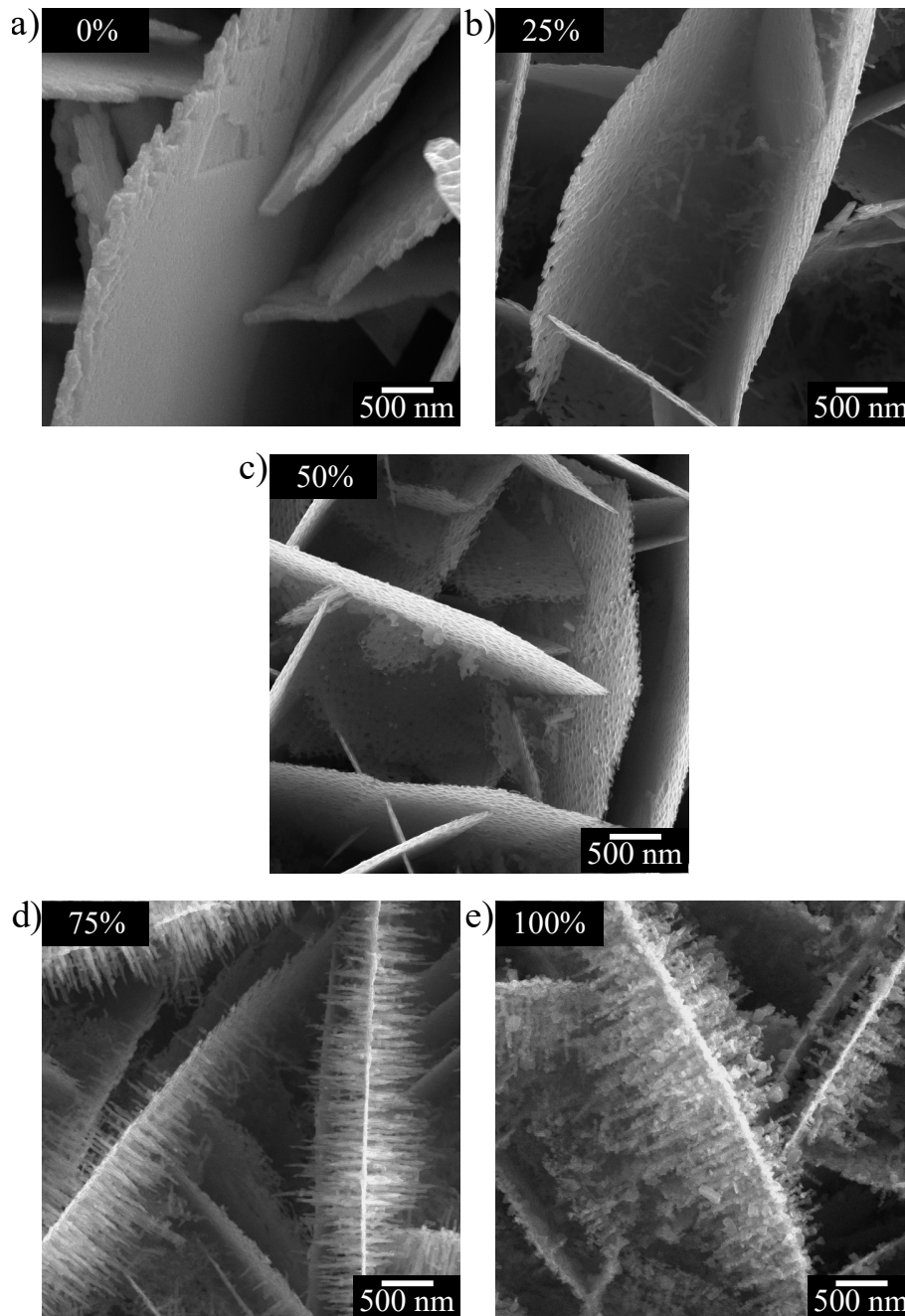


Abbildung 5.16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben zur Untersuchung der Wirkung des *duty cycles* auf die Abscheidung. Für die PECVD: Si/SiO₂-Wafer mit Kristallorientierung (100), Verdampfungstemperatur bis 200 °C, Substrattemperatur 400 °C, Argon/Stickstoff-Gasgemisch (3:1), 2 mbar Reaktordruck, 27.12 MHz Plasma, 20 W Plasmaleistung, 8 min Prozesszeit, *duty cycle* a) 0%, b) 25%, c) 50%, d) 75%, e) 100%.

te Stacheln auf, die senkrecht zur Basalebene der Wand wachsen, wie in Abbildung 5.16 d) zu sehen ist. Bei einer vergleichsweise langen An-Zeit kommt es womöglich zu weniger Entladungsprozessen, sodass die Basalflächen besonders stark geladen sind. Das führt dazu, dass ankommende Cluster oder Partikel mit möglichst großen Abstand anlagert werden und eine zweidimensionale Struktur mit senkrecht wachsenden Stäbchen entsteht.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass das gepulste Plasma vor allem die Kanten der Nanoplättchen beeinflusst, während das kontinuierliche Plasma zusätzlich die Aufladung der Basalebenen bewirkt.

Besonders der Wechsel zwischen An- und Aus-Zustand scheint sich auf die *edge-to-edge* Assemblierung auszuwirken. Geht das Plasma schlagartig aus, kommt es vermehrt zu Rekombination und Entladung. Eine Entladung der Partikel mit einer Größe von 200 nm kann bis zu einer Minute dauern nachdem das Plasma abrupt ausgeschaltet wurde.^[90,92] Diese Entladung findet durch Stöße mit den Neutralteilchen, die den größten Teil der Gasphase ausmachen, statt. Dabei werden die Elektronen auf die Neutralteilchen abgegeben. Im folgenden können diese dann ihre Ladung, z. B. an den Kammerwänden, abgeben. So kommt es bei den relativ kurzen Aus-Zeiten im gepulsten PECVD-Prozess nicht zu einer vollständigen Entladung, sondern zu einer Ladungsfuktuation, die die Agglomeration der Plättchen beeinflusst. Da die großen Basalflächen mehr Ladungsträger absorbieren können als die Kanten, wird davon ausgegangen, dass die Ladungsfuktuation an den Kanten vergleichsweise höher ist als auf den Flächen, sodass eine *edge-to-edge*-Anordnung begünstigt wird.^[137]

5.3.3 Einfluss der Plasmaleistung

Eine weitere experimentelle Untersuchung der Reaktionsbedingungen für die Plättchenbildung bzw. die Abscheidung der Plättchen sollte die Plasmaleistung beinhalten. Die Plasmaleistung korreliert mit dem Ionisationsgrad des Plasmas. Die höhere

Ladungsträgerdichte bei höherer Leistung führt somit zu mehr Fragmentierung der Vorläuferverbindung und letztendlich zu einer höheren Konzentration gebildeter Cluster und Plättchen in der Gasphase. Außerdem könnte die Ladungsträgerdichte nicht ausreichen, um die vermehrt gebildeten Plättchen aufzuladen, sodass kein gerichtetes Wachstum zu Superstrukturen stattfinden kann.

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Plasmaleistung variiert wurde. Abbildung 5.17 zeigt repräsentative REM-Bilder von Proben, die bei 20 W, 50 W, 70 W und 100 W Leistung hergestellt wurden, wobei die restlichen Parameter gleich eingestellt waren (Ar/N₂, 2 mbar, 200 °C [Cu(dedtc)₂]₂, 400 °C Substrat, 27.12 MHz, *duty cycle* 50%, 8 min Prozesszeit).

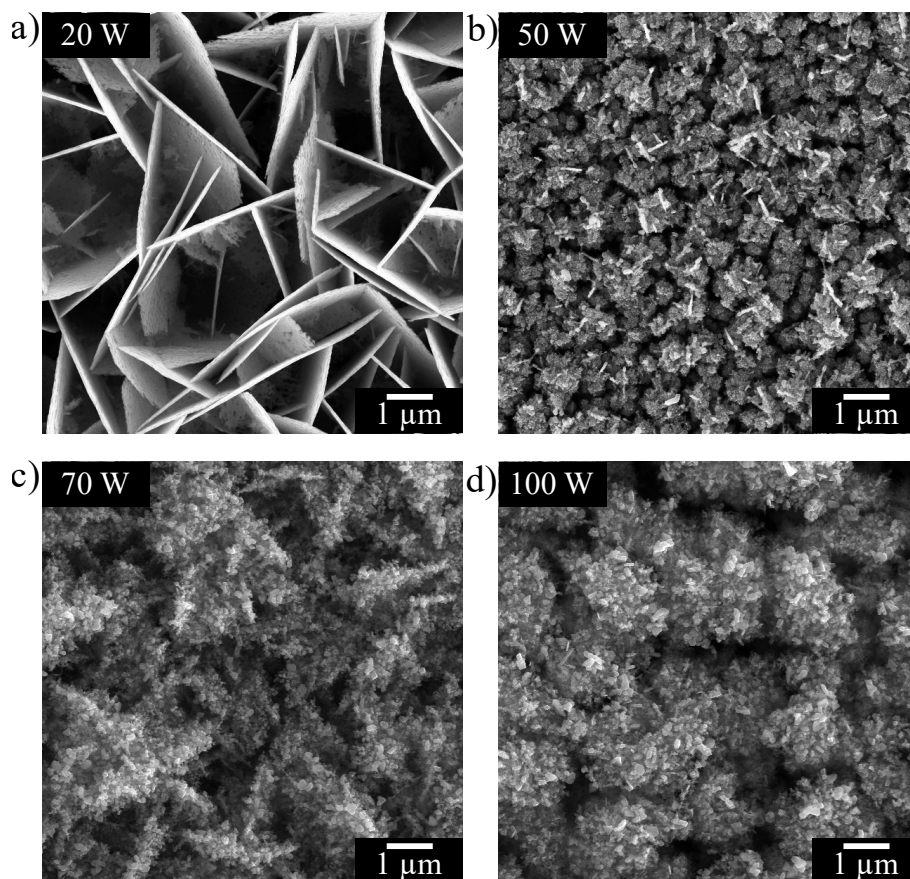


Abbildung 5.17: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Proben zur Untersuchung der Wirkung der Plasmaleistung auf die Abscheidung. Für die PECVD: Si/SiO₂-Wafer mit Kristallorientierung (100), Verdampfungstemperatur bis 200 °C, Substrattemperatur 400 °C, Argon/Stickstoff-Gasgemisch (3:1), 2 mbar Reaktordruck, 27.12 MHz Plasma, *duty cycle* 50%, 8 min Prozesszeit, Plasmaleistung a) 20 W, b) 50 W, c) 70 W, d) 100 W.

Bei einer Plasmaleistung von 20 W wird die bereits zuvor beschriebene zweidimensionale Superstruktur erhalten, die aus kantenverknüpften Nanoplättchen aufgebaut ist (Abb. 5.17 a)). Aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.17 b-d) wird deutlich, dass bei erhöhter Plasmaleistung von 50, 70 oder auch 100 W ebenfalls zweidimensionale Nanoplättchen auf dem Substrat abgeschieden werden. Vermutlich entstehen die Nanoplättchen analog zur 20 W-Abscheidung in der Gasphase. Allerdings sind schon bei einer Leistung von 50 W keine assemblierten Nanowände mehr zu erkennen. Vereinzelt sind noch vertikal ausgerichtete Nanoplättchen sichtbar, welche sich aber nicht zu einer übergeordneten Superstruktur anlagern. Bei weiter steigenden Plasmaleistungen sinkt die Ausrichtung der Nanoplättchen. Je höher die Leistung, desto ungerichteter ist das Produkt.

