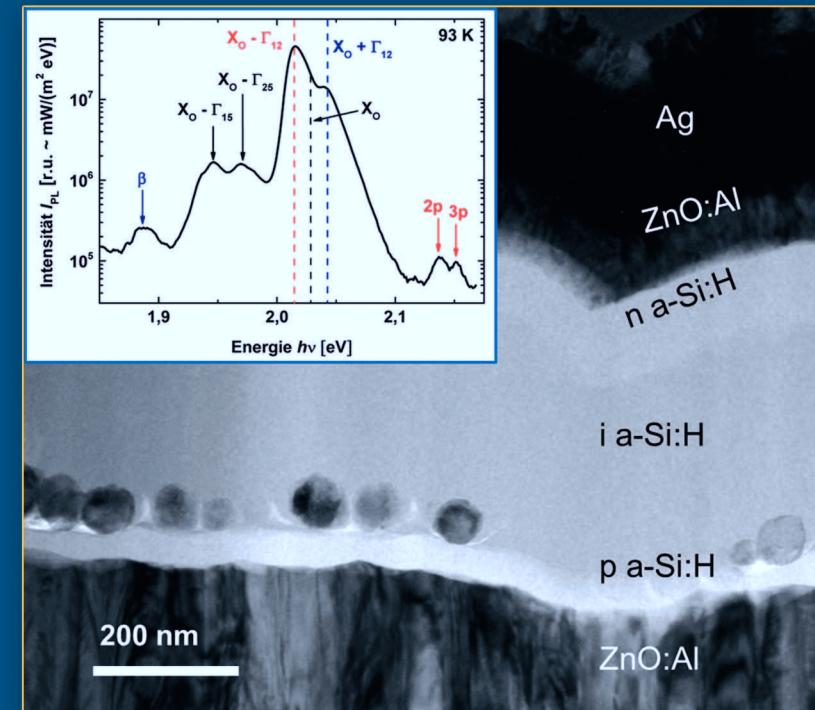


Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen

Jan Flohre



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
IEK-5 Photovoltaik

Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen

Jan Flohre

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 379

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-241-2

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
52425 Jülich
Tel.: +49 2461 61-5368
Fax: +49 2461 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 379

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-95806-241-2

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden halbleitende Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikel charakterisiert und modifiziert, welche durch ein innovatives Solarzellenkonzept als aktive Absorbermaterialien z.B. in die bereits etablierte siliziumbasierte Dünnschichttechnologie integriert werden sollen. Die Nanopartikel-Materialien wurden dabei mit Fokus auf hohe Materialverfügbarkeit, Umweltverträglichkeit, hohen Absorptionskoeffizienten und geeignete Bandlücke ausgewählt. Der Vorteil dieses Konzepts liegt darin, dass der Herstellungsprozess und die Optimierung der Absorbermaterialien von der Modulproduktion getrennt werden. Auf diese Art könnten Nanopartikel mit hoher elektronischer Qualität, z.B. durch Hochtemperaturprozesse oder in chemisch reaktiver Umgebung, hergestellt werden, während die Modulproduktion weiterhin durch kostengünstige Prozesse bei niedrigen Temperaturen realisiert werden kann.

In vorausgegangenen Arbeiten wurde gezeigt, dass eine Temperaturbehandlung von Kupfer(II)oxid-Nanopartikeln (CuO) unter den richtigen Bedingungen zu sehr hoher Materialqualität bzgl. der optoelektronischen Eigenschaften führt. Auch eine Umwandlung der CuO-Nanopartikel in Kupfer(I)oxid (Cu₂O) wurde durch Tempern der Partikel bei hoher Temperatur in sauerstoffarmer Umgebung erreicht.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass eine Verbesserung der Mikrostruktur der CuO-Nanopartikel sowie eine Reduktion der Defektdichte auch durch eine dauerstrich Laserbehandlung in Luft erzielt werden kann. In Stickstoffatmosphäre kann das Ausgangsmaterial durch eine Laserbehandlung in Cu₂O umgewandelt werden. Eine Laserbearbeitung hat den Vorteil, dass Bereiche einer Probe selektiv modifiziert werden können, was z.B. die Verwendung von nicht-hochtemperaturbeständigen Substraten oder ein Nachbehandeln der Partikel in der Solarzelle ermöglicht.

Durch Auswertung der Spektren von Mikro-Raman- und Photolumineszenz-(PL) Rastermessungen an einer im Ofen bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre behandelten Cu₂O-Probe wird gezeigt, dass die Variation der strukturellen Eigenschaften über der Probe sehr gering ist, während die Variation der elektronischen Eigenschaften, insbesondere der Defektstruktur, sehr groß ist. Die Charakterisierung der Defektstruktur der Cu₂O-Probe wird durch die Analyse von PL-Spektren, welche bei einer Probentemperatur von 93 K aufgenommen wurden, realisiert. Dabei werden Emissionsbanden von verschiedenen Defektübergängen sowie von exzitonen Übergängen detektiert und identifiziert.

Anhand von PL-Spektren, welche bei Probentemperaturen zwischen 90 K und

290 K aufgenommen wurden, kann die Größe der exzitonischen Bandlücke und die Halbwertsbreite der exzitonischen Emission, welche besonders durch Verspannungen im Kristall und die Defektkonzentration beeinflusst werden, ermittelt und mit Literaturwerten von hochreinem Cu₂O-Volumenmaterial verglichen werden. Als Ergebnis wird eine erhöhte Defektkonzentration bei dem vorliegenden Cu₂O-Material verifiziert.

Die Analyse der Kupfersulfid-Nanopartikel mittels Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgenbeugung zeigt, dass das Material in einem Phasengemisch bestehend aus Djurleit, *high* Digenit und tetragonalem Chalkosin vorliegt. Bei dem Ausgangsmaterial wird mittels PDS-Messungen eine starke Absorption von freien Ladungsträgern beobachtet, welche insbesondere von den nichtstöchiometrischen Cu_xS-Phasen ($1, 1 < x < 2$) hervorgerufen wird. Durch eine Temperaturbehandlung können die Kupfersulfid-Nanopartikel größtenteils in die stöchiometrische α -Chalkosin-Phase (Cu₂S) umgewandelt werden. Die Absorption freier Ladungsträger wird dadurch deutlich reduziert, sodass die α -Chalkosin-Bandkante bei Absorptionsmessungen detektiert werden kann. Ein intensives PL-Signal mit Maximum bei etwa 1,2 eV wird als Überlagerung von α -Chalkosin-Bandkantenlumineszenz und Donator-Akzeptor-Paar-Übergang interpretiert.

Mittels plasmaunterstützter-CVD werden 50 nm amorphes Silizium (a-Si:H) auf einer Probe mit Kupfersulfid-Nanopartikeln deponiert und anschließend die Einflüsse der Depositionsbedingungen und des a-Si:H auf die optoelektronischen Eigenschaften der Nanopartikel untersucht. PL-Messungen mit partieller Anregung der Kupfersulfid-Nanopartikel zeigen, dass sich α -Chalkosin gebildet hat und die PL-Effizienz im Vergleich zu den im Ofen getemperten Proben deutlich zugenommen hat. Die Verbesserung der Materialqualität kann teilweise durch passivierende Eigenschaften des Wasserstoff-Plasma und des a-Si:H erklärt werden.

Abstract

The present thesis deals with the characterization and modification of semiconducting copper oxide and copper sulfide nanoparticles with respect to their use as active absorber material in an innovative solar cell concept. The well-established silicon based thin-film solar cell technology can be the basis for this concept and provides cost-effective production. Important requirements for the industrial relevance of the investigated materials, such as being earth abundant, environmentally friendly, as well as possessing both high absorption coefficients and suitable band gaps are fulfilled. The advantage of the concept is the decoupling of the nanoparticle absorber material optimization process from the module production. In this way, nanoparticles with high electronic quality can be prepared by high temperature processes or in chemically reactive environment while the subsequent module production is realized by economic processes at low temperature. Previous works have shown that proper annealing of the copper(II) oxide (CuO) nanoparticles leads to high quality material with respect to optoelectronic properties. In particular, in reducing atmosphere at high temperatures the phase transformation from CuO to copper(I) oxide (Cu₂O) is possible.

In the current thesis it is shown that laser annealing in air leads to an improved micro-structure and a reduced defect density of the CuO nanoparticles. Furthermore, laser annealing in nitrogen atmosphere can transform the starting material into Cu₂O. Laser annealing has the advantage that selective parts of the sample can be modified. Thus, substrates that are not resistant to high temperature can be used and e.g. a post treatment of the particles in the solar cell is possible.

Moreover, a CuO sample transformed into Cu₂O by annealing at 1000°C in nitrogen atmosphere is investigated by micro Raman and photoluminescence (PL) scanning measurements. It is shown, that the variation of structural properties is low while the variation of the electronic properties, in particular the defect structure, is very large. The characterization of the defect structure is realized by studying PL spectra, which were taken at a sample temperature of 93 K. Here, emission bands of different defect transitions, as well as excitonic transitions are detected and identified.

The analysis of PL spectra taken at sample temperatures between 93 K to 290 K made it possible to calculate the excitonic band gap and the full width at half maximum of the excitonic emission. Stress in the crystal and the defect concentration are found to have an impact to these quantities. Therefore, the values are compared to those found in the literature of pure Cu₂O bulk material. The comparison reveals an higher defect concentration for the investigated Cu₂O ma-

terial.

The analysis of the copper sulfide nanoparticles by transmission electron microscopy and x-ray diffraction shows that the material consists of a phase mixture composed of djurleite, *high* digenite, and tetragonal chalcocite. Additionally, photo-thermal deflection spectroscopy reveals an intense free carrier absorption, which is assigned to off-stoichiometric Cu_xS phases ($1.1 < x < 2$). By a temperature treatment the copper sulfide nanoparticles can be transformed into stoichiometric α -chalcocite (Cu_2S). Hence, the free carrier absorption is significantly reduced and the α -chalcocite band edge can be observed in absorption measurements. An intense PL signal with a maximum at 1.2 eV is interpreted as a superposition of α -chalcocite band edge luminescence and donor-acceptor pair transition.