Zum einen könnte dies daran liegen, dass die Ladungsträgerdichte im Vergleich zu der Partikelkonzentration erhöht ist, sodass Abstoßungsprozesse überwiegen und eine gerichtete Agglomeration unterbunden wird. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass durch die erhöhte Ionisation auch die Partikelkonzentration erhöht ist und das Verhältnis von Partikel- zu Ladungsträgerdichte ähnlich bleibt. Allerdings treffen so viele Partikel auf die Substratoberfläche, dass eine Ausrichtung durch die Diffusion aller Plättchen nicht mehr möglich ist und ein ungeordneter Film abgeschieden wird. Ist die Partikeldichte im Vergleich zur Ladungsträgerdichte deutlich erhöht, findet weniger Aufladung statt, sodass die gerichtete Ausrichtung durch die Abstoßung der geladenen Basalflächen kaum stattfindet.

5.3.4 Möglicher Reaktionsmechanismus

Aus den zuvor beschriebenen Experimenten ergeben sich zunächst mehrere Rückschlüsse, aus denen ein möglicher Reaktionsmechanismus abgeleitet wurde. Einige Reaktionsschritte werden in Tabelle 5.1 präsentiert.

Tabelle 5.1: Auflistung der Reaktionsschritte während der CVD und der PECVD.

	CVD	PECVD
Fragmentierung von $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$	thermische Energie	Eintrag des Plasmas + thermische Energie
Bildung der Nanoplättchen in der Gasphase	vor der Substratoberfläche	über dem Vorläuferreservoir
Ionischer Anteil in Gasphase	hoch	niedrig
2D-Ausrichtung der Nanoplättchen	Diffusion	Diffusion + Aufladungseffekte
Mechanismus Produktbildung	<i>layer-by-layer</i>	<i>edge-to-edge</i>

Nach gründlicher Parametervariation kann ein möglicher Wachstumsmechanismus wie folgt beschrieben werden:

Für die Abscheidung der Kupfersulfid-Superstruktur wird zunächst der kupferorganische Komplex in die Gasphase überführt und entweder durch die erhöhte Gastemperatur vor dem Substrat oder die Energie des Plasmas fragmentiert. Ab einer kritischen Konzentration folgt die Nukleation zu kleinen Cu_{2-x}S -Clustern, die ab einer ausreichend hohen Clusterdichte agglomerieren und Nanoplättchen bilden. Bei der CVD agglomerieren die gebildeten Plättchen weiter bis große, teils unförmige Nanostrukturen mit einer durchschnittlichen Größe von 264.6 nm entstehen. Bei der

PECVD hingegen wird die weitere Agglomeration der Nanoplättchen unterdrückt, indem die Plättchen durch die freien Ladungsträger aufgeladen werden. Hierbei werden die freien Elektronen auf der Plättchenoberfläche absorbiert. Die Kationen folgen und bilden eine Debye-Hülle, wie in Abbildung 5.18 dargestellt. Zwischen den geladenen Plättchen wirken repulsive Kräfte, sodass eine weitere Agglomeration erschwert wird. Es entstehen deutlich kleinere, aber uniforme Partikel mit einer Größe von ca. 55.1 nm. Vereinzelt kommt es in der Gasphase zu einer *edge-to-edge* Anordnung der Plättchen, die durch Ladungsfluktuationen möglich ist. Besonders in der Aus-Phase des Plasmas, in der die Rekombination der freien Ladungsträger dominiert, ist die Ladungsträgerfluktuation erhöht, sodass eine Agglomeration der geladenen Plättchen möglich ist.

Auf dem Substrat werden bei der richtigen Parameterwahl sowohl bei der CVD als auch bei der PECVD zweidimensionale Nanowände durch eine Assemblierung

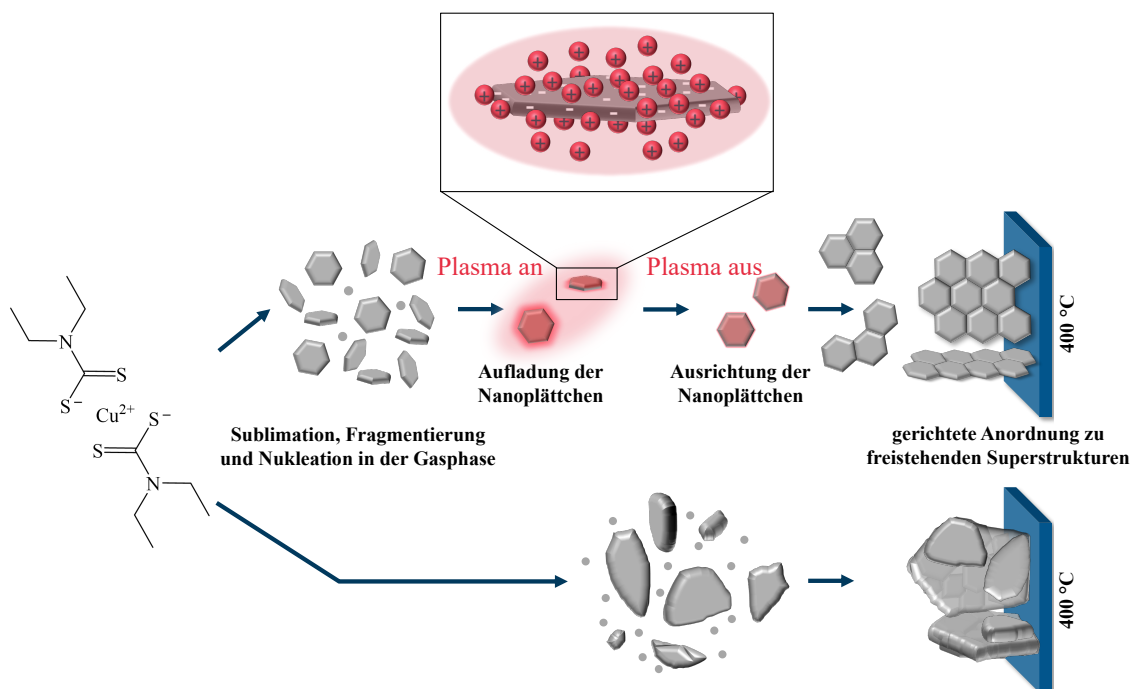


Abbildung 5.18: Schema für die Bildung von freistehenden 2D-Superstrukturen aus [Cu(dedtc)₂] mit Hilfe von Plasmapulsen (oben) und ohne Verwendung von Plasma (unten). In beiden Fällen erfolgen Keimbildung und Wachstum der Kupfersulfid-Strukturen in der Gasphase. Bei der PECVD ist der Anteil an freien Kupfer- und Schwefel-Ionen gering und das Plasma unterstützt die *edge-to-edge* Anlagerung der Nanoplättchen.^{nach[137]}

von Nanoplättchen erhalten. Für die vertikale Anlagerung der Plättchen sollte die Substrattemperatur 400 °C betragen, wodurch die Diffusion der ankommenden Nanoplättchen erhöht und die Ausrichtung zu Nanowänden ermöglicht wird. Bei der PECVD erfolgt ausschließlich eine *edge-to-edge*-Anordnung, sodass die Feinstruktur erkennbar bleibt. Eine wichtige Randbedingung für die *edge-to-edge*-Assemblierung ist die Konzentration der gebildeten Nanoplättchen. Für die Bildung von Nanoplättchen sind milde Plasmabedingungen, wie z. B. eine geringe Plasmaleistung erforderlich, damit die Plättchen-Konzentration noch eine geordnete Ausrichtung zulässt.

Neben der Assemblierung der Plättchen wird bei der CVD außerdem ein *layer-by-layer*-Wachstum beobachtet, das dazu führt, dass die CVD-Nanowände dreimal so dick sind wie die PECVD-Strukturen. Bei der PECVD wird durch die Aufladungseffekte des Plasmas der Partikel und der bereits abgeschiedenen Strukturen ein *layer-by-layer*-Wachstum unterdrückt. Ein *duty cycle* von 50% ist hierbei optimal, sodass Auf- und Entladungsprozesse für die Bildung der Superstruktur aufeinander abgestimmt sind und das Wachstum der Nanowände ausschließlich über eine *edge-to-edge*-Anlagerung stattfindet.

Dadurch, dass die Nanowände der CVD relativ glatt erscheinen, wird vermutet, dass deutlich mehr freie Kupfer- und Schwefelionen verfügbar sind und an den energetisch günstigen Grenzflächen zwischen den Plättchen sowie an freien Gitterplätzen auf den Basalflächen kristallisieren. Bei der PECVD ist die Konzentration der freien Ionen und/oder Radikale geringer, da die Fragmentierung durch das Plasma deutlich früher in der Gasphase erfolgt und die freien Teilchen mehr Zeit zur Nukleation haben, bevor sie auf das Substrat treffen. Die wenigen Ionen/Radikale, die auf das Substrat treffen, kristallisieren ebenfalls an den energetisch bevorzugten Gitterplätzen zwischen den Nanoplättchen. Insgesamt ist bei der PECVD-Superstruktur die Unterstruktur deutlich sichtbar, während diese bei der CVD durch ionisches Wachstum überlagert ist.

Durch diese besondere Art des zweidimensionalen Wachstums ist die Abscheidung komplett unabhängig vom Substrat, wie im Anhang in Abbildung A7 gezeigt. Die

freie Wahl des Substrats ermöglicht beispielsweise eine Anwendung als Absorberschicht in einer Solarzelle.

5.4 Kationenaustausch zu p-n-Heterostrukturen

Die abgeschiedenen Kupfersulfid-Superstrukturen bieten viel Oberfläche und Korngrenzen, um die Reaktivität zu erhöhen oder eine weitere Funktionalisierung zu ermöglichen. Zum Beispiel sind Kationenaustauschreaktionen möglich, um heterostrukturierte Nanowände wie $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{CdS}$ zu erhalten. Der daraus resultierende p-n-Heteroübergang könnte zu einer verbesserten optoelektronischen Leistung führen.