An amorphous silicon (a-Si:H) thin film of 50 nm in thickness is deposited onto a copper sulfide nanoparticle sample by use of plasma enhanced chemical vapor deposition. Subsequently, the influences of the deposition conditions and the a-Si:H to the electronic properties of the nanoparticles are investigated. PL measurements with partial excitation of the copper sulfide nanoparticles reveal that α -chalcocite has been formed. Additionally, the PL efficiency is significantly increased compared to the oven annealed sample. Finally, the improvement of the material quality can be partially explained by passivating properties of the hydrogen plasma and the a-Si:H.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Raman-Spektroskopie	5
2.2	Photolumineszenz	6
2.2.1	Bandstruktur von Halbleitern	6
2.2.2	Rekombinationsprozesse in Halbleitern	8
2.2.3	Der von Halbleitern emittierte Photonenfluss	10
2.3	Photothermische Deflektionsspektroskopie	11
2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	13
2.5	Röntgendiffraktometrie	14
2.6	Mikro-Raman- und PL-Messplatz	14
2.6.1	Experimentelle Durchführung	15
2.6.2	Datenkorrektur	16
3	Material Eigenschaften	19
3.1	Materialeigenschaften von Kupferoxid	19
3.1.1	Historisches	20
3.1.2	Cu ₂ O-Bandstruktur	20
3.1.3	Cu ₂ O-Absorptionskoeffizient	21
3.1.4	Photolumineszenz von Cu ₂ O	24
3.1.5	Raman-Moden von Cu ₂ O	26
3.2	Materialeigenschaften von CuO	27
3.2.1	Absorptionskoeffizient von CuO	28
3.2.2	Lumineszenz von CuO	28
3.2.3	Raman-Moden von CuO	29
3.3	Materialeigenschaften von Kupfersulfid	29
3.3.1	Phasendiagramm von Kupfersulfid	30
3.3.2	Historisches	32
3.3.3	Bandstruktur von Kupfersulfid	33
3.3.4	Absorptionskoeffizient von Kupfersulfid	34
3.3.5	Freie Ladungsträger und lokalisierte Oberflächenplasmonen im Kupfersulfid	35
3.3.6	Lumineszenz von Kupfersulfid	37

3.3.7	Raman-Moden von Kupfersulfid	39
4	Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid-Nanopartikeln	41
4.1	Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten	41
4.2	Laserbehandlung von CuO-Nanopartikeln	47
4.2.1	Laserbehandlung in Luft	49
4.2.2	Laserbehandlung in Stickstoffatmosphäre	50
4.2.3	Temperaturbestimmung im Laserfokus	52
4.3	Voruntersuchungen	56
4.3.1	Homogenität der Cu ₂ O-Probe	56
4.3.2	Leistungsabhängigkeit des PL-Signals	58
4.4	Temperaturabhängigkeit der PL von Cu ₂ O	59
4.4.1	Defektmission	62
4.4.2	Anregung in die Cu ₂ O-Defektzustände	64
4.4.3	Detaillierte Studie der exzitonischen PL und Vergleich mit Daten der Literatur	66
4.4.4	Mikrospannungen und lokale Defekte bei 100 K	70
4.4.5	Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität	73
4.5	Temperaturabhängigkeit der PL von CuO	78
4.6	Kupferoxid Zusammenfassung und Diskussion	81
5	Charakterisierung und Modifizierung von Kupfersulfid-Nanopartikeln	87
5.1	Kupfersulfid-Nanopartikel der Ruhr-Universität Bochum	87
5.1.1	Charakterisierung der unbehandelten Kupfersulfid- Nanopartikel mit TEM und XRD	87
5.1.2	Absorption der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel	91
5.1.3	PL- und Raman-Signale der unbehandelten Kupfersulfid- Nanopartikel	94
5.1.4	Leistungsabhängigkeit des PL-Signals von unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln	97
5.2	Temperaturbehandlung der Kupfersulfid-Nanopartikel	98
5.2.1	Laserbearbeitung der Kupfersulfid-Nanopartikel	98
5.2.2	Temperaturbehandlung der Kupfersulfid-Nanopartikel im Ofen	102
5.2.3	Absorption der getemperten Kupfersulfid-Nanopartikel	103
5.2.4	PL der getemperten Kupfersulfid-Nanopartikel	106
5.3	Temperaturabhängigkeit der PL von Kupfersulfid-Nanopartikeln	113
5.3.1	Temperaturabhängigkeit der PL von unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln	113
5.3.2	Temperaturabhängigkeit der PL von getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln	115
5.4	Einbetten der Kupfersulfid-Nanopartikel in amorphes Silizium	119
5.5	Kupfersulfid Diskussion und Zusammenfassung	124

6 Zusammenfassung	129
Literaturverzeichnis	133
Danksagung	i

1 Einleitung

Energiewende! Ja, aber wie? Zwar sind die Kosten von erneuerbaren Energiequellen in den letzten Jahren stark gesunken, doch um den weltweit steigenden Primärenergiebedarf in Zukunft durch erneuerbare Energiequellen zu decken, müssen diese deutlich kosteneffizienter werden. Bei einem Energie-Mix aus erneuerbaren Energiequellen wird ein Großteil der Energie durch Photovoltaik erzeugt werden, da Sonnenlicht direkt in elektrischen Strom umgewandelt wird und das Potential zur Kostenreduzierung somit sehr groß ist. Laut EPIA¹ wird die Photovoltaik im Jahr 2030 10-15% des EU-weiten Energiebedarfs decken, was einer Leistung von 300-500 GW entspricht. Weltweit wird die installierte Leistung von Photovoltaikanlagen im Jahr 2035 im Terrawatt-Bereich liegen [1]. Derzeit den größten Marktanteil haben kristalline Siliziumsolarzellen. Im Hinblick auf eine Stromerzeugung im Terrawatt-Bereich, ist Silizium als Ausgangsmaterial geeignet, denn es ist auf der Welt wie „Sand am Meer“ vorhanden. Der niedrige Absorptionskoeffizient von kristallinem Silizium führt jedoch dazu, dass dicke Absorberschichten benötigt werden, was einer Kostenreduzierung entgegen wirkt. Günstige Alternative zu der kristallinen Siliziumtechnologie bildet die Dünnschichttechnologie. Die bekanntesten Vertreter dieser Technologie basieren auf CdTe, Cu(In,Ga)Se₂ und amorphem/mikrokristallinem Silizium. Obwohl die beiden erstgenannten Technologien hohe Wirkungsgrade im Bereich von 20% erreichen [2], ist eine großflächige Produktion für Leistungen im Terrawatt-Bereich, welche zur Abdeckung des weltweiten Energiebedarfs nötig werden, nicht möglich. Der Grund liegt in der geringen Verfügbarkeit der Elemente Tellur, Indium und Gallium sowie in der hohen Toxizität von Cadmium. Amorphe und mikrokristalline Siliziumsolarzellen haben mit etwa 10% noch zu geringe Wirkungsgrade. Um die Effizienz dieser Technologie zu erhöhen, werden Tandemzellen aus einer Zelle mit mikrokristallinen Silizium- ($\mu\text{c-Si:H}$) und einer Zelle mit amorphem Silizium (a-Si:H) als Absorber kombiniert und so Spitzenwirkungsgrade von über 13% erreicht [2]. $\mu\text{c-Si:H}$ hat eine Bandlücke von 1,1 eV und a-Si:H eine sogenannte „quasi-direkte-Bandlücke“ von etwa 1,8 eV. Beide Materialien zusammen können daher das Sonnenspektrum besser ausnutzen.

Es gibt einige Ansätze für anorganische Solarzellen, die Produktionskapazitäten im Terrawatt-Bereich genügen würden. Bei den verwendeten Materialien

¹European Photovoltaic Industry Association

wurde dabei auf hohe Verfügbarkeit, niedrige Toxizität, hohe Absorptionskoeffizienten, niedrige Gewinnungskosten und eine geeignete Bandlücke geachtet. Materialien, die diese Eigenschaften besitzen, sind z.B. β -FeSi₂, ZrS₂, FeS₂, Cu₂S, CuO und Cu₂O [3, 4]. Diese Materialien haben Bandlücken zwischen 0,8 eV (β -FeSi₂) und 2,2 eV (Cu₂O).

Einige Anwendungen von Solarzellen basieren auf dem Konzept, die oben genannten Materialien als dünne, kristalline Absorberschichten zu nutzen. Diese Zellen haben jedoch oft niedrige Wirkungsgrade. Beim β -FeSi₂ und FeS₂ führten hohe Defektkonzentration und somit schlechte optoelektronische Eigenschaften zu niedrigen Wirkungsgraden von unter 3% [5]. Beim Cu₂O kommt es zur Reduzierung des Materials an der Oberfläche zu elementarem Kupfer, was zur Ausbildung eines Cu₂O/Cu-Schottky-Kontakts führt [6, 7]. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist Cu₂S nicht stabil und neigt dazu, Kupferfehlstellen zu bilden [8, 9]. Dies führt zur Degradation von Cu₂S-Solarzellen, weshalb diese keine Langzeitstabilität zeigen. CuO und ZrS₂ wurden noch nicht gründlich bezüglich ihrer Eignung für die Photovoltaik untersucht.

Um die Probleme der Vergangenheit zu umgehen, wird in dieser Arbeit ein innovatives Konzept verfolgt, bei dem halbleitende Nanopartikel als Absorber genutzt werden. Durch intensiven Ausbau und Förderung der Nanopartikelindustrie ist es heutzutage möglich, kostengünstige Nanopartikel herzustellen. Durch Druck-, Sprüh-, oder Aufschleuderverfahren (eng. spin coating) können für die Dünnschichttechnologie geeignete Schichten aus Lösungen mit Nanopartikeln hergestellt werden. Unter der Annahme, dass Defekte im Material dazu tendieren an die Oberfläche zu diffundieren, wo sie passiviert werden können, kann es Materialsysteme geben, bei denen es einfacher ist hochreine, kristalline Nanopartikel zu erzeugen, als entsprechendes Volumenmaterial. Eine zusätzliche Temperaturbehandlung der Nanopartikel kann die Bewegung der Defekte zur Oberfläche fördern. Auch Probleme mit der Kompatibilität zwischen Substrat und Dünnschicht können teilweise umgangen werden.

Das innovative Konzept sieht vor, Nanopartikel aus kostengünstigen Materialien mit hoher Verfügbarkeit, Umweltverträglichkeit, hohem Absorptionskoeffizient und geeigneter Bandlücke u.a. in die etablierte, kosteneffiziente, siliziumbasierte Dünnschichtsolarzelle einzubauen. Durch eine Kombination von Nanopartikelschichten mit unterschiedlichen Bandlücken, sind Stapelzellen vorstellbar, welche das Sonnenspektrum optimal ausnutzen können. In diesem Konzept werden die Vorteile von günstigen und qualitativ hochwertigen Nanopartikeln mit der bereits optimierten Silizium Dünnschichttechnologie vereint. So können z.B. optimierte Lichtfallen genutzt werden, wodurch der effektive Lichtweg in der Solarzelle um bis zum zehnfachen verlängert werden kann. Werden zusätzlich Absorbermaterialien mit einem Absorptionskoeffizienten im Bereich von 10^5 cm^{-1} oberhalb der Bandlücke genutzt, reichen Partikeldurchmesser von 30 nm aus, um bereits 95% des Lichts zu absorbieren. Der damit verbundene

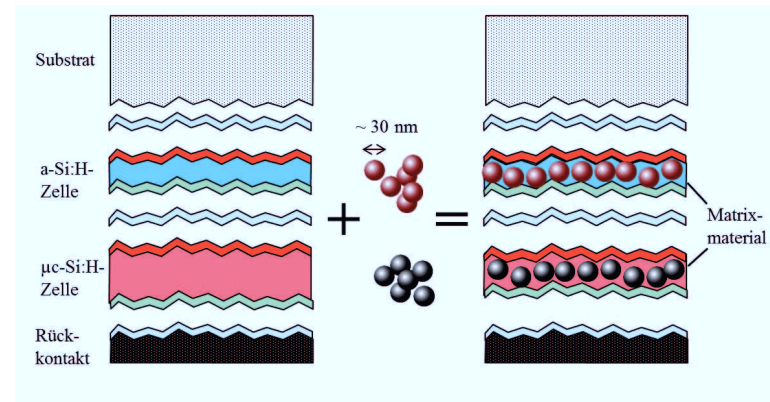


Abbildung 1.1: Schematisches Konzept für eine Stapelsolarzelle mit Nanopartikeln als aktives Absorbermaterial. Links ist das etablierte Konzept einer Tandemsolarzelle bestehend aus einer a-Si:H und einer $\mu\text{c-Si:H}$ Zelle. Das innovative Konzept sieht vor, Nanopartikel mit hohen Absorptionskoeffizienten und geeigneten Bandlücken in die bereits vorhandene Dünnschichtsiliziumtechnologie zu integrieren.

geringe Materialverbrauch führt zu hoher Kosteneffizienz. In Abb. 1.1 ist eine schematische Skizze des Konzepts gezeigt. Die Nanopartikel können dabei in unterschiedliche Matrixmaterialien eingebettet werden. Zur Verfügung stehen a-Si:H, $\mu\text{c-Si:H}$, $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $\text{a-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, ZnO und poly-Silane. Aber auch eine Einbettung in nicht Silizium basierte Materialien, z.B. organische Materialien, ist vorstellbar. Abhängig von der Grenzschicht zwischen Nanopartikel und Matrixmaterial wird das Material mit geeigneter Austrittsarbeit und Passivierungseigenschaft ausgewählt. Ein weiterer Vorteil des Konzepts ist, dass der Herstellungsprozess und die Optimierung der Absorbermaterialien von der Modulproduktion getrennt wird. Auf diese Art können Nanopartikel mit hoher elektronischer Qualität, z.B. durch Hochtemperaturprozesse oder in chemisch reaktiver Umgebung, hergestellt werden, während die Modulproduktion weiterhin durch kostengünstige Prozesse wie plasmaunterstützte-CVD (chemische Gasphasenabscheidung) und Heißdraht-CVD bei niedrigen Temperaturen realisiert werden kann. Dies ermöglicht weiterhin die Verwendung von günstigen, nicht-hochtemperaturbeständigen Substraten wie Glas oder Folie. Durch die Anwendung von flüssigen poly-Silanen können die Nanopartikel in a-Si eingebettet und sogar Solarzellen ohne Verwendung von Vakuumprozessen hergestellt werden.

In dieser Arbeit werden kupferbasierte Nanopartikel auf ihre Eignung als aktive Absorbermaterialien für Solarzellen charakterisiert und modifiziert. Der Inhalt ist in sechs Kapitel gegliedert. Nachdem das grundlegende Konzept für die Nanopartikel als Absorber in Solarzellen vorgestellt wurde, werden in **Kapitel 2** die physikalischen Grundlagen beschrieben, welche zum Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Es wird kurz auf die verwendeten Messmethoden eingegangen und dabei explizit der Raman- und Photolumineszenz-Aufbau beschrieben, da dies die fundamentale Charakterisierungsmethode für die Nanopartikel in dieser Arbeit bildet.

In **Kapitel 3** werden die Materialeigenschaften von Kupferoxid und Kupfersulfid beschrieben. Hier wird insbesondere auf deren optoelektronische Eigenschaften eingegangen.

Kapitel 4 behandelt die Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid-Nanopartikeln. Diese Arbeit gehört zu einem Verbundprojekt in dem bereits eine weitere Dissertation und zwei Diplomarbeiten angefertigt wurden [10, 11, 12]. Nach einer kurzen Zusammenfassung dieser Arbeiten, wird insbesondere die Defekt- und exzitronische Struktur von Cu_2O durch Messungen der temperaturabhängigen Photolumineszenz analysiert. Die Ergebnisse werden mit Literaturdaten von kristallinem, hochreinem Volumenmaterial verglichen und bezüglich der Materialqualität bewertet.

Die Charakterisierung und Modifizierung von Kupfersulfid-Nanopartikeln wird in **Kapitel 5** beschrieben. Kupfersulfid (Cu_xS) ist ein sehr komplexes Materialsystem mit einer Vielzahl an Phasen, die auch bei Raumtemperatur stabil sind. Zusätzlich existieren eine Reihe von metastabilen Phasen. Eine Unterscheidung zwischen den Phasen ist teilweise sehr schwierig. Des Weiteren ist die für die Photovoltaik geeignete Chalkosin-Phase an Luft nicht stabil. Durch eine Strukturanalyse und Charakterisierung des Absorptionsverhaltens wird daher im ersten Teil von Kapitel 5 die Phase der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel bestimmt. Nach einer thermischen Behandlung mit einem Laser und in einem Vakuumofen werden die modifizierten Nanopartikel bezüglich der optoelektronischen Eigenschaften sowie der Phase charakterisiert. Die Analyse der elektronischen Struktur der unbehandelten und der thermisch behandelten Kupfersulfid-Nanopartikel wird durch Photolumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen realisiert. Zuletzt werden die Kupfersulfid-Nanopartikel durch die Abscheidung von a-Si:H mittels Plasmaunterstützte-CVD eingebettet und die Auswirkungen der Depositionsbedingungen auf das Material bzgl. der optoelektronischen Eigenschaften untersucht.

In **Kapitel 6** werden die wichtigsten Ergebnisse aus Kapitel 4 und 5 zusammengefasst.

2 Grundlagen

2.1 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt beschreibt die inelastische Wechselwirkung zwischen Licht und Materie. Bereits 1923 wurde dieser Effekt von A. Smekal vorhergesagt und 1928 von C.V. Raman experimentell beobachtet [13]. Raman erhielt zwei Jahre später für seine Entdeckung den Nobelpreis für Physik.

Bei der Raman-Spektroskopie wird eine Probe mit monochromatischem Licht bestrahlt und das gestreute Licht detektiert. Der größte Teil des einfallenden Lichtes mit Energie $E = \hbar\omega$ wird elastisch gestreut (Rayleigh-Streuung). Bei der Raman-Spektroskopie wird nur der inelastisch gestreute Teil des Lichtes untersucht, bei dem die einfallenden Photonen durch Erzeugung oder Vernichtung von Phononen mit der Materie wechselwirken. Im Fall von Phononenerzeugung spricht man von Stokes-Streuung. Die Frequenz des einfallenden Lichtes (ω) wird dementsprechend um die Frequenz des Phonons (Ω) reduziert $\omega_s = \omega - \Omega$. Bei der Phononvernichtung wird die Frequenz des Lichtes um die Phononenfrequenz erhöht $\omega_{as} = \omega + \Omega$ und man spricht von anti-Stokes-Streuung. Symmetrieeigenschaften des Kristalls geben vor, ob sich während der Wechselwirkung zwischen Photon und Phonon die Polarisierbarkeit oder das Dipolmoment ändert. Trifft Ersteres zu ist der Übergang Raman-aktiv. Im zweiten Fall ist der Übergang infrarotaktiv. Die Symmetrieeigenschaften führen somit zu sogenannten *Auswahlregeln*.

Da unterschiedliche Kristalle charakteristische Phononenfrequenzen aufweisen kann mit Raman-Spektroskopie eine Material- sowie Stöchiometrie- und Polytypenidentifizierung durchgeführt werden. Voraussetzung ist jedoch, dass die zu untersuchenden Materialien eindeutige und unterscheidbare Raman-aktive Moden zeigen.

Die Photon-Phonon-Wechselwirkung ist eine Überlagerung aus Phononenzustandsdichte, thermischer Besetzung der Zustände und gegebenenfalls auftretenden Auswahlregeln. Stokes- und anti-Stokes-Streuung unterscheiden sich bei den genannten Punkten nur bezüglich thermischer Besetzung. Somit lässt sich das Verhältnis von Stokes- (I_s) zu anti-Stokes-Intensität (I_{as}) aus dem Verhältnis der thermischen Besetzung ($N(\Omega, T)$) berechnen.

$$\frac{I_{as}}{I_s} = C \cdot \frac{N(\Omega, T)}{N(\Omega, T) + 1} \quad (2.1)$$

Die Größe C ist auch temperaturabhängig, da sie unter anderem den optischen Absorptionskoeffizienten sowie den Raman-Wirkungsquerschnitt enthält.

Da Phononen zu den Bosonen gehören, genügt diese Verteilung der Bose-Einstein-Statistik und man erhält:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = C \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Aus dem Verhältnis von Stokes- zu anti-Stokes-Intensität kann also die Kristalltemperatur ermittelt werden. Da sich mit zunehmender Temperatur der Kristall ausdehnt und sich der Abstand der Gitteratome vergrößert, kommt es zur Reduzierung der Phononenfrequenzen und somit zur Verschiebung des Raman-Signals. Somit kann auch die Verschiebung der Raman-Moden Informationen über die Temperatur des Kristalls enthalten.