Für die Herstellung von $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{CdS}$ p-n-Heteroübergängen wurden Kationenaustauschreaktionen durchgeführt. Die hohe Kristallinität des mittels PECVD abgeschiedenen Kupfersulfids ist aufgrund des geordneten Anionengitters, in das die Kationen mit höherer Mobilität diffundieren können, günstig für nachfolgende Kationenaustauschreaktionen. Da für jedes eintretende Cd^{2+} zwei Cu^{+} -Ionen gelöst werden, ist der Prozess entropisch begünstigt. Darüber hinaus ist die Austauschreaktion energetisch bevorzugt, da die Gitterenergie von CdS (3460 kJ/mol)^[179] im Vergleich zu Cu_2S (2865 kJ/mol)^[180] höher ist. Außerdem ist die Oberfläche der Kupfersulfid-Nanowände frei von Liganden, so dass der Austausch nicht sterisch oder elektrostatisch behindert wird. Daher kann der partielle Kationenaustausch unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Als Cadmiumquelle wird eine methanolische Lösung von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in einem 160000-fachen Überschuss verwendet. Tri-*n*-butylphosphin (TBP) wird als Ligand zur Förderung der Desolvatisierung der Kupferionen eingesetzt. Im Allgemeinen wird die Reaktion unter Stickstoffatmosphäre und kontinuierlichem Rühren durchgeführt. Zunächst wurde der Austauschprozess auf seine Temperaturabhängigkeit untersucht. Die Austauschreaktionen wurden 1 Stunde lang bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der Siedepunkt von Methanol, der bei 64 °C liegt, stellt die obere Temperaturgrenze dar. Alle Austauschvorgänge

sind nahezu stöchiometrisch, d. h. die EDX-Messungen zeigen, dass die Zunahme von Cadmium der Hälfte der Kupferabnahme entspricht. Leichte Ungenauigkeiten könnten auf die Empfindlichkeit des EDX und vor allem auf die unbekannte Eindringtiefe des Elektronenstrahls zurückzuführen sein. Steigende Reaktionstemperaturen führen zu einer Verstärkung des Kationenaustauschs. Abbildung 5.19 a) zeigt, dass die Kationenaustauschreaktion für eine Stunde bei 20 °C zu einer CdS-Menge von 4% führt. Im Verhältnis zu Schwefel erhöht sich mit steigender Temperatur bis 60 °C der

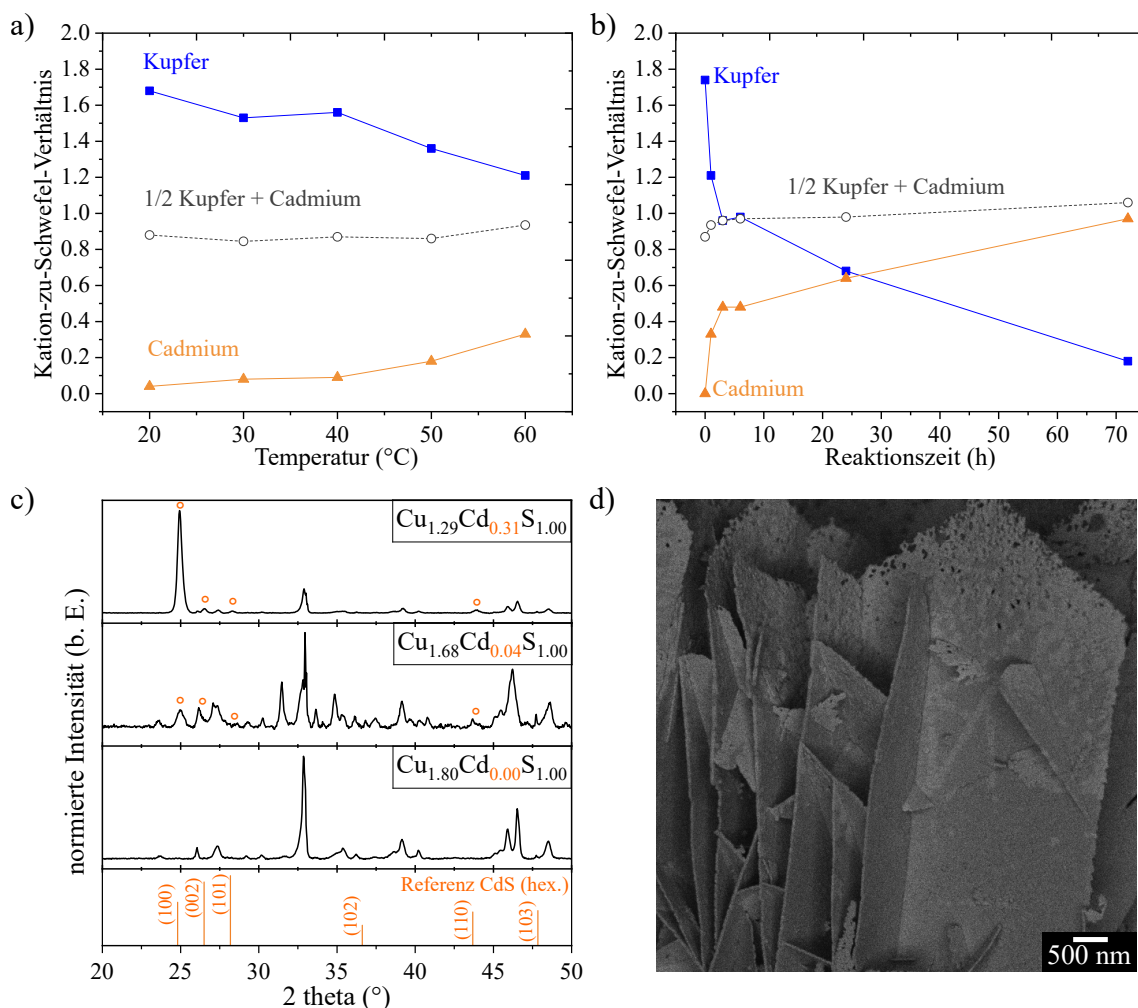


Abbildung 5.19: a) Kupfer und Cadmium im Verhältnis zum Schwefel in den Proben nach Kationenaustauschreaktionen bei verschiedenen Temperaturen und b) nach verschiedenen Reaktionszeiten und 60 °C. Die Datenpunkte sind als Orientierungshilfe für das Auge verbunden. c) XRDs der nicht ausgetauschten Kupfersulfid-Probe und der ausgetauschten Proben bei Raumtemperatur und bei 60 °C bei 1 h Reaktionszeit. Die Referenz von hexagonalem CdS (orange, 00-041-1049) ist am unteren Rand eingefügt. d) Elementspezifisches REM-Bild einer Probe, die für 1 Stunde bei 60 °C ausgetauscht wurde.

Cadmiumanteil auf 33%, während der Kupferanteil um 58% sinkt. Es wird vermutet, dass die Mobilität beider Kationen mit steigenden Temperaturen zunimmt und somit Prozesse wie Diffusion, Desolvatisierung, Dissoziation und Assoziation schneller ablaufen können. Eine Änderung des Lösungsmittels, der TBP-Konzentration oder der Cd^{2+} -Konzentration hatte keinen Einfluss auf den Austausch. Nur in Methanol war das polare Cadmiumsalz und der unpolare Ligand löslich. Da der Austausch bereits mit einem hohen Überschuss an Cd^{2+} erfolgt, führte eine weitere Erhöhung der Konzentration nicht zu einer Verbesserung der Austauschreaktion. Sowohl die Verringerung als auch die Erhöhung der zugesetzten TBP-Menge führte zu einer Verringerung der ausgetauschten Anteils. Es wird vermutet, dass eine geringere Konzentration die Desolvatisierung und Bindung der Kupferionen beeinflusst, während ein Überschuss an TBP auch zur Komplexbildung des Cadmiums führen könnte. In beiden Fällen wird die Austauschreaktion behindert und läuft langsamer ab. Daher muss die Reaktionszeit berücksichtigt werden. In Abbildung 5.19 b) sind die EDX-Daten der Kationenanteile nach bestimmten Reaktionszeiten bei 60 °C Reaktionstemperatur dargestellt. Im Allgemeinen nimmt der Anteil der ausgetauschten Kationen mit zunehmender Reaktionszeit zu. Innerhalb der ersten 3 Stunden wird im Verhältnis zu Schwefel ein Cadmiumanteil von 48% in der Probe nachgewiesen. Dies entspricht einer Austauschrate von 16% pro Stunde. Danach sinkt die Austauschrate deutlich auf 0.7% pro Stunde, so dass nach 72 Stunden Reaktionszeit ein nahezu vollständiger Austausch erreicht ist. Es könnte also zwei Austauschdynamiken geben. Der Beginn des Austauschs könnte schneller sein, weil der obere Teil der Wände für die Reagenzien in Lösung zugänglicher ist als der untere Teil, der von den dichter stehenden Wänden abgeschattet wird. Wenn die Austauschreaktion segmentiert ist und am oberen Rand beginnt, nimmt die Diffusionslänge der Kationen durch den Kristall mit zunehmend ausgetauschter Menge zu. Folglich ist eine zunehmende Verlangsamung des Gesamtaustausches zu erkennen. Die Austauschreaktion scheint jedoch nicht begrenzt zu sein, so dass es möglich ist, die $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{CdS}$ -Zusammensetzung des Heteroübergangs einzustellen, indem die Kationenaustauschreaktion bei 60 °C für

die gewünschte Reaktionszeit durchgeführt wird.

Um auszuschließen, dass die Cd^{2+} -Kationen zufällig in den Kristall diffundieren und hauptsächlich zur Dotierung führen, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.19 c) dargestellt. Das untere XRD entspricht der ursprünglichen Cu_{2-x}S -Probe, die in zwei gleiche Teile zerbrochen und später für den Austausch verwendet wurde. Sie besteht aus monoklinem Cu_2S und tetragonalem $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, wie zuvor beschrieben. In den ausgetauschten Proben mit einem relativen Anteil von 4% und 31% CdS sind zusätzliche Reflexe sichtbar, die auf hexagonales $\text{CdS}^{[181]}$ zurückgeführt werden können. Je höher der ausgetauschte Anteil ist, desto dominanter ist der (100)-Reflex bei 24.8° , während die monoklinen und tetragonalen Reflexe von Kupfersulfid gleichermaßen abnehmen. Interessanterweise bleibt die ursprüngliche Kristallstruktur von Kupfersulfid nicht erhalten. Stattdessen erscheint CdS in einer hexagonalen Struktur. Da die Zellparameter des hexagonalen CdS kleiner sind als die von Kupfersulfid, wird angenommen, dass sich die Schwefelanionen während des Kationenaustauschprozesses verschieben müssen. Obwohl die Zellparameter unterschiedlich sind, blieb die ursprüngliche Morphologie, wie in Abbildung A8 des Anhangs gezeigt, erhalten. Interessanterweise sind keine zusätzlichen kugelförmigen Partikel aus Cu_{2-x}S und CdS zu sehen, was darauf hindeutet, dass keine seitliche Keimbildung stattfand.

Zur Klärung der Austauschrichtung wurde eine frisch gebrochene Probe mittels REM mit einem energiewahlweisen Rückstreuelektronendetektor untersucht und eine elementspezifische Kartierung eines Querschnitts erstellt. Die Daten sind in Abbildung 5.19 d) dargestellt. Das Signal der rückgestreuten Elektronen stammt von der Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Kernen der Probenatome. Die Elektronen werden elastisch gestreut und die Bilder zeigen einen Materialkontrast, der auf Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Probe zurückzuführen ist. Schwerere Elemente zeigen eine stärkere Streuung und erscheinen auf dem Bild heller.^[182] So wird festgestellt, dass die helleren Flecken Cadmium (Ordnungszahl 48) enthalten, während der dunklere Teil dem leichteren Element Kupfer (Ordnungszahl

29) entspricht. Im Allgemeinen ist zu erkennen, dass im oberen Teil der Wand mehr Cadmium nachgewiesen wird, was bestätigt, dass der Austausch an der Oberseite der Nanowand beginnt. Vereinzelt hellere Cadmiumspuren sind jedoch auch auf den Basalflächen der Nanowand zu sehen, insbesondere um ausgeprägte Korngrenzen der Superstruktur. Dies ist nicht überraschend, da diese Grenzen Orte mit höherer Energie sind.

Allgemein beginnt der Austausch an der Oberkante der Kupfersulfid-Superstrukturen, während Austauschreaktionen auch an den Korngrenzen der zusammengesetzten Unterstrukturen stattfinden. Von dort aus diffundieren die Kationen weiter in den Kristall. Die Korngrenzen am unteren Teil der Wände werden möglicherweise von den umgebenden Wänden abgeschirmt, so dass der Austausch dort begrenzt ist.