2.2 Photolumineszenz

Photolumineszenz (PL) nennt man die strahlende Rekombination eines durch Photonen angeregten Elektron-Loch-Paares in Halbleitern. Wird ein Halbleiter mit Licht bestrahlt, können freie Ladungsträger aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, wenn die Energie des Lichtes höher als die Bandlücke des Halbleiters ist. Es entsteht ein angeregtes Elektron-Loch-Paar. Elektron und erzeugtes Loch relaxieren auf einer Zeitskala von Pikosekunden durch Intra-bandübergänge mittels Phononenemission an die Bandkanten und rekombinieren nach einer charakteristischen Lebensdauer strahlend oder nicht-strahlend. Die strahlende Rekombination wird Photolumineszenz genannt. Bei der Photolumineszenzspektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht (meist Laser) bestrahlt und so Elektron-Loch-Paare erzeugt. Die PL der Probe wird detektiert, denn sie kann Informationen über intrinsische und defektbedingte elektronische Übergänge im Halbleiter enthalten.

2.2.1 Bandstruktur von Halbleitern

Größe und Art der Bandlücke E_g bestimmen weitgehend die optischen Eigenschaften des Halbleiters. Die Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband können durch Einführung effektiver Massen m_e^* und m_h^* (für Elektronen und Löcher) wie freie Teilchen mit einer kinetischen Energie $E(\vec{k})$ aufgefasst werden. $\vec{k}$ bezeichnet den Wellenvektor. Bei direkten Halbleitern bleibt bei dem Übergang eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband der Wellenvektor erhalten $\Delta\vec{k} = 0$, d.h. Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum liegen im Impuls-Raum übereinander. Bei indirekten Übergängen sind diese Maxima gegeneinander verschoben, sodass ein Impuls zur Rekombination eines vorhandenen Elektron-Loch-Paares benötigt wird $\Delta\vec{k} \neq 0$. Photonen haben, im Vergleich zu Phononen, einen sehr geringen Impuls, daher müssen bei der strahlenden Rekombination Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Die Rekombinationsenergie

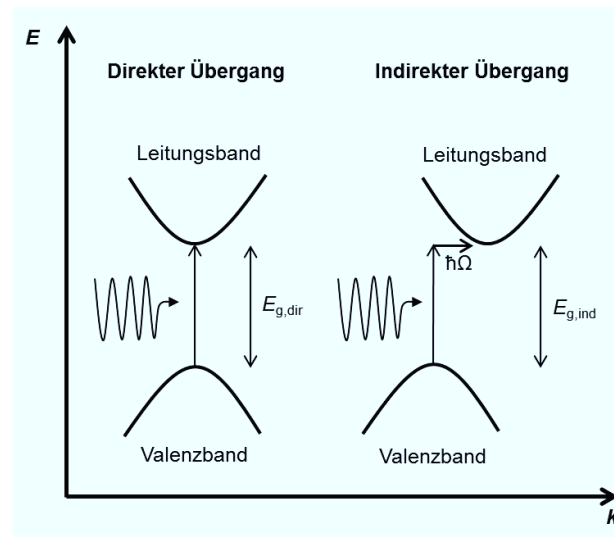


Abbildung 2.1: Schematische Skizze der Bandstruktur eines direkten (links) und eines indirekten Halbleiters (rechts). Die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares durch Absorption eines Photons (direkt und indirekt) und zusätzlicher Generation eines Phonons (indirekt) ist angedeutet.

der Photonen verringert bzw. erhöht sich dabei um die Energie des Phonons $E = E_g \pm E_{\text{Phonon}}$ (vgl. Abb. 2.1). Auch bei direkten Halbleitern ist eine strahlende Rekombination unter Mitwirkung von mindestens zwei Phononen möglich. Solche Mehrteilchenprozesse sind jedoch deutlich weniger wahrscheinlich. Auch die Stärke der Absorption steht in direktem Zusammenhang mit der Art der Bandlücke. So haben direkte Halbleiter i.d.R. einen deutlich höheren Absorptionskoeffizienten als indirekte Halbleiter, denn auch bei der Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares wird der Impuls eines Phonons benötigt.

Neben dem Leitungs- und Valenzband können auch Zustände oder sogar Bänder in der Bandlücke existieren. Sind die Zustände nah an den Bandkanten, spricht man von *Bandausläufern*. Liegen sie hingegen mittig in der Bandlücke, werden sie als *tiefe Zustände* bezeichnet. Es gibt unterschiedliche Gründe für das Auftreten von Zuständen in der Bandlücke. So können z.B. Dotieratome Zustände unterhalb der Leitungsbandkante bzw. oberhalb der Valenzbandkante bilden. Auch Binärsysteme, welche aus zwei Elementen A und B bestehen, können je nach Komposition A_xB unterschiedliche opto-elektronische Eigenschaften aufweisen. So kann z.B. das Auftreten von Mischphasen mit einer leichten Variation von

x dazu führen, dass sich Bandausläufer bilden. Ebenso können Zustände durch das Einführen von Punktdefekten erzeugt werden. Diese können die elektronische Struktur verändern, indem es zur Abweichung des interatomaren Abstandes und des Bindungswinkels in der Nähe des Defekts im Gegensatz zum ungestörten Kristall kommt. Zu den Punktdefekten zählen:

Leerstellen V_A sind freie Gitterplätze, die im regulären Gitter mit einem Atom A besetzt sind.

Zwischengitteratome A_i sitzen auf Plätzen, die im regulären Gitter unbesetzt sind.

Substitutionsatome A_B sitzen auf Gitterplätzen, die im regulären Gitter durch eine andere Atomart B besetzt sind.

Auch ungesättigte Bindungen, meist an der Oberfläche von kristallinen Halbleitern, können zu Zuständen in der Bandlücke führen. In ungeordneten Halbleitern wie amorphem Silizium kann es auch im Volumenmaterial eine hohe Konzentration von ungesättigten Bindungen geben.

2.2.2 Rekombinationsprozesse in Halbleitern

Wird ein Elektron-Loch-Paar in einem Halbleiter erzeugt, gibt es viele Mechanismen durch die es rekombinieren kann. In Abb. 2.2 sind einige Rekombinationsprozesse skizziert. Nachdem die Ladungsträger angeregt wurden (1), können sie zu den Bandkanten (2) oder in bandnahe Zustände thermalisieren (3). Von den Bandkanten können sie strahlend rekombinieren und man spricht von Band-Band- (oder Bandkanten-) Lumineszenz (4). Strahlende Rekombinationen der angeregten Ladungsträger sind auch vom Leitungsband in einen Valenzbandausläufer bzw. vom Leitungsbandausläufer in das Valenzband (6) oder vom Leitungsbandausläufer in den Valenzbandausläufer (7) möglich. Handelt es sich bei den Bandausläufern um Donator- oder Akzeptorniveaus, spricht man von Band-Akzeptor- (5), Donator-Band- (6) bzw. Donator-Akzeptor-Paar-Übergang (7). Strahlende Rekombination ist auch von tiefen oder in tiefe Defektzustände möglich (8). Oftmals ist die Rekombination, bei der tiefe Zustände involviert sind, jedoch nicht-strahlend. Letztlich kann Lumineszenz auch von exzitonscher Rekombination stammen (9). Ein Exziton ist ein durch die Coulomb-Wechselwirkung entstandener bindender Zustand zwischen einem Loch und einem Elektron. Man unterscheidet zwischen Mott-Wannier-Exziton, bei dem sich Elektron und Loch frei im Kristall bewegen können, und Frenkel-Exziton, bei dem Elektron und Loch an einem Gitterplatz lokalisiert sind. Quantenmechanisch kann ein Exziton mittels der Effektiven-Massen-Näherung beschrieben werden. Man erhält eine Schrödinger-Gleichung (ähnlich zum Wasserstoffmodell), deren Lösung die Ionisationsenergie von Exzitonen E_x angibt:

$$E_x = -\frac{m_r e^4}{2h\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad (2.3)$$

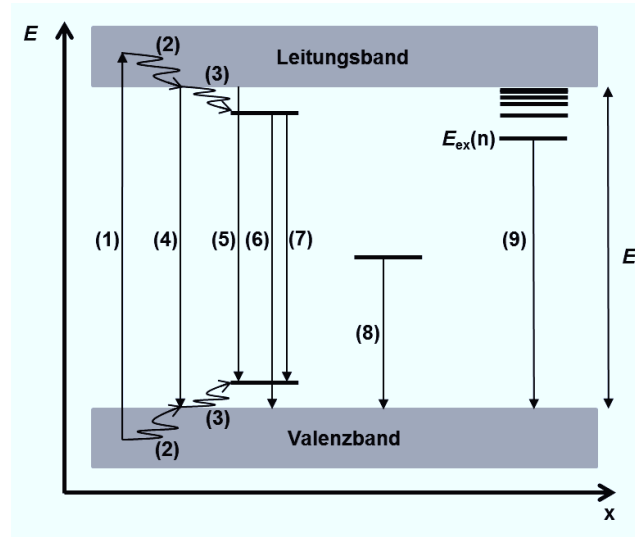


Abbildung 2.2: Typische Rekombinationsprozesse in Halbleitern. (1) Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares, (2) Thermalisierung der angeregten Ladungsträger zu den Bandkanten und in bandnahe Zustände (3). (4) Band-Band-, (5) Band-Akzeptor-, (6) Donator-Band- und (7) Donator-Akzeptor-Paar-Übergang. (8) Übergang von tiefen Störstellen zum Valenzband und exzitonische Übergänge (9).

mit $\frac{1}{m_x} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$. Es ergibt sich eine Serie von diskreten Zuständen dicht unterhalb der Leitungsbandkante mit einer Hauptquantenzahl n . Für die Rekombinationsenergie gilt somit für freie Exzitonen $E_{\text{ex}} = E_g - E_x$. Bei der Emission wird im Experiment häufig nur der Grundzustand ($n = 1$) beobachtet. Die Bindungsenergie der Exzitonen variiert zwischen den Materialien und liegt in der Größenordnung von einigen meV bis hin zu 1 eV. Haben sich in einem Halbleiter Exzitonen gebildet, so wird die Anzahl freier Ladungsträger stark erhöht, wenn die thermische Energie größer als die Bindungsenergie der Exzitonen ist $k_B T > E_x$.