Die reaktive, korngrenzenreiche Oberfläche der im Plasma abgeschiedenen löchrigen Überstruktur ist prädestiniert für einen effektiven Kationenaustausch zur Bildung von p-n heterostrukturierten Nanowänden wie $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{CdS}$. Eine Untersuchung des Kationenaustauschs an den glatteren CVD-Wänden sollte zeigen, ob diese trotz der homogenen Oberfläche ebenfalls austauschfähig sind. Während eine 1-stündige Kationenaustauschreaktion bei 60 °C an einer Superstruktur zu einem Austausch zu ca. 33% CdS führt, werden bei einer CVD-Probe nur 22% ausgetauscht. Das liegt zum einen an der erhöhten Dicke der CVD-Struktur, durch die die benötigte Diffusionslänge der Ionen innerhalb des Kristalls erhöht wird, sowie an der geringeren Anzahl der Korngrenzen der Nanowände. Ein elementspezifisches REM-Bild (Abb. A9 im Anhang) zeigt, dass der Kationenaustausch ebenfalls an den Spitzen der Nanowände beginnt. Außerdem werden auch einige Inseln innerhalb der Basalflächen beobachtet an denen der Austausch voranschreitet. Die Inseln könnten ebenfalls an Korngrenzen sowie an den Stufenkanten der zweidimensionalen Lagen beginnen.

Erste Experimente haben bestätigt, dass der Kationenaustausch auf den löchrigen Überstrukturen effizienter abläuft als auf den massiveren/kontinuierlichen Nanowänden, die ohne Plasma abgeschieden wurden. Dies lässt sich auf die vielen Korngrenzen

und Lücken der Feinstruktur zurückführen, an denen Kationen vermehrt in den Kristall eindringen und zu p-n-Heterostrukturen ausgetauscht werden können.

6 | Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, zweidimensionale Kupfersulfid-Nanowände mittels (plasmaunterstützter) chemischer Gasphasenabscheidung herzustellen. Es stellte sich heraus, dass mit der in der Arbeitsgruppe bereits etablierten Methode neuartige Superstrukturen abgeschieden werden konnten. Die vertikal ausgerichteten Superstrukturen bestehen aus kantenverknüpften zweidimensionalen Nanoplättchen, dessen Verknüpfung näher untersucht werden sollte. Daraus sollte ein Mechanismus zur Bildung der bisher unbekanntenen Überstruktur formuliert werden.

Zunächst wurde die festphasige Einkomponentenvorläuferverbindung Bis[bis(*N,N*-diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)] ($[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$) mittels thermogravimetrischer Analyse auf das Sublimationsverhalten untersucht. Es zeigte sich in der gleichzeitig aufgenommenen differenzkalorimetischen Untersuchung, dass bei ca. 200 °C ein lokales Maximum auf einen Schmelzvorgang hindeutet. Dieser konnte ebenso während der Synthese mit bloßem Auge beobachtet werden und wurde als Monomerisierung des Komplexes zu $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ aufgefasst. $\text{Cu}(\text{dedtc})_2$ sublimiert bei Niederdruck ab einer Temperatur von 190 °C, sodass der kupferorganische Komplex in monomerer Form zersetzungsfrei in die Gasphase übergeht. Die Analyse von Bindungslängen, die aus einer Einkristallbeugung erhalten wurde, und Bindungsstärken, erhalten aus DFT-Kalkulationen, ergab, dass bei relativ geringer Energiezufuhr die Elemente Kupfer und Schwefel im Reaktor freigesetzt werden. Folglich ist $[\text{Cu}(\text{dedtc})_2]_2$ als Einkomponentenvorläuferverbindung für die (PE-)CVD von Kupfersulfid prinzipiell geeignet.

Es konnten erfolgreich zweidimensionale Cu_{2-x}S -Nanowände auf einem 400 °C heißen

Si/SiO₂-Substrat mittels chemischer Gasphasenabscheidung gewachsen werden. Die Kristallstruktur wurde durch Röntgendiffraktometrie als Mischung aus tetragonalem Cu_{1.96}S und hexagonalem CuS identifiziert. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ergaben eine Höhe der Nanowände von 15.18 µm bei einer Dicke von 77.2 nm nach nur 8-minütiger Abscheidungsdauer.

Um eine kontrollierte Fragmentierung und ein dünneres Produkt zu erhalten, wurden milde Plasmapulse (27.12 MHz, 20 W, 1 s an, 1 s aus) eingesetzt. Die entstandenen Nanowände wiesen eine Höhe von 14.86 µm und eine Dicke von 28.4 nm auf. Tatsächlich konnten mittels gepulster PECVD dünnere Strukturen erhalten werden. Bei genauerer REM-Untersuchung offenbarte sich eine Unterstruktur der Nanowände. Zweidimensionale Nanoplättchen lagerten sich in einer *edge-to-edge*-Konfiguration zu vertikal ausgerichteten Superstrukturen an.

Mittels (hochauflösender) Transmissionselektronenmikroskopie konnte die Superstruktur hinsichtlich der kristallinen Verknüpfung der monomeren Bausteine genauer untersucht werden. Die Plättchen wiesen eine hohe Kristallinität auf und konnten tetragonalem Cu_{1.96}S zugeordnet werden. Außerdem wurde zwischen den zweidimensionalen Nanoplättchen kristallines Material nachgewiesen. Wiederholende Atomlagen über mehrere Nanoplättchen und gleichmäßige Kristallversätze über große Fragmente lassen auf eine übergeordnete kristalline Vorzugsachse in (010)-Richtung schließen. Die Bildung von Nanoplättchen innerhalb der Gasphase wurde durch die Intensitätsabnahme in einem *in-situ* Transmissionsexperiment indiziert. Nachgewiesen wurden die Plättchen, indem TEM-Grids während der Verdampfung der Vorläuferverbindung bei einer CVD und einer PECVD in den Reaktionsraum für 1 s platziert wurden. Es ergab sich, dass sowohl bei der CVD als auch bei der PECVD Nanoplättchen gebildet wurden, wobei die der PECVD deutlich kleiner und morphologisch einheitlicher erschienen.

Bei der CVD wird der Komplex erst kurz vor dem geheizten Substrat fragmentiert, sodass keine homogenen Plättchen gebildet werden können. Außerdem bleibt ein höherer Anteil an ionischem Kupfer und Schwefel ungebunden, sodass die gebildete

2D-Superstruktur durch ionische Kristallisation besonders an den energiereichen Korngrenzen überwachsen wird. Zusätzlich findet ein *layer-by-layer*-Wachstum statt, sodass das Produkt 60% dicker ist. Bei der PECVD hingegen bilden sich die Nanoplättchen bereits über dem Reservoir der Vorläuferverbindung, da bereits dort durch die Plasmapulse Fragmentierung und Nukleation ermöglicht wird. Die Nanostrukturen stoßen sich ab einer bestimmten Größe durch Aufladungseffekte ab, sodass keine Agglomeration, sondern nur noch ionisches Wachstum stattfinden kann. Folglich entstehen einheitlichere Nanoplättchen in der Gasphase. Die Konzentration freier Kupfer- und Schwefelionen ist durch den räumlich früheren Umsatz vermindert, sodass die Feinstruktur der ausgerichteten Plättchen erhalten bleibt. Durch die Aufladung der Oberflächen im Plasma und durch resultierende repulsive Kräfte wird das *layer-by-layer*-Wachstum unterdrückt. Es findet ausschließlich die *edge-to-edge*-Anlagerung mit geringem ionischen Wachstum an den Korngrenzen statt.

Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die Konnektivität der einzelnen Nanoplättchen der Superstruktur. Die spezifische Leitfähigkeit der Superstruktur ist mit 1550.6 S/cm um etwa 25% geringer als die der CVD-Probe (6732.3 S/cm). Dies ist hauptsächlich auf die Lücken zwischen den Nanoplättchen zurückzuführen, die Rekombinationsstellen für Ladungsträger darstellen. Vor allem aber sind die grenzflächenreichen Überstrukturen für einen effektiven Kationenaustausch zur Bildung von p-n heterostrukturierten Nanowänden wie $\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{CdS}$ geeignet.




Die einzigartige Methode, Nanoplättchen durch den Einsatz von Plasmapulsen kantenverknüpft zu Superstrukturen anzuordnen, ermöglicht eine weitere Grundlage der Forschung an neuartigen Materialien. Zukünftig könnte die Methode der Herstellung der vertikal ausgerichteten Superstruktur auf weitere Materialien übertragen werden.





Kupfersulfid als Basis ist ideal, um partiell oder vollständig zu unterschiedlichsten Materialien ausgetauscht zu werden, um in vielfältigen Bereichen Anwendung zu finden. Die reaktive, korngrenzenreiche Oberfläche der löchrigen Überstrukturen





ist prädestiniert für z. B. katalytische Reaktionen, die an der Oberfläche stattfinden. Zukünftige Studien werden sich auf die weitere Aufklärung des detaillierten Bildungsmechanismus der Überstruktur im Plasma sowie auf die elektrische Charakterisierung der Nanowände konzentrieren, um ihre Eignung für optoelektronische und photokatalytische Anwendungen zu überprüfen.





7 | Sicherheit und Entsorgung

Tabelle 7.1: Auflistung der verwendeten Stoffe und Chemikalien mit Angabe der jeweiligen Gefahrensymbole, Signalwörter, H-Sätze, P-Sätze und der Entsorgung (Stand: November 2022).^[183,184]

Chemikalie	Gefahrensymbole & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Aceton	 „Gefahr“	H225, H319, H336, EUH066.	P210, P240, P305+P351+P338, P403+P233.	(a)
Argon	 „Achtung“	H280.	P403.	(b)
Bis[bis(<i>N,N</i> -diethyldithiocarbamato)-Kupfer(II)]	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.			(c)
Cadmiumdichlorid-Monohydrat	 „Gefahr“	H301, H330, H340, H350, H372, H360FD, H410.	P201, P273, P301+P310+P330, P304+P340+P310.	(d)

Chemikalie	Gefahrensymbole & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Cadmiumnitrat-Tetrahydrat	 „Gefahr“	H301, H312, H330, H340, H350, H372, H410.	P201, P260, P301+P330+P331 +P310, P304+P340+P310, P308+P313, P403+P233, P405.	(d)
Dimethylsulfoxid	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.			(a)
Ethylacetat	 „Gefahr“	H225, H319, H336, EUH066.	P210, P233, P240, P305+P351+P338, P403+P235.	(a)
Glycerin	Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.			(a)
Isopropanol	 „Gefahr“	H225, H319, H336.	P210, P240, P305+P351+P338, P403+P233.	(a)
Kupferdichlorid	 „Gefahr“	H302+H312, H315, H318, H410.	P273, P280, P301+P312+P330, P302+P352+P312, P305+P351+P338 +P310.	(d)

Chemikalie	Gefahrensymbole & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Kupfer(I)-sulfid		Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.		(c)
Kupfer(II)-sulfid		Kein gefährlicher Stoff oder gefährliches Gemisch gemäß der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008.		(c)
Methanol	 „Gefahr“	H225, H301+H311 +H331, H370.	P210, P233, P280, P301+P310, P303+P361+P353, P304+P340+P311.	(a)
Natriumdiethyl- dithiocarbamat- Trihydrat	 „Achtung“	H302, H315, H319, H335, H400.	P261, P270, P273, P280, P305+P351+P338, P310.	(d)
Natriumortho- silikat	 „Gefahr“	H302, H314, H335.	P280, P301+P330+P331, P303+P361+P338, P305+P351+P338, P310, P304+P340.	(d)
Quecksilber	 „Gefahr“	H330, H360D, H372, H410.	P201, P273, P304+P340, P308+P310.	(e)

Chemikalie	Gefahrensymbole & Signalwort	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Stickstoff		H280.	P403.	(b)
	„Achtung“			
Tetrachlorethen		H315, H317, H319, H336, H351, H411.	P202, P273, P280, P302+P352, P305+P351+P338, P308+P313.	(f)
	„Achtung“			
Tri- <i>n</i> -butylphosphin		H226, H250, H302, H312, H314, H411.	P210, P303+P361+P353, P231+P232, P301+P330+P331, P305+P351+P338, P310.	(g)
	„Gefahr“			
Toluol		H225, H304, H315, H336, H361d, H373.	P210, P240, P301+P310+P330, P302+P352, P314, P403+P233.	(a)
	„Gefahr“			

Entsorgungsschlüssel

- (a) In Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel entsorgen.
- (b) Druckgasbehälter nicht bis zum völligen Druckausgleich entleeren. An den Lieferanten zurückgeben.
- (c) In Sammelbehälter für kontaminierte Betriebsmittel entsorgen.
- (d) In Sammelbehälter für giftige Feststoffe entsorgen.
- (e) In Sammelbehälter für Quecksilber-Reste entsorgen.
- (f) In Sammelbehälter für halogenhaltige organische Lösungsmittel entsorgen.
- (g) Kontrolliert abreagieren lassen, Reste in Methanol lösen und anschließend in Sammelbehälter für halogenfreie organische Lösungsmittel.

H-Sätze

H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.
H226	Flüssigkeit und Dampf entzündbar.
H250	Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H350	Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H360D	Kann das Kind im Mutterleib schädigen.

H360FD	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.
H370	Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H372	Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H373	Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).
H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H301+H311+H331	Giftig bei Verschlucken, Hautkontakt oder Einatmen.
H302+H312	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Hautkontakt.
EUH066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.

P-Sätze

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P260	Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol vermeiden.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.
P231+P232	Inhalt unter inertem Gas/... handhaben und aufbewahren. Vor Feuchtigkeit schützen.
P310	Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P301+P310	Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum, oder Arzt.
P301+P310+P330	Bei Verschlucken: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. Mund ausspülen.
P301+P312+P330	Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen. Mund ausspülen.
P301+P330+P331	Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen.
P301+P330+P331 +P310	Bei Verschlucken: Mund ausspülen. Kein Erbrechen herbeiführen. Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.

-
- P302+P352 Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser/... waschen.
- P302+P352+P312 Bei Berührung mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen. Bei Unwohlsein Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P303+P361+P353 Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen oder duschen.
- P304+P340 Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.
- P304+P340+P310 Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P304+P340+P311 Bei Einatmen: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen. Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P305+P351+P338
+P310 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P308+P310 Bei Exposition oder falls betroffen: Sofort Giftinformationszentrum oder Arzt anrufen.
- P308+P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- P405 Unter Verschluss aufbewahren.
- P403+P233 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.

- P403+P235 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.
- P403+P233 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Behälter dicht verschlossen halten.
- P403+P235 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren. Kühl halten.

Literaturverzeichnis

- [1] D. García-Lojo, S. Núñez-Sánchez, S. Gómez-Graña, M. Grzelczak, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Accounts of chemical research* **2019**, *52*, 1855–1864.
- [2] A. S. Baimuratov, I. D. Rukhlenko, V. K. Turkov, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1727.
- [3] Y. Ma, T. Morosuk, J. Luo, M. Liu, J. Liu, *Energy Conversion and Management* **2020**, *206*, 112290.
- [4] Y. Chen, Y. Yang, A. A. Orr, P. Makam, B. Redko, E. Haimov, Y. Wang, L. J. W. Shimon, S. Rencus-lazar, M. Ju, P. Tamamis, H. Dong, E. Gazit, *Angewandte Chemie* **2021**, *133*, 17301–17307.
- [5] H. Weller, *Advanced Materials* **1993**, *5*, 88–95.
- [6] S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Woodhead Publishing, **2018**.
- [7] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, *Nano Letters* **2015**, *15*, 3692–3696.
- [8] J. Tian, G. Cao, *Nano Reviews* **2013**, *4*, 22578.
- [9] R. M. Navarro Yerga, M. Consuelo Álvarez Galván, F. del Valle, J. A. Villoria de la Mano, J. L. Fierro, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 471–485.
- [10] S. R. Morrison, *Sensors and Actuators* **1982**, *2*, 329–341.

- [11] P. D. Cunningham, J. B. Souza, I. Fedin, C. She, B. Lee, D. V. Talapin, *ACS Nano* **2016**, *10*, 5769–5781.
- [12] W. Cai, T. Gao, H. Hong, J. Sun, *Nanotechnology Science and Applications* **2008**, *1*, 17–32.
- [13] M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 11220–11289.
- [14] D. Dong, L. W. Yap, D. M. Smilgies, K. J. Si, Q. Shi, W. Cheng, *Nanoscale* **2018**, *10*, 5065–5071.
- [15] P. Yang, I. Arfaoui, T. Cren, N. Goubet, M. P. Pileni, *Nano Letters* **2012**, *12*, 2051–2055.
- [16] S. Gómez-Graña, J. Pérez-Juste, R. A. Alvarez-Puebla, A. Guerrero-Martínez, L. M. Liz-Marzán, *Advanced Optical Materials* **2013**, *1*, 477–481.
- [17] Y. A. Vlasov, X. Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature* **2001**, *414*, 289–293.
- [18] A. Dreyer, A. Feld, A. Kornowski, E. D. Yilmaz, H. Noei, A. Meyer, T. Krekeler, C. Jiao, A. Stierle, V. Abetz, H. Weller, G. A. Schneider, *Nature Materials* **2016**, *15*, 522–528.
- [19] E. Josten, E. Wetterskog, A. Glavic, P. Boesecke, A. Feoktystov, E. Brauweiler-Reuters, U. Rücker, G. Salazar-Alvarez, T. Brückel, L. Bergström, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 2802.
- [20] D. J. Norris, E. G. Arlinghaus, L. Meng, R. Heiny, L. E. Scriven, *Advanced Materials* **2004**, *16*, 1393–1399.
- [21] C. W. Liao, Y. S. Lin, K. Chanda, Y. F. Song, M. H. Huang, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 2684–2693.
- [22] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, J. R. Heath, *Science* **1997**, *277*, 1978–1981.
- [23] A. R. Tao, J. Huang, P. Yang, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 1662–1673.

-
- [24] P. Yang, *Nature* **2003**, *425*, 243–244.
- [25] M. C. Wang, B. D. Gates, *Materials Today* **2009**, *12*, 34–43.
- [26] Y. Gao, M. C. Weidman, W. A. Tisdale, *Nano Letters* **2017**, *17*, 3837–3843.
- [27] F. Liebig, R. M. Sarhan, M. Sander, W. Koopman, R. Schuetz, M. Bargheer, J. Koetz, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 20247–20253.
- [28] R. Momper, H. Zhang, S. Chen, H. Halim, E. Johannes, S. Yordanov, D. Braga, B. Blülle, D. Doblus, T. Kraus, M. Bonn, H. I. Wang, A. Riedinger, *Nano Letters* **2020**, *20*, 4102–4110.
- [29] H. R. Wenk, P. van Houtte, *Reports on Progress in Physics* **2004**, *67*, 1367–1428.
- [30] X.-S. Du, M. Mo, R. Zheng, S.-H. Lim, Y. Meng, Y.-W. Mai, *Crystal Growth and Design* **2008**, *8*, 2032–2035.
- [31] X. Li, M. Wang, H. Shen, Y. Zhang, H. Wang, L. S. Li, *Chemistry - A European Journal* **2011**, *17*, 10357–10364.
- [32] C. Ruhmlied, Y. J. Lee, C. Strelow, T. Kipp, A. Mews, *Journal of Materials Chemistry C* **2019**, *7*, 10098–10110.
- [33] C. Ruhmlied, Dissertation, Universität Hamburg, **2020**.
- [34] R. Merlino, *Advances in Physics: X* **2021**, *6*, 1873859.
- [35] T. Tsangas, C. Ruhmlied, S. Hentschel, H. Noei, A. Stierle, T. Kipp, A. Mews, *Chemistry of Materials* **2022**, *34*, 1157–1166.
- [36] M. Liu, X. Xue, C. Ghosh, X. Liu, Y. Liu, E. P. Furlani, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2584–2590.
- [37] Y. Wang, L. Liu, Q. Wang, S. Hu, P. Zou, J. Shi, X. Zhang, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 015705.
- [38] R. Mulla, M. H. K. Rabinal, *Energy Technology* **2019**, *7*, 1800850.
- [39] W. van der Stam, S. Gudjonsdottir, W. H. Evers, A. J. Houtepen, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 13208–13217.

- [40] K. Ren, P. Yin, Y. Zhou, X. Cao, C. Dong, L. Cui, H. Liu, X. Du, *Small* **2017**, *13*, 1700867–1700873.
- [41] F. Cardon, W. P. Gomes, W. Dekeyser, *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, Plenum Press, New York, **1981**.
- [42] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 5. Aufl., De Gruyter Oldenburg, Berlin, Boston, **2017**.
- [43] F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [44] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*, 5. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1999**.
- [45] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley VHC, Weinheim, **2013**.
- [46] M. Benelmekki, *Nanomaterials*, Morgan & Claypool Publishers, San Rafael, **2019**.
- [47] A. M. Smith, S. Nie, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 190–200.
- [48] Z. Tian, C. Guo, M. Zhao, R. Li, J. Xue, *ACS Nano* **2017**, *11*, 2219–2226.
- [49] C. Xin, J. Zheng, Y. Su, S. Li, B. Zhang, Y. Feng, F. Pan, *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 22663–22669.
- [50] K. M. Mayer, J. H. Hafner, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3828–3857.
- [51] S. Liu, X. Pan, H. Liu, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 5943–5953.
- [52] S. Wang, A. Riedinger, H. Li, C. Fu, H. Liu, L. Li, T. Liu, L. Tan, M. J. Barthel, G. Pugliese, F. De Donato, M. Scotto D’Abbusco, X. Meng, L. Manna, H. Meng, T. Pellegrino, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1788–1800.
- [53] A. S. Baimuratov, I. D. Rukhlenko, V. K. Turkov, A. V. Baranov, A. V. Fedorov, *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1727.
- [54] B. A. Grzybowski, C. E. Wilmer, J. Kim, K. P. Browne, K. J. Bishop, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1110–1128.