Gebundene Exzitonen existieren meistens bei geringen Verunreinigungsichten von etwa 10^{16} cm^{-3} bzw. bei hoher kristalliner Qualität. Durch die Lokalisierung an einem Gitterplatz verringert sich die Rekombinationsenergie um die Lokalisierungsenergie E_b gemäß $E_{\text{bex}} = E_g - E_x - E_b$. Die Lokalisierungsenergie ist sehr klein, daher können gebundene Exzitonen nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtet werden. Ein weiterer Effekt der Lokalisierung ist, dass das Emissionsspektrum durch die Bindung schmaler ist, als das eines freien Exzitons.

Ein Konkurrenzprozess der strahlenden Rekombination ist die nicht-strahlende Rekombination von freien Ladungsträgern. Einer der häufigsten nicht-strahlenden Rekombinationsmechanismen ist die Multiphononenemission, auch *Shockley-Read-Hall-Rekombination* (SRH) genannt. Häufige Ursache für diesen Prozess sind Defekte innerhalb der Bandlücke. Die Multiphononenemission steigt mit zunehmender Temperatur und abnehmender Bandlückenenergie. Beim *Auger-Prozess* wird die Rekombinationsenergie an ein weiteres Elektron oder Loch abgegeben, welches in einen höheren Zustand angeregt wird. Dieser Prozess ist abhängig von der Lebensdauer der freien Ladungsträger sowie von der Dotierkonzentration. Die *Oberflächenrekombination* findet hauptsächlich in Zuständen statt, die durch Oberflächendefekte und nicht gesättigte Bindungen absorbieren der Fremdatome hervorgerufen werden. An solchen Stellen können Valenz- und Leitungsband überlappen, sodass die Elektronen nicht-strahlend rekombinieren können.

2.2.3 Der von Halbleitern emittierte Photonenfluss

Der von Halbleitern emittierte Photonenfluss ist besonders interessant unter nicht-gleichgewichts Bedingungen. Zur Einführung wird jedoch der Gleichgewichtsfall betrachtet. Im thermodynamischen Gleichgewicht muss jeder Prozess im Gleichgewicht mit seinem inversen Prozess sein (Prinzip der detaillierten Bilanz). Der Teil der Schwarzkörperstrahlung, welcher absorbiert wird, ist demnach gleich dem emittierten Anteil. Daraus folgt das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz, welches die Absorbanz und Emissivität eines Körpers als Funktion der Energie E und des Winkels angibt. Das Plancksche Gesetz erlaubt es, die thermische Strahlung eines Schwarzkörpers der Temperatur T zu beschreiben. Die Beschreibung der nicht-thermischen Strahlung, wie sie in Halbleitern auftritt, kann durch das generalisierte Plancksche Gesetz beschrieben werden. Außerhalb des Gleichgewichts, also bei nicht-thermischer Strahlung, ist das chemische Potential der emittierten Photonen μ_γ nicht null. Dies kommt durch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus am Ort, von dem die Strahlung emittiert wird. μ_γ entspricht also der Differenz der Quasi-Fermi-Energien $\epsilon_e - \epsilon_h$ der Elektronen und Löcher. Das generalisierte Plancksche Gesetz zusammen mit dem Kirchhoffschen Gesetz erlaubt es, unter der Annahme flacher Quasi-Fermi-Niveaus, den durch Photolumineszenz hervorgerufenen Photonenfluss Φ eines Halbleiters zu berechnen:

$$\Phi(\mu_\gamma, E) = \frac{2\pi(E)^2}{h^3 c^2} \frac{a(E)}{\exp((E - \mu_\gamma)/k_B T) - 1}, \quad (2.4)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und $a(E)$ die Absorbanz und Emissivität des Halbleiters ist. Ist die Differenz der Energie der emittierten Photonen und der Quasi-Fermi-Niveau Aufspaltung groß gegenüber der thermischen Energie, also $E - \mu_\gamma \gg k_B T$, wird der Bose-Einstein-

Term in Gleichung 2.4 gut durch die Boltzmannstatistik approximiert. Gleichung 2.4 vereinfacht sich zu

$$\Phi(\mu_\gamma, E) = \frac{2\pi(E)^2}{h^3 c^2} a(E) \exp((\mu_\gamma - E)/k_B T). \quad (2.5)$$

Mit dem Schwarzkörperspektrum

$$\Phi_{\text{bb}} = \frac{2\pi(E)^2}{h^3 c^2} \exp(-E/k_B T) \quad (2.6)$$

kann Gleichung 2.5 zu

$$\Phi(\mu_\gamma, E) = a(E) \Phi_{\text{bb}} \exp(\mu_\gamma/k_B T) \quad (2.7)$$

vereinfacht werden. Betrachtet man im folgenden den Logarithmus des emittierten Photonenflusses $\ln(\Phi)$

$$\ln(\Phi(\mu_\gamma, E)) = \ln\left(\frac{2\pi}{h^3 c^2}\right) + 2\ln(E) + \ln(a(E)) + (\mu_\gamma - E)/k_B T \quad (2.8)$$

und benutzt die Näherung $a(E) \approx 1$ was für $E - \mu_\gamma \gg k_B T$ näherungsweise gilt, findet man einen einfachen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des emittierten Photonenflusses und der Temperatur:

$$\ln(\Phi(\mu_\gamma, E)) \propto (\mu_\gamma - E)/k_B T. \quad (2.9)$$

Die PL-Spektren in dieser Arbeit werden halb logarithmisch aufgetragen. Durch die Relation 2.9 kann daher unter der Annahme konstanter Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung für den hochenergetischen Bereich der Spektren (Absorbanz ≈ 1) ein einfacher Zusammenhang mit der Temperatur des Halbleiters hergestellt werden. Ebenfalls kann aus den absoluten PL-Spektren bei bekannter Temperatur und einer Absorbanz von etwa 1 die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus berechnet werden, denn wie in Gleichung 2.7 zu erkennen ist, ist der letzte Term nicht von der Energie abhängig. Da die Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung eines Materials die in einer Solarzelle erreichbare offene Klemmspannung V_{OC} angibt [14], eignet sich die PL-Spektroskopie um Absorbermaterialien zu analysieren, welche später in Solarzellen eingebaut werden sollen.

2.3 Photothermische Deflektionsspektroskopie

Eine Standardmethode zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ eines halbleitenden Materials ist die Messung von Reflektion R und Transmission T_R . Im Bereich $E \leq E_g$ ist die Bestimmung von $\alpha(E)$ über R - und T_R -Messungen ungeeignet, da Halbleiter in diesem Bereich nahezu transparent sind. Während sich

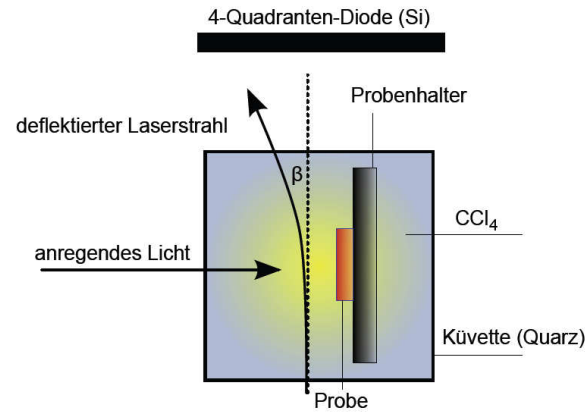


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Messprinzips der photothermischen Deflektionsspektroskopie.

R und T_R in diesem Bereich nur geringfügig ändern, kann die Änderung der Absorption mehrere Größenordnungen betragen. Zusätzlich hat Streulicht entscheidenden Einfluss auf die Messergebnisse. Probenoberflächen müssen für sinnvolle Messungen sehr glatt sein. Die photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS) umgeht diese Probleme indem Signale detektiert werden, die direkt proportional zur Absorption sind. Da die in dieser Arbeit untersuchten Proben keine homogenen und glatten Oberflächen aufweisen und der Oberflächen-Bedeckungsgrad unbekannt ist, wird die PDS als Standardmethode zur Bestimmung der Absorption gewählt.

Elektronen, welche sich in angeregten Zuständen befinden, können auf zwei Arten wieder in den Grundzustand gelangen. Durch Emission eines Photons oder durch nicht-strahlende Relaxation unter Emission von Phononen. Zumindest ein Teil des gesamten Rekombinationsprozesses wird durch die nicht-strahlende Rekombination hervorgerufen. Bei hohen Temperaturen überwiegt dieser Prozess. Demzufolge resultiert nahezu jedes Absorptionsereignis in einer Abgabe von Wärme an das System. Diese Tatsache wird bei der PDS ausgenutzt.

Die Probe befindet sich in einer Quarzglasküvette, welche mit Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) gefüllt ist. CCl₄ ist chemisch inert und hat einen Brechungsindex mit starker Temperaturabhängigkeit, der sich kaum vom Brechungsindex der Küvette unterscheidet. Wird die Probe nun mit monochromatischem Licht bestrahlt, kommt es zur Ausbildung eines Temperaturgradienten ΔT und damit einhergehend zu einem Brechungsindexgradienten Δn . Abb. 2.3 zeigt schematisch das Prinzip der PDS.

Ein monochromatischer Lichtstrahl (0,5-4,5 eV) fällt senkrecht auf die Probe und

wird teilweise absorbiert. Es entsteht ein Gradient des Brechungsindex in der Umgebung der Probe. Ein parallel zur Probenoberfläche einfallender Laserstrahl wird aufgrund des Gradienten um den Winkel β abgelenkt. Der deflektierte Laserstrahl wird mit Hilfe einer 4-Quadranten-Diode detektiert. Für sehr niedrige absorbierte Leistungen ist die Deflektion direkt proportional zur absorbierten Leistung. Es gilt:

$$\beta \propto \Delta n \propto \Delta T \propto \alpha \quad (2.10)$$

Gemessen werden Absorption und Transmission relativ zur eingestrahnten Leistung. Aus diesen relativen Werten können die Absolutwerte, unter Berücksichtigung der Schichtdicke und des Brechungsindex, errechnet werden. Bei den in dieser Arbeit behandelten Proben ist eine Schichtdickenbestimmung nicht möglich, da Partikel auf einem Substrat aufgebracht werden und der Bedeckungsgrad unbekannt ist. Dennoch ist das PDS-Signal direkt proportional zur Absorbanz der untersuchten Materialien. Die meisten PDS-Signale zeigen für hohe Energien ein sättigendes Signal, welches durch eine Absorbanz von 1 erklärt wird. Die PDS-Spektren dieser Arbeit sind daher auf das Maximum normiert und geben so die Absorbanz der Proben an.

2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Technik, bei der ein ausreichend dünnes Objekt von Elektronen durchstrahlt wird. Die Strahlen verlaufen im Vakuum mit einer Energie von etwa 200 kV und werden durch magnetische Linsen auf die Probe fokussiert. Die Wellenlänge der Strahlung liegt im Bereich von sub-Nanometern. Somit können gezielt einzelne Nanopartikel und Agglomerate von Nanopartikeln mit TEM untersucht werden. In dieser Arbeit werden TEM-Messungen in drei unterschiedlichen Modi durchgeführt, welche im Folgenden vorgestellt werden.

Bei der *Hellfeld-Transmissionselektronenmikroskopie* wird ein zweidimensionales Abbild der Probe aufgenommen. In diesem Modus können z.B. Materialien mit unterschiedlichen Ordnungszahlen unterschieden werden, da sie im Bild unterschiedliche Kontraste zeigen. In dieser Arbeit wurden TEM-Hellfeldmessungen maßgeblich genutzt, um die Form und Größe der Nanopartikel zu evaluieren. Bei der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie kann im Hellfeldbild die Atomanordnung des jeweiligen Objektes abgebildet werden, wodurch z.B. zwischen kristalliner und amorpher Phase unterschieden werden kann. Teilweise ist es möglich Kristallitgrößen und Gitterfehler zu bestimmen. Bei der *Dunkelfeld-Transmissionselektronenmikroskopie* wird der primäre Elektronenstrahl geblockt und nur die gestreuten Elektronen detektiert. Auf diese Weise kann die kristallografische Orientierung der Probe untersucht werden. Erfüllt die Orientierung einzelner kristalliner Nanopartikel die Bragg-Bedingung, ist ein heller Reflex im

Beugungsbild zu erkennen. Durch Verkipfung der Probe kann somit die Orientierung unterschiedlicher Kristallite untersucht werden. Da die Elektronen an den Gitterebenen gebeugt werden, enthält das Beugungsbild charakteristische Informationen über das untersuchte Material. Aus dem Beugungsbild kann ein Diffraktogramm erstellt werden, welches Informationen bezüglich der Phase einzelner oder mehrerer untersuchter Nanopartikel und deren Orientierung bereitstellen kann. In diesem Punkt liegt auch der wesentliche Unterschied zu XRD-Messungen begründet, denn mit XRD können nur makroskopische Proben untersucht werden (siehe Kapitel 2.5).

2.5 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (XRD, engl. X-ray diffraction) werden Festkörper mit Röntgenstrahlen beschossen und die gestreute Strahlung detektiert. Röntgenstrahlen haben eine Wellenlänge, die etwa dem Abstand der Atome in einem Festkörper entspricht. Somit werden sie an den Netzebenen in einem Kristall gebeugt und es kommt zu konstruktiver Interferenz, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Abhängig von der Kristallstruktur treten demnach Reflexe unter bestimmten Winkeln relativ zum Winkel des Primärstrahls auf. Das Diffraktogramm enthält somit Informationen über die Struktur und Phase des untersuchten Materials.

2.6 Mikro-Raman- und PL-Messplatz

In dieser Arbeit werden Raman- und PL-Messungen an dem gleichen Aufbau durchgeführt. Dies ermöglicht es, die strukturellen wie auch die elektronischen Eigenschaften an der selben Stelle der Proben zu untersuchen und so ggf. Korrelationen herzustellen. Eine schematische Skizze des experimentellen Aufbaus ist in Abb. 2.4 zu sehen. Für die optische Anregung der Proben stehen unterschiedliche Laser zur Verfügung, welche durch ein Mikroskop (Olympus BX51) auf die Probe fokussiert werden. Der Laserfokus hat eine Halbwertsbreite von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ bei einem gaußförmigen Strahlprofil. Auf dieser Größenskala können Proben auf lokale Inhomogenitäten untersucht werden. Größtenteils wird ein diodengepumpter Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Ausgangsleistung von 150 mW zur Anregung genutzt (Cobolt Samba). Es steht ebenfalls ein Diodenlaser mit einer Wellenlänge von 488 nm und 100 mW Ausgangsleistung zur Verfügung (Coherent) sowie ein Krypton Ionenlaser, welcher in dieser Arbeit mit einer Wellenlänge von 752 nm betrieben wird (Coherent). Die Leistung der Laser kann mittels Graufiltern reduziert werden. Zur Fokussierung der Laserstrahlen sowie Sammlung des von der Probe emittierten Lichtes wird ein Infrarotobjektiv mit einer 50-fachen Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0,55 verwendet

(Olympus, LM Plan IR). Die Probe befindet sich auf einem in drei Raumrichtungen beweglichen Probentisch (Märzhäuser), welcher eine Positioniergenauigkeit von 200 nm in x- und y-Richtung sowie 1 μm in z-Richtung bietet. Die Probe kann ebenfalls in einem Kaltfingerkryostaten befestigt werden, welcher auf dem Mikroskoptisch montiert werden kann. Dies ermöglicht Messungen bei Proben-temperaturen zwischen 80 K und 300 K sowie das Messen im Vakuum oder Stickstoffatmosphäre. Das von der Probe gesammelte Licht wird, nachdem die Laserstrahlung durch unterschiedliche Notch und/oder Kantenfilter ausgefiltert wird, mit einem Gittermonochromator (iHR320 von Horiba) dispergiert. Eine Linse fokussiert dafür das Licht auf den Eingangsspalt des Monochromators. An den zwei Ausgängen des Monochromators befinden sich eine mit Stickstoff gekühlte Silizium-CCD (Photometrics) mit 256×1024 Pixeln ($25 \times 25 \mu\text{m}$ Pixelgröße) und ein mit Peltierkühlung und einer zusätzlichen Wasserkühlung ausgestatteter InGaAs-Zeilendetektor (Andor iDus 1,7 μm) mit 512 Pixeln ($25 \times 500 \mu\text{m}$ Pixelgröße). Durch einen ausklappbaren Spiegel kann zwischen beiden Detektoren gewählt werden. Drei Gitter mit Strichdichten von 2400 mm^{-1} , 235 mm^{-1} und 85 mm^{-1} stehen zur Verfügung. Für Raman-Messungen wird ein hohes Auflösungsvermögen benötigt und darum das Gitter mit 2400 Strichen pro mm und Blaze bei 500 nm sowie der Silizium-Detektor gewählt. Für PL-Messungen im sichtbaren Bereich wird das Gitter mit 235 Strichen pro mm und Blaze bei 800 nm sowie ebenfalls der Silizium-Detektor genutzt. PL-Messungen im nahen infraroten Bereich werden mit dem Gitter mit 85 Strichen pro mm und Blaze bei 1350 nm sowie dem InGaAs-Detektor durchgeführt.

Jens Bergmann hat den gesamten Messplatz während seiner Diplomarbeit automatisiert [11]. Somit können automatische Raman- und PL-Rastermessungen an Proben durchlaufen werden, wodurch eine Aussage über die strukturelle und elektronische Homogenität von Proben möglich wird.

2.6.1 Experimentelle Durchführung

Im Folgendem werden die Messprozeduren für Raman- und PL-Messungen beschrieben.

Raman-Signale werden mit dem Gitter mit 2400 Strichen pro mm dispergiert und mit der Silizium-CCD detektiert. Um die Laserstrahlung auszufiltern werden zwei sehr steile Kantenfilter (532 nm Lasercomponents) verwendet. Jeder Filter verringert die Laserleistung um 6 Größenordnungen. Zur Detektion des Stokes- und anti-Stokes-Raman-Signals wird ein Gitter mit 1200 Strichen pro mm und so ein größerer Spektralbereich auf dem Detektor abgebildet. Zwei Notchfilter (532 nm Lasercomponents) blocken den Laser um 12 Größenordnungen.

PL-Messungen werden standardmäßig in einem Energiebereich von 0,8 eV bis 2,2 eV aufgenommen. Das PL-Signal wird dabei in vier Spektralbereichen

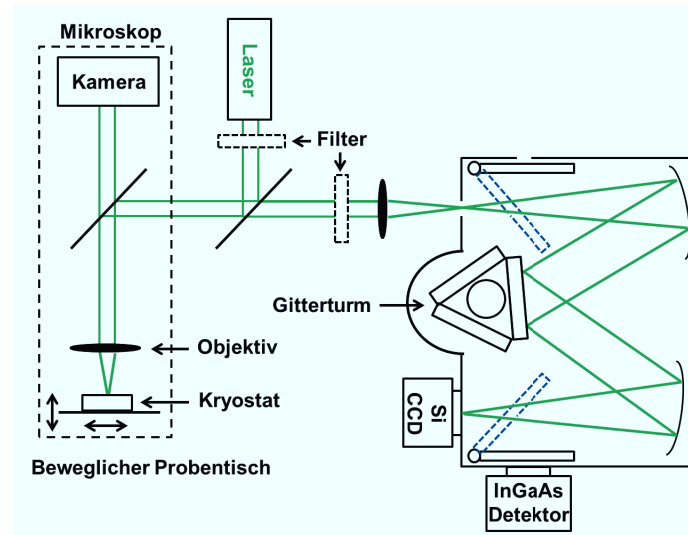


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des Mikro-Raman- und PL-Messplatzes.

aufgenommen und zusammengefügt, da die Detektoren nur eine begrenzte Ausdehnung haben und das Signal höherer Beugungsordnungen durch die Verwendung von Kantenfiltern unterdrückt werden muss. Für Messungen im Bereich von 1,1 eV bis 2,2 eV wird die Silizium-CCD und das Gitter mit 235 Strichen pro mm genutzt. Gemessen wird mit einer mittleren Gitterposition von 1,24 eV und zwei 532 nm Kantenfiltern (532 nm Lasercomponents) sowie 1,65 eV mittlerer Position mit einem 532 nm (532 nm Lasercomponents) und einem 665 nm (RG665, Schott) Kantenfilter. Im Bereich von 0,8 eV bis 1,6 eV wird der InGaAs-Detektor sowie das Gitter mit 85 Strichen pro mm genutzt. Die erste Gitterposition liegt bei 0,88 eV mit einem 532 nm (532 nm Lasercomponents) und einem 715 nm (RG715, Schott) Kantenfilter, die Zweite liegt bei 1,17 eV mit zwei 830 nm Kantenfiltern (RG830, Schott).

2.6.2 Datenkorrektur

Das PL-Signal durchläuft von der Probe bis zum Detektor viele optische Komponenten, die das Signal spektral verändern. Den größten Einfluss auf die spektrale Veränderung haben dabei die Effizienz der Dispersionsgitter sowie die Quanteneffizienzen der Detektoren. Um den ursprünglichen Signalverlauf zu erhalten, muss das PL-Signal daher spektral korrigiert werden. Für jede Gitterposition wird daher ein Kalibrationsspektrum benötigt. Dieses erhält man, indem für jede Gitterposition mit den entsprechenden Filtern das Signal einer Quelle aufgenommen

wird, deren Emissionsspektrum bekannt ist. Hier wird die Emission einer Halogenlampe genutzt. In Abb. 2.5 ist die Datenkorrektur schematisch skizziert. Wird das Signal der Halogenlampe (a) durch das bekannte Emissionsspektrum (b) dividiert, erhält man das Korrekturspektrum (c). Durch Dividieren der PL-Spektren (d) durch die entsprechenden Korrekturspektren (c) werden die PL-Signale spektral korrigiert. Anschließend werden die vier Spektren zu einem Spektrum zusammengesetzt und auf die Messzeit der Messung mit der Silizium-CCD und 1,66 eV mittlerer Gitterposition normiert. Die PL-Intensität aller PL-Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit detektiert und korrigiert wurden, sind daher relativ zueinander vergleichbar. Da die PL-Messungen teilweise mit unterschiedlichen Anregungsleistungen durchgeführt werden, wird die Laserleistung bei der Beschreibung der PL-Spektren grundsätzlich mit angegeben.

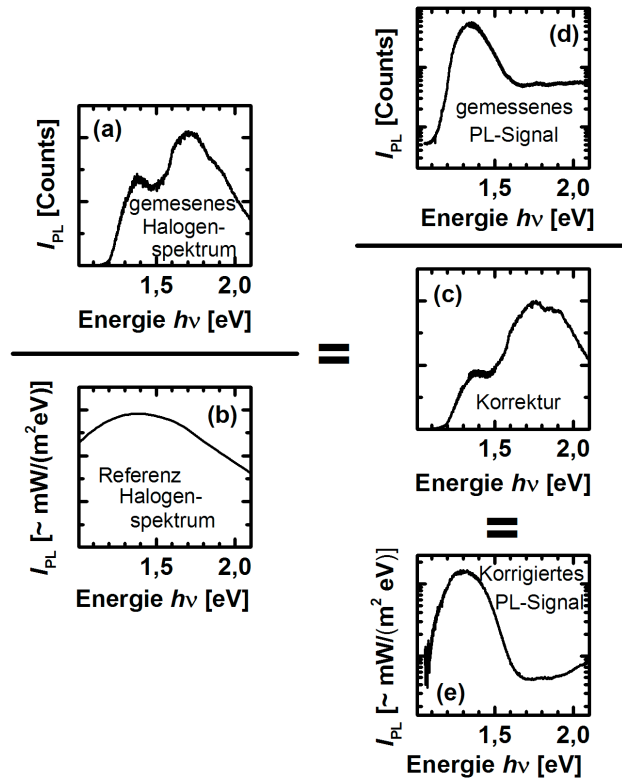


Abbildung 2.5: Prozedur der Datenkorrektur. Das detektierte Signal einer Halogenlampe (a) wird durch das bekannte Emissionsspektrum (b) dividiert und man erhält das Korrekturspektrum (c). Dividieren des PL-Signals (d) durch das entsprechende Korrekturspektrum (c) führt zum spektral korrigierten PL-Signal.

3 Material Eigenschaften

3.1 Materialeigenschaften von Kupferoxid

Natürliches Kupferoxid existiert in zwei Stöchiometrien. Das zweiwertige Kupfer(II)-oxid (CuO, Tenorit) kristallisiert als schwarzer Feststoff in monokliner Phase. Das einwertige Kupfer(I)-oxid (Cu₂O, Cuprit) ist ein gelber bis rotbrauner Feststoff mit kubischer Kristallstruktur. In Abb. 3.1 sind die Stabilitätsbereiche des Cu-Cu₂O-CuO Systems gezeigt. Beim Erhitzen kann CuO durch Sauerstoffabgabe in Cu₂O reduziert werden.



Wie in Abb. 3.1 zu erkennen, ist die Temperatur des Phasenübergangs abhängig vom Sauerstoffpartialdruck. In Luft beträgt die für den Phasenübergang nötige Temperatur etwa 1280 K.

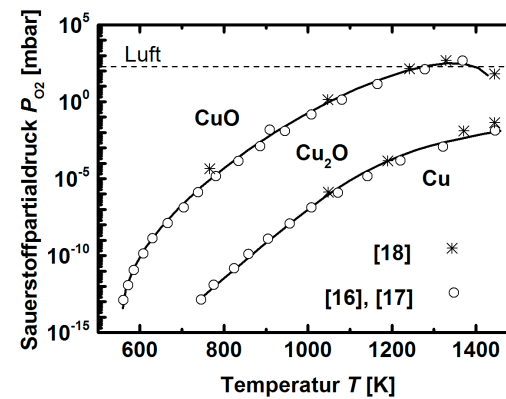


Abbildung 3.1: Stabilitätsdiagramm des Cu-Cu₂O-CuO Systems nach [15, 16, 17, 18]. In Luft kommt es bei einer Temperatur von etwa 1280 K zum Phasenübergang von CuO nach Cu₂O.

3.1.1 Historisches

Bereits 1925 wurde von L.O. Grondahl ein Patent für ein in nur eine Richtung stromführendes Bauelement, bestehend aus einem Cu_2O -Metall-Kontakt, eingereicht [19]. Dies war die Geburtsstunde der Halbleiterelektronik noch lange bevor die Ära von Germanium und Silizium begann. 1926 entwickelten L.O. Grondahl und P.H. Geiger eine Kupfer- Cu_2O -Solarzelle [20]. Ab 1940 ging das Interesse an Cu_2O verloren, da Silizium als das Material des 20ten Jahrhunderts immer mehr in den Vordergrund geriet. Die Umweltverträglichkeit, hohe Verfügbarkeit und der geringe Preis von Cu_2O gekoppelt mit Eigenschaften wie geeigneter Bandlücke und hohem Absorptionskoeffizienten über der optischen Bandlücke führten 1970 dazu, dass das Material als günstige Alternative für Si-Solarzellen in Betracht gezogen wurde [21, 22, 23, 24, 25, 26]. Die Herstellungsmethoden variierten über Elektrodeposition, thermisches Verdampfen von Kupfer und Sputtern [27, 28, 29]. Hohe Defektkonzentrationen im Material sowie die Reduktion der Oberfläche zu metallischem Kupfer, welche zur Ausbildung eines $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ -Schottky-Kontakts führte, limitierten den Wirkungsgrad der Solarzellen auf $<3\%$ [6, 7]. Wenige Fortschritte in Bezug auf den Wirkungsgrad ließen das Interesse an der Entwicklung von Cu_2O -Solarzellen bereits Ende der 1970er wieder abklingen.

Cu_2O ist ein p-typ Halbleiter und bis heute ist eine n-Dotierung von qualitativ hochwertigem Cu_2O nicht geglückt. Somit wird das Material im Einsatz von Hetero- und Schottky-Barriere-Solarzellen genutzt. Aktuelle Heterosolarzellen mit einer $\text{ZnO}/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$ -Struktur erreichen Wirkungsgrade von 5,38% [30].

Des Weiteren ist Cu_2O bis heute das vielversprechendste Material, um Bose-Einstein-Kondensation zu beobachten. Seine Exzitonen wurden hinsichtlich dieser Interesse intensiv untersucht [31, 32, 33, 34].

3.1.2 Cu_2O -Bandstruktur

Cu_2O ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,172 eV (4,2 K) [35]. Die fundamentale Absorptionskante korrespondiert von dem höchsten Valenzband zum niedrigsten Leitungsband am Γ Punkt der Brillouin-Zone. In Abb. 3.2 ist ein Valenz- und Leitungsbandschema vom Cu_2O am Γ Punkt, mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung, gezeigt. Das Valenzband wird durch die Kupfer $3d$ Zustände dominiert, während das tiefste Leitungsband $4s$ Charakter zeigt [36]. Die Spin-Bahn-Kopplung spaltet das Γ_{25} Valenzband in ein Γ_7^+ und ein Γ_8^+ Band, während das Γ_1 Leitungsband zu einem Γ_6^+ Band wird. Die Übergänge zwischen den Bändern werden nach ihrer Farbe mit gelber ($\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_6^+$), grüner ($\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^+$), blauer ($\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$) und lila ($\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-$) Serie bezeichnet. Der Übergang der gelben und grünen Serie ist durch den starken d Charakter der Bänder paritätsverboten. Die Übergänge werden von Exzitonen mit sehr hohen Bindungsenergien im Bereich von 46 bis 150 meV begleitet.

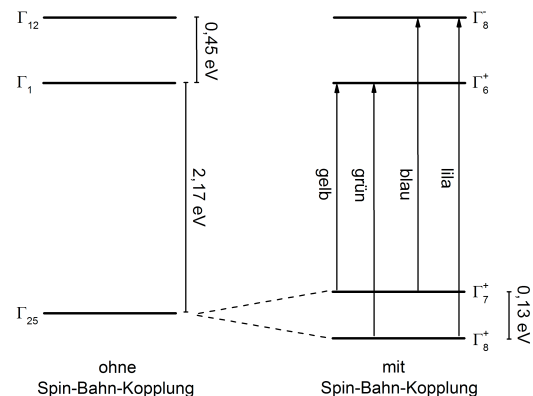


Abbildung 3.2: Banddiagramm von Cu_2O am Γ Punkt mit und ohne Spin-Bahn-Kopplung nach Ito et al. [37]. Die Übergänge wurden nach ihren Farben bezeichnet.