-
- [55] A. Maier, D. Lapkin, N. Mukharamova, P. Frech, D. Assalauova, A. Ignatenko, R. Khubbutdinov, S. Lazarev, M. Sprung, F. Laible, R. Löffler, N. Previdi, A. Bräuer, T. Günkel, M. Fleischer, F. Schreiber, I. A. Vartanyants, M. Scheele, *Advanced Materials* **2020**, *32*.
- [56] K. S. Sugi, A. Maier, M. Scheele, *Chemical Communications* **2022**, *58*, 6998–7017.
- [57] C. D. Dushkin, G. S. Lazarov, S. N. Kotsev, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Colloid and Polymer Science* **1999**, *277*, 914–930.
- [58] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 2132–2140.
- [59] Y. Masuda, *KONA Powder and Particle Journal* **2007**, *25*, 244–254.
- [60] Y. Yin, Y. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 2048–2049.
- [61] F. Bai, D. Wang, Z. Huo, W. Chen, L. Liu, X. Liang, C. Chen, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 6770–6773.
- [62] B. De Nijs, S. Dussi, F. Smalenburg, J. D. Meeldijk, D. J. Groenendijk, L. Filion, A. Imhof, A. Van Blaaderen, M. Dijkstra, *Nature Materials* **2015**, *14*, 56–60.
- [63] W. H. Evers, B. Goris, S. Bals, M. Casavola, J. de Graaf, R. van Roij, M. Dijkstra, D. Vanmaekelbergh, *Nano Letters* **2013**, *13*, 2317–2323.
- [64] M. A. Boles, D. V. Talapin, *Science* **2014**, *344*, 1340–1341.
- [65] B. Choi, D. Shin, H. S. Lee, H. Song, *Nanoscale* **2022**, *14*, 3387–3397.
- [66] K. Skucha, Z. Fan, K. Jeon, A. Javey, B. Boser, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *145*, 232–238.
- [67] J. J. Gilman, *Journal of Applied Physics* **1960**, *31*, 2208–2218.
- [68] U. Stroth, *Plasmaphysik*, 2. Aufl., Springer-Spektrum, Berlin, **2018**.

- [69] M. Höltig, C. Ruhmlieb, C. Strelow, T. Kipp, A. Mews, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2015**, *229*, 301–316.
- [70] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690–1693.
- [71] W. S. Wong, G. Liu, N. Nasiri, C. Hao, Z. Wang, A. Tricoli, *ACS Nano* **2017**, *11*, 587–596.
- [72] F. Venturi, M. Calizzi, S. Bals, T. Perkisas, L. Pasquini, *Materials Research Express* **2015**, *2*, 015007.
- [73] K. Ostrikov, *Reviews of Modern Physics* **2005**, *77*, 489–511.
- [74] J.-H. Park, T. S. Sudarshan, *Chemical Vapor Deposition*, 2. Aufl., ASM International, **2001**.
- [75] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*, 1. Aufl., Springer New York, New York, **2008**.
- [76] J. V. Barth, H. Brune, *Physik in unserer Zeit* **1998**, *29*, 251–260.
- [77] L. A. Arzimowitsch, *Elementare Plasmaphysik*, Akademie-Verlag, Berlin, **1972**.
- [78] G. Franz, *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2004**.
- [79] F. Kirchner, *Zeitschrift für Naturforschung A* **1948**, *3*, 620–624.
- [80] Bundesnetzagentur, *Allgemeinzuteilung von Frequenzen in den Frequenzteilbereichen gemäß Frequenzbereichszuweisungsplanverordnung (FreqBZPV), Teil B: Nutzungsbestimmungen (NB) D138 und D150 für die Nutzung durch die Allgemeinheit für ISM-Anwendungen*, **2003**.
- [81] K.-U. Riemann, *Plasma Sources Science and Technology* **2009**, *18*, 014006.
- [82] H. Schmitz, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **1999**.
- [83] A. von Keudell, V. Schulz-von der Gathen, *Plasma Sources Science and Technology* **2017**, *26*, 113001.

-
- [84] L. Martinu, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, William Andrew, **2010**, Kap. 9, S. 392–465.
- [85] A. Grill, *Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*, Wiley-IEEE Press, **1994**.
- [86] P. K. Shukla, *Physics of Plasmas* **2001**, *8*, 1791–1803.
- [87] O. Havnes, T. K. Aanesen, F. Melandsø, *Journal of Geophysical Research* **1990**, *95*, 6581.
- [88] Y. N. Nejoh, *Physics of Plasmas* **1997**, *4*, 2813–2819.
- [89] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, S. Lebib, Y. Poissant, *Pure and Applied Chemistry* **2002**, *74*, 359–367.
- [90] L. Boufendi, M. C. Jouanny, E. Kovacevic, J. Berndt, M. Mikikian, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 174035.
- [91] O. Ishihara, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2007**, *40*.
- [92] L. Couédel, M. Mikikian, L. Boufendi, A. A. Samarian, *Physical Review E - Statistical Nonlinear and Soft Matter Physics* **2006**, *74*, 026403.
- [93] C. Hollenstein, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **2000**, *42*, R93–R104.
- [94] L. Boufendi, A. Bouchoule, *Plasma Sources Science and Technology* **1994**, *3*, 262–267.
- [95] C. Courteille, C. Hollenstein, J.-L. Drier, P. Gay, W. Schwarzenbach, A. A. Howling, E. Bertran, G. Viera, R. Martins, A. Macarico, *Journal of Applied Physics* **1996**, *80*, 2069–2078.
- [96] H. Kawasaki, J. Kida, K. Sakamoto, T. Fukuzawa, M. Shiratani, Y. Watanabe, *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 5665–5669.
- [97] M. Bonitz, N. Horing, P. Ludwig, *Introduction to Complex Plasmas*, Bd. 59, 1. Aufl., Springer, Berlin-Heidelberg, **2010**.
- [98] A. M. Ignatov, *Plasma Physics Reports* **2005**, *31*, 46–56.

- [99] J. Goree, *Plasma Sources Science and Technology* **1994**, *3*, 400–406.
- [100] Y. Watanabe, M. Shiratani, H. Kawasaki, S. Singh, T. Fukuzawa, Y. Ueda, H. Ohkura, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum Surfaces and Films* **1996**, *14*, 540–545.
- [101] U. R. Kortshagen, R. M. Sankaran, R. N. Pereira, S. L. Girshick, J. J. Wu, E. S. Aydil, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 11061–11127.
- [102] M. Shiratani, H. Kawasaki, T. Fukuzawa, H. Tsuruoka, T. Yoshioka, Y. Watanabe, *Applied Physics Letters* **1994**, *65*, 1900–1902.
- [103] S. A. Khrapak, S. V. Ratynskaia, A. V. Zobnin, A. D. Usachev, V. V. Yaroshenko, M. H. Thoma, M. Kretschmer, H. Höfner, G. E. Morfill, O. F. Petrov, V. E. Fortov, *Physical Review E* **2005**, *72*, 016406.
- [104] A. Bouchoule, L. Boufendi, *Plasma Sources Science and Technology* **1993**, *2*, 204–213.
- [105] N. W. Buerger, *Economic Geology* **1941**, *36*, 19–44.
- [106] E. H. Roseboom Jr., *Am. Mineral* **1962**, *47*, 1181–1184.
- [107] H. Rau, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1967**, *28*, 903–916.
- [108] Y. Takeuchi, Y. Kudoh, G. Sato, *Zeitschrift für Kristallographie* **1985**, *173*, 119–128.
- [109] H. T. Evans, *Zeitschrift für Kristallographie* **1979**, *150*, 299–320.
- [110] A. Janosi, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 311–312.
- [111] S. Conejeros, I. D. P. Moreira, P. Alemany, E. Canadell, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 12402–12406.
- [112] R. W. Potter, *Economic Geology* **1977**, *72*, 1524–1542.
- [113] P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, T. Kotani, M. Van Schilfgaarde, *Physical Review B* **2007**, *76*, 195202–19516.
- [114] D. Zimmer, J. Ruiz-Fuertes, L. Bayarjargal, E. Haussühl, B. Winkler, J. Zhang, C. Q. Jin, V. Milman, E. Alig, L. Fink, *Physical Review B* **2017**, *96*, 054108.

-
- [115] M. T. S. Nair, L. Guerrero, P. K. Nair, *Semiconductor Science and Technology* **1998**, *13*, 1164–1169.
- [116] B. J. Mulder, *Physica Status Solidi (a)* **1973**, *15*, 409–413.
- [117] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, C. Burda, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 4253–4261.
- [118] Y. Xie, L. Carbone, C. Nobile, V. Grillo, S. D’Agostino, F. Della Sala, C. Giannini, D. Altamura, C. Oelsner, C. Kryschi, P. D. Cozzoli, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7352–7369.
- [119] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, A. P. Alivisatos, *Nature Materials* **2011**, *10*, 361–366.
- [120] D. Dorfs, T. Härtling, K. Miszta, N. C. Bigall, M. R. Kim, A. Genovese, A. Falqui, M. Povia, L. Manna, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11175–11180.
- [121] I. Kriegel, C. Jiang, J. Rodríguez-Fernández, R. D. Schaller, D. V. Talapin, E. Da Como, J. Feldmann, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 1583–1590.
- [122] Y. Li, W. Lu, Q. Huang, C. Li, W. Chen, *Nanomedicine* **2010**, *5*, 1161–1171.
- [123] S. Wang, A. Riedinger, H. Li, C. Fu, H. Liu, L. Li, T. Liu, L. Tan, M. J. Barthel, G. Pugliese, F. De Donato, M. Scotto D’Abbusco, X. Meng, L. Manna, H. Meng, T. Pellegrino, *ACS Nano* **2015**, *9*, 1788–1800.
- [124] S. Goel, F. Chen, W. Cai, *Small* **2014**, *10*, 631–645.
- [125] M.-C. Lin, M.-W. Lee, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1376–1378.
- [126] Z. Peng, Y. Liu, Y. Zhao, K. Chen, Y. Cheng, W. Chen, *Electrochimica Acta* **2014**, *135*, 276–283.
- [127] Y. Chen, Z. Qin, X. Wang, X. Guo, L. Guo, *RSC Advances* **2015**, *5*, 18159–18166.

- [128] U. Shamraiz, A. Badshah, R. A. Hussain, M. A. Nadeem, S. Saba, *Journal of Saudi Chemical Society* **2017**, *21*, 390–398.
- [129] A. Marti, G. L. Araujo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **1996**, *43*, 203–222.
- [130] N. P. Dasgupta, X. Meng, J. W. Elam, A. B. Martinson, *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 341–348.
- [131] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2019**.
- [132] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 5. Aufl., Springer, Wiesbaden, **1994**.
- [133] K. S. Subramanian, G. J. Janavi, S. Marimuthu, M. Kannan, K. Raja, S. Haripriya, D. J. S. Sharmila, P. S. Moorthy, *A Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology*, Bd. 53, DAYA Publishing House, **2018**.
- [134] H. Günzler, A. M. Bahadir, K. Danzer, W. Engewald, W. Fresenius, R. Gallensa, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, G. Tölg, *Analytiker-Taschenbuch*, 1. Aufl., Springer Berlin, Heidelberg, **2000**, S. 242.
- [135] A. Linnemann, S. Köhl, *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*, 1. Aufl., Eugen Ulmer, Stuttgart, **2018**.
- [136] J. A Seyforth, *Experimental Techniques In Condensed Matter Physics* **2015**.
- [137] M. Taplick, C. Ruhmlieb, T. Kipp, A. Mews, *Nano Letters* **2023**, *23*, 1313–1319.
- [138] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G.

- Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 09W, Wallingford CT, **2016**.
- [139] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [140] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B1* **1988**, *37*, 785–789.
- [141] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1212.
- [142] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [143] F. Weigend, A. Reinhart, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [144] F. Weigend, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [145] Y. Kim, H. Bark, G. H. Ryu, Z. Lee, C. Lee, *Journal of Physics Condensed Matter* **2016**, *28*, 184002.
- [146] B. Groven, D. Claes, A. Nalin Mehta, H. Bender, W. Vandervorst, M. Heyns, M. Caymax, I. Radu, A. Delabie, *Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 104703.
- [147] D. H. Truong, M. A. Eghbal, W. Hindmarsh, S. H. Roth, P. J. O'Brien, *Drug Metabolism Reviews* **2006**, *38*, 733–744.
- [148] C. Yalamanchili, M. D. Smith, *American Journal of Emergency Medicine* **2008**, *26*, 518.e5–518.e7.

- [149] G. D'Ascenzo, W. W. Wendlandt, *Journal of Thermal Analysis* **1969**, *1*, 423–434.
- [150] C. G. Sceney, J. O. Hill, R. J. Magee, *Thermochimica Acta* **1975**, *11*, 301–306.
- [151] L. Li, A. J. Fijneman, J. A. Kaandorp, J. Aizenberg, W. L. Noorduin, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2018**, *115*, 3575–2580.
- [152] Z. Bo, Y. Yang, J. Chen, K. Yu, J. Yan, K. Cen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 5180–5204.
- [153] G. Jia, X. Lu, B. Hao, X. Wang, Y. Li, J. Yao, *RSC Advances* **2013**, *3*, 12826–12830.
- [154] H. E. Swanson, R. K. Fuyat, G. M. Ugrinic, *National Bureau of Standards Circular 539* **1955**, *IV*, 13.
- [155] G. Honjo, S. Kodera, N. Kitamura, *Journal of Physical Society of Japan* **1964**, *19*, 351–367.
- [156] E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, *Philosophical Magazine Letters* **2011**, *91*, 690–696.
- [157] J. Bohm, D. Klemm, M. Mühlberg, B. Winkler, *Einführung in die Kristallographie*, 20. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2021**.
- [158] J. J. Zou, Y. P. Zhang, C. J. Liu, *Langmuir* **2006**, *22*, 11388–11394.
- [159] J. D. Lenef, J. Jo, O. Trejo, D. J. Mandia, R. L. Peterson, N. P. Dasgupta, *Journal of Physical Chemistry C* **2021**, *125*, 9383–9390.
- [160] B. J. Mulder, *Physica Status Solidi (a)* **1973**, *15*, 409–413.
- [161] T. Jevremovic, *Nuclear Principles in Engineering*, 2. Aufl., Springer, New York, London, **2009**.
- [162] M. Janačković, M. Gvozdenović, B. Jugović, B. Grgur, *Synthetic Metals* **2015**, *203*, 37–43.
- [163] Z. Zhang, J. T. Yates, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5520–5551.

-
- [164] S. M. Sze, M. K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 3. Aufl., John Wiley und Sons, Inc., New York, **2012**.
- [165] J. Yu, T. I. Lee, M. Misra, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *66*, 468–477.
- [166] J. Deng, Z.-Y. Zhao, *Materials Research Express* **2019**, *6*, 105513.
- [167] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **2003**, *431-432*, 477–482.
- [168] J. V. Lima, S. B. Santos, R. A. Silva, M. H. Boratto, C. F. Graeff, L. V. Scalvi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2021**, *32*, 21804–21812.
- [169] M. Schwarz, Dissertation, Universität Hamburg, **2021**.
- [170] T. A. Patel, E. Panda, *Applied Surface Science* **2019**, *488*, 477–484.
- [171] R. L. Miller, W. L. Bradford, N. E. Peters, *US Geological Survey Water-Supply Paper 2311* **1988**.
- [172] T. van Dijk, A. J. Burggraaf, *Physica Status Solidi (a)* **1981**, *63*, 229–240.
- [173] C. W. Ban, G. M. Choi, *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 285–292.
- [174] L. Eisenmann, *Annalen Der Physik* **1952**, *6*, 129–152.
- [175] K. Okamoto, S. Kawai, *Japanese Journal of Applied Physics* **1973**, *12*, 1130–1138.
- [176] S. Siol, Diss., Technische Universität Darmstadt, **2014**, S. 1–275.
- [177] R. Wagner, H. D. Wiemhöfer, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1983**, *44*, 801–805.
- [178] Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, G. J. Snyder, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 3974–3978.
- [179] L. Mu, C. Feng, H. He, *Match Commun. Math. Comput. Chem.* **2006**, *56*, 97–111.

- [180] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Bd. 84*, 84. Aufl., CRC Press.
- [181] N. A. Razik, *Journal of Materials Science Letters* **1987**, *6*, 1443–1444.
- [182] A. Garitagoitia Cid, R. Rosenkranz, E. Zschech, *Advanced Engeneering Materials* **2016**, *18*, 185–193.
- [183] Gestis Stoffdatenbank, <https://gestis.dguv.de/>, letzter Zugriff: 08.11.2022.
- [184] TCI Chemicals, <https://www.tcichemicals.com/DE/de/p/D0487>, letzter Zugriff: 08.11.2022.

Anhang

- Temperaturverlaufskurven der PECVD bei 400 °C Substrattemperatur
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie von Kupfersulfid
- HRTEM-Bild von abgelösten Kupfersulfid-Nanoplättchen mit zugehörigem Elektronenbeugungsmuster und Referenzdaten
- HRTEM-Bilder von abgelösten Kupfersulfid-Plättchen mit erkennbaren Kristallversätzen
- Thermogravimetrische Analyse der Cu_{2-x}S -Superstruktur
- Größenverteilung der aus der Gasphase abgefangenen Partikel
- REM-Aufnahmen von PECVD-Proben abgeschieden auf unterschiedlichen Substraten bzw. Substratbeschichtungen
- REM-Aufnahmen einer Probe vor und nach fast vollständigem Kationenaustausch
- Elementspezifische REM-Aufnahme einer CVD-Probe nach teilweise Kationenaustausch

Temperaturverlaufskurven der PECVD bei 400 °C Substrattemperatur

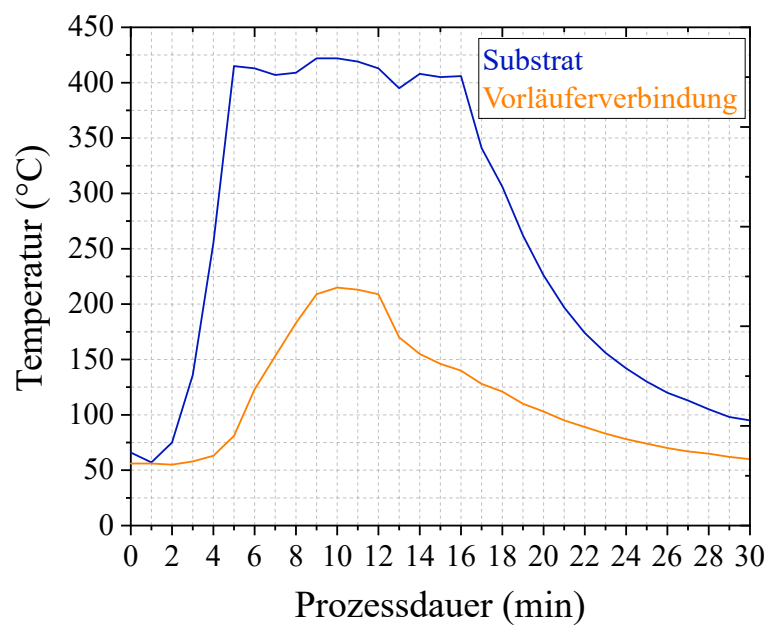


Abbildung A1: Temperaturverlaufskurven der PECVD bei 400 °C Substrattemperatur und einer Temperatur der Vorläuferverbindung von 200 °C.

Energiedispersive Röntgenspektroskopie von Kupfersulfid

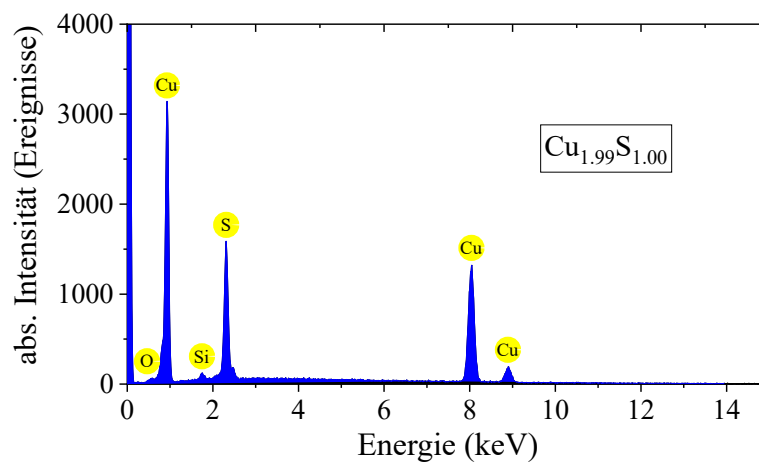


Abbildung A2: EDX-Spektrum von Kupfersulfid abgeschieden mittels CVD bei einer Substrattemperatur von 400 °C. Es sind Signale von Kupfer und Schwefel in einem Verhältnis von $\text{Cu}_{1.99}\text{S}_{1.00}$ ermittelt worden. Außerdem sind Silizium und Sauerstoff-Signale des Wafers sichtbar.

HRTEM-Bild von abgelösten Kupfersulfid-Nanoplättchen mit zugehörigem Elektronenbeugungsmuster und Referenzdaten

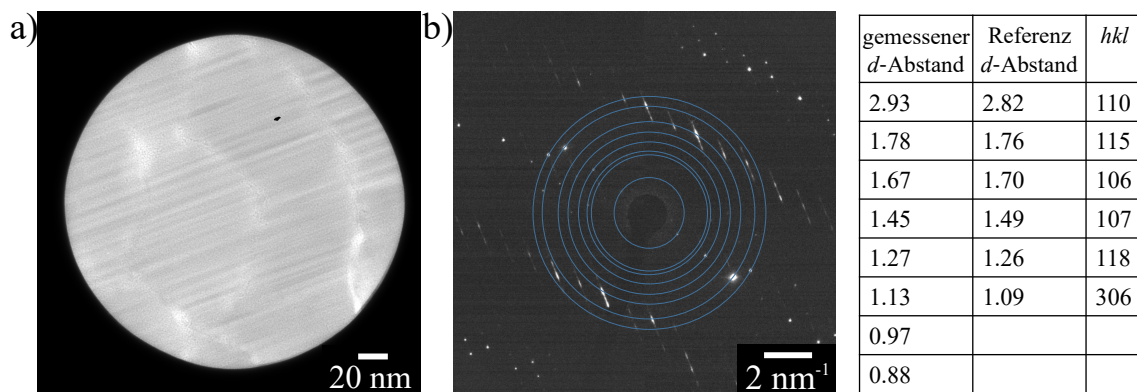


Abbildung A3: a) HRTEM-Bild eines ausgewählten Bereichs eines Nanowandfragments. b) Elektronenbeugungsmuster des ausgewählten Bereichs. Ausgeprägte Reflexe sind mit Kreislinien als Orientierungshilfe markiert. Die ermittelten d -Abstände werden mit einer Referenz für tetragonales Kupfersulfid ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) in der Tabelle verglichen. Die Vergleichsreferenzkarte ist PDF 00-029-0578.