3.1.3 Cu_2O -Absorptionskoeffizient

In Abb. 3.3 (a) ist der Absorptionskoeffizient von Cu_2O bei 4,2 K über einen weiten Energiebereich abgebildet [38]. Die Exzitonenserien sind als Absorptionsbanden im Absorptionsspektrum zu erkennen, ähnlich dem Absorptionsverhalten des Wasserstoffatoms. Es sind alle vier exzitonischen Übergänge zu finden (vgl. Abb. 3.2). Alle Exzitonen im Cu_2O sind Mott-Wannier Exzitonen, also frei bewegliche Elektron-Loch-Paare. In Abb. 3.3 (b) ist das optische Absorptionsspektrum der gelben Exzitonenserie für die Anregungszustände $n=2-10$ bei 5,2 K gezeigt [39]. Einige Autoren können die Exzitonenserien bis zu $n=12$ detektieren [40]. Die Bindungsenergie bei $n=1$ der gelben und der grünen Exzitonenserie verhalten sich nicht wie von den theoretischen Modellen vorhergesagt (vgl. Kapitel Grundlagen). Grund hierfür ist, dass das 1s Exziton in zwei Zustände aufspaltet, das Ortho- und Para-Exziton. Letzteres liegt 12 meV niedriger im Energieschema. Die Bindungsenergien der gelben Serie betragen für $n=1$ $E_x(1, \text{Para}) = 152 \text{ meV}$, $E_x(1, \text{Ortho}) = 140 \text{ meV}$ und für $n>1$ $E_x(n) = 97/n^2 \text{ meV}$.

In Abb. 3.4 (a) ist der Absorptionskoeffizient von Cu_2O -Volumenmaterial bei Raumtemperatur im Bereich der optischen Bandlücke gezeigt [41, 42, 43]. Der Absorptionskoeffizient nimmt zwischen 1,9 eV und 2,1 eV um zwei Größenordnungen zu. Die relativ starke Absorption unterhalb von 1,9 eV bei den Spektren von Weichman und Rakhshani wird von ihnen durch Absorption freier Ladungsträger und Defektabsorption erklärt [44, 41]. Die Bandlücke wird mit 2,172 eV bei 4,2 K [35] angegeben und als Limit der gelben Exzitonenserie betrachtet. In Abb. 3.4 (b) ist die temperaturabhängige Verschiebung der Bandlücke abgebildet. Ito et al.

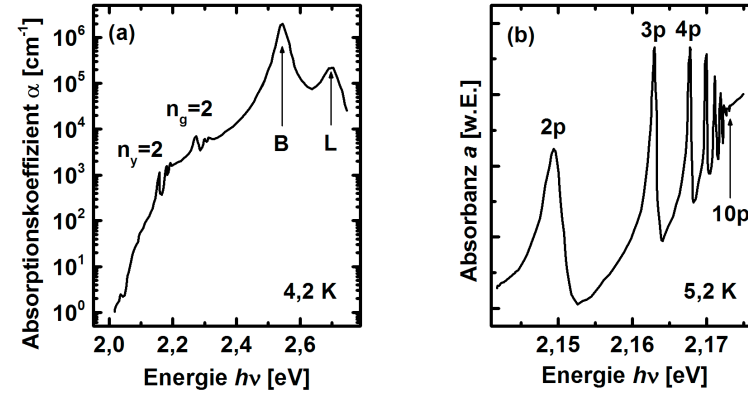


Abbildung 3.3: (a) Absorptionskoeffizient α von Cu_2O bei 4,2 K mit den vier Exzitonenserien gelb (n_y), grün (n_g), blau (B) und lila (L) nach Hodby et al. [38]. (b) Absorbanz a der gelben Exzitonenserie von Cu_2O für $n=2-10$ nach Ito et al. [39].

haben diese durch PL-Messungen an natürlichem und an durch Zonenschmelzverfahren hergestelltem Cu_2O ermittelt [39]. Die temperaturabhängige Verschiebung der Bandlücke kann ebenfalls durch eine von Varshni vorgeschlagene empirische Formel genähert werden [45].

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (3.2)$$

In Abb. 3.4 (b) ist diese Abhängigkeit mit Werten von $\alpha = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$ und $\beta = 275 \text{ K}$ als gestrichelte Linie gezeigt.

Intensive Untersuchungen der Defektstruktur in der Bandlücke wurden von Zouaghi und Prevot et al. unternommen [46, 47, 48]. Sie entwickelten anhand von experimentellen Ergebnissen aus Absorptions- und Photoleitungsmessungen an unterschiedlichen Cu_2O -Proben ein Energieschema für den Cu_2O -Kristall. Ebenfalls nutzten sie Photolumineszenzdaten von Bloem und Gorban et al. [49, 50], um das Energieschema auch mit Lumineszenzergebnissen anderer Autoren konsistent zu halten. Zouaghi et al. führte fünf Zustände ein, um die Defektstruktur zu beschreiben. In Abb. 3.5 (a) ist sein Energieschema gezeigt [48]. $n=1$ repräsentiert den Grundzustand des 1s Exzitons der gelben Exzitonenserie. Der Zustand β wird durch intrinsische Exziton-Defekt-Komplexe gebildet. Er liegt 1,91 eV über dem Valenzband. Zustand A liegt 0,55 eV über dem Valenzband und bildet ein Akzeptorniveau. Er wird durch Kupferfehlstellen V_{Cu} hervorgerufen. Die Zustände B und C liegen 0,76 eV und 0,97 eV über dem Zustand A. Zustand B entsteht durch Kupfer-Sauerstoff-Fehlstellen-Verbunde $[V_{\text{Cu}}-V_{\text{O}}]$ und Zustand C durch Kupfer-

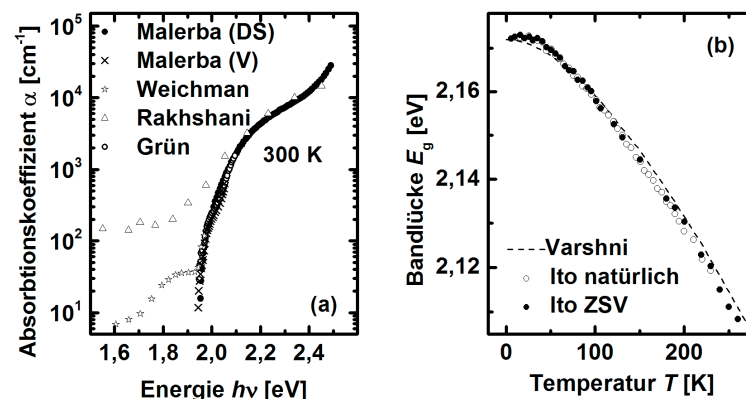


Abbildung 3.4: (a) Absorptionskoeffizient α von Cu_2O -Volumenmaterial (V) und Dünnschichten (DS) nach [41, 42, 43, 44]. (b) Temperaturabhängige Verschiebung der Bandlücke von natürlichem und durch Zonenschmelzverfahren (ZSV) hergestelltem Cu_2O ermittelt durch PL-Messungen nach Ito et al. [39]. Die gestrichelte Linie repräsentiert eine Anpassung nach der von Varshni empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeit nach Formel 3.2 [45].

Kupfer-Fehlstellen-Verbunde $[\text{V}_{\text{Cu}}-\text{V}_{\text{Cu}}]$. An dieser Stelle ist Zouaghis Interpretation nicht konsistent mit der Interpretation von Bloem und Ito et al., denn sie führten die Lumineszenz ausgehend vom Zustand C auf Emission von Sauerstofffehlstellen V_{O} zurück. [51, 39]. Letztlich bildet der Zustand D ein Donatorniveau 0,38 eV unter dem Leitungsband und wird durch Sauerstofffehlstellen V_{O} hervorgerufen. In Abb. 3.5 (b) ist der Absorptionskoeffizient im Interband-Bereich von Cu_2O gezeigt [46]. Einige der Übergänge aus dem Energieschema von Abb. 3.5 (a) sind beschriftet.

Einige Forschergruppen haben das Modell von Zouaghi et al. modifiziert oder erweitert, um es an ihre Ergebnisse anzupassen [49, 52, 53, 54, 55, 56]. Da jedoch unterschiedliche Präparationsmethoden und -bedingungen, wie Temperatur und Sauerstoffpartialdruck, die Defektzustände und deren Konzentrationen stark beeinflussen und somit zur Verschiebung der beobachteten Defektbanden führen können, gibt es bis heute noch kein Modell, welches alle experimentellen Ergebnisse beschreibt. Bei defektreichem Cu_2O wird oftmals von nicht-stöchiometrischem Material ($\text{Cu}_{2-\delta}\text{O}$) gesprochen, welches durch Kupfer- (V_{Cu}) und Sauerstoff-Fehlstellen (V_{O}) erklärt wird.

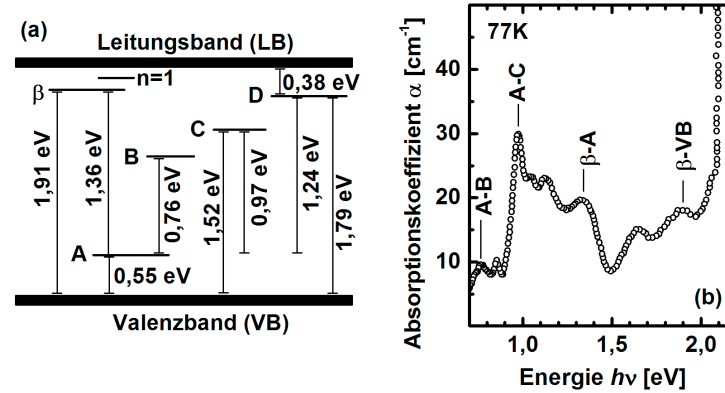


Abbildung 3.5: (a) Von Zouaghi et al. vorgeschlagenes Energieschema für Cu_2O . $n=1$ repräsentiert den Zustand des ersten angeregten Exzitons der gelben Exzitonenserie. Zustand β entspricht einem Komplex aus $n=1$ Exziton und Zustand A. Die Energieniveaus A, B, C und D entstehen durch Kupferfehlstellen, Kupfer-Sauerstoff-Fehlstellen-Verbunde, Kupfer-Kupfer-Fehlstellen-Verbunde und Sauerstofffehlstellen [48]. (b) Absorptionskoeffizient α von Cu_2O im Interband-Bereich bei 77 K [46]. Einige der Übergänge aus (a) sind markiert.

3.1.4 Photolumineszenz von Cu_2O

Wie bereits in Kapitel 3.1.2 erklärt, sind direkte optische