HRTEM-Bilder von abgelösten Kupfersulfid-Nanoplättchen
mit erkennbaren Kristallversätzen

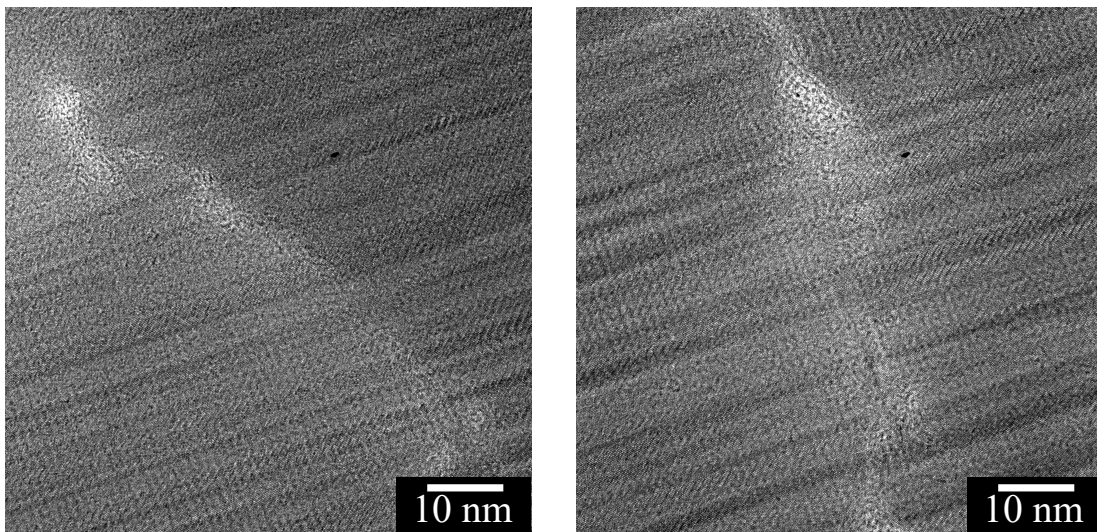


Abbildung A4: HRTEM-Bilder von abgelösten Nanostrukturen, bei denen der Kristallversatz erkennbar ist.

Thermogravimetrische Analyse der Cu_{2-x}S -Superstruktur

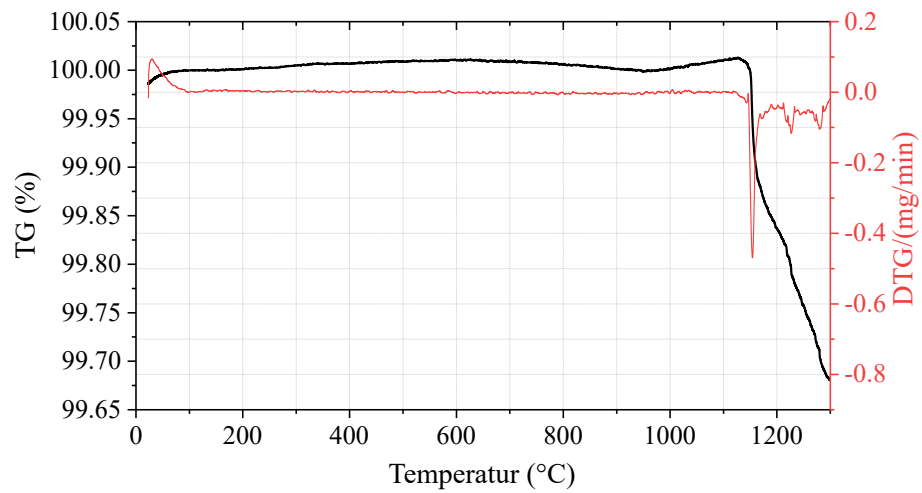


Abbildung A5: Thermogravigramm der Kupfersulfid-Superstruktur hergestellt mittels PECVD bei 400 °C

Größenverteilung der aus der Gasphase abgefangenen Partikel

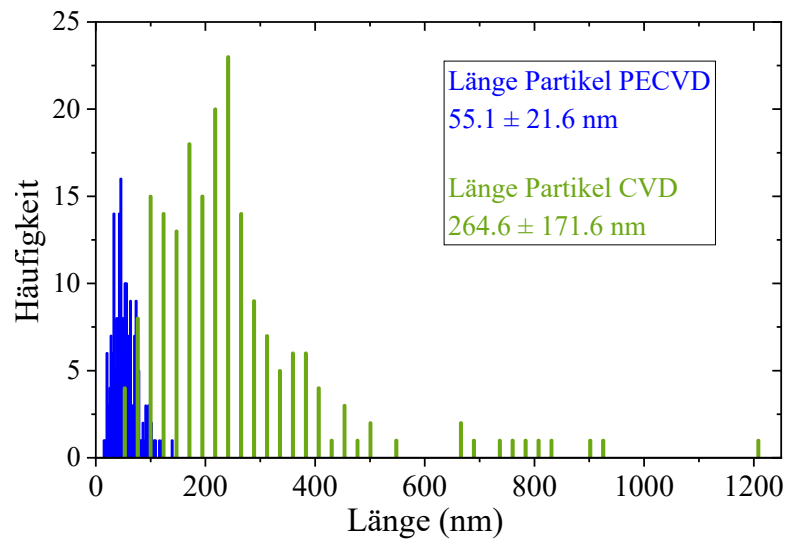


Abbildung A6: Größenverteilung der Partikel abgefangen aus der Gasphase während des CVD- und des PECVD-Prozesses. Die grünen Balken repräsentieren die ausgezählten Partikel der CVD mit einer durchschnittlichen Größe von 264.6 nm (± 171.6 nm). In blau ist die Auszählung der Partikel, die während der PECVD abgefangen wurden dargestellt mit einer durchschnittlichen Länge von 55.1 nm (± 21.6 nm). In beiden Fällen wurden 200 Partikel ausgezählt.

REM-Aufnahmen von PECVD-Proben abgeschieden auf unterschiedlichen Substraten bzw. Substratbeschichtungen

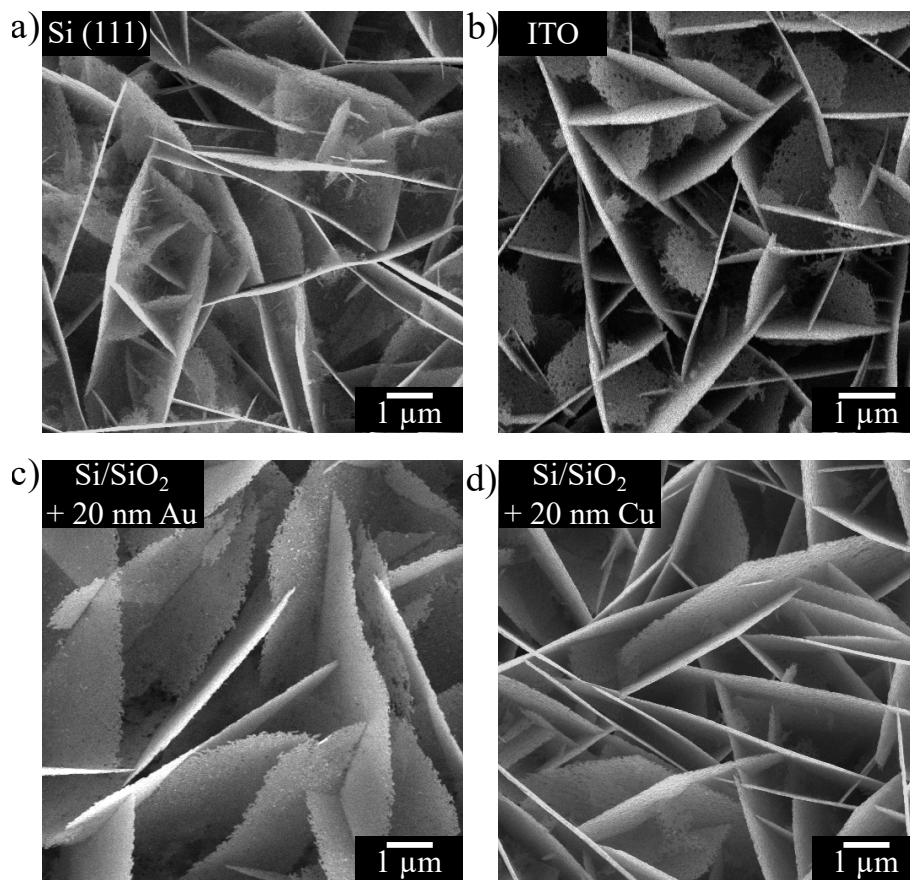


Abbildung A7: Repräsentative REM-Aufnahmen einer Kupfersulfid-Probe abgeschieden auf einem a) Silizium-Wafer der Facettierung (111), b) Glas beschichtet mit ITO, c) Si/SiO₂-Wafer beschichtet mit 20 nm Gold und d) Si/SiO₂-Wafer beschichtet mit 20 nm Kupfer.

REM-Aufnahmen einer Probe vor und nach fast vollständigem Kationenaustausch

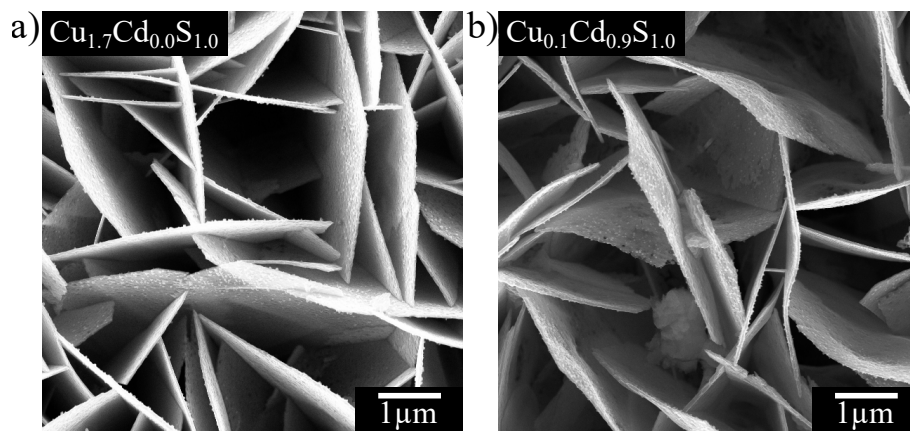


Abbildung A8: Repräsentative REM-Aufnahmen einer Kupfersulfid-Probe a) vor und b) nach dem fast vollständigen Austausch zu Cadmiumsulfid.

Elementspezifische REM-Aufnahme einer CVD-Probe nach teilweisem Kationenaustausch

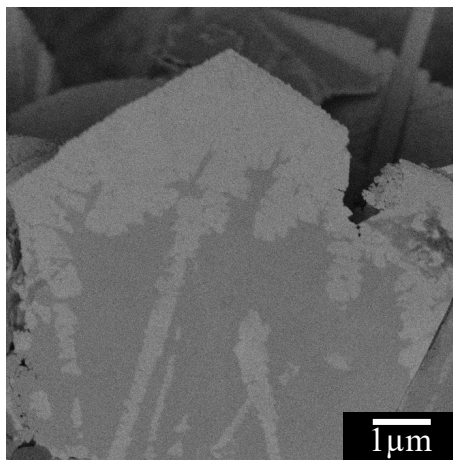


Abbildung A9: Repräsentative elementspezifische REM-Aufnahme einer Kupfersulfid-Probe abgeschieden mittels CVD, die teilweise ausgetauscht wurde zu Cadmiumsulfid.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Datum, Unterschrift

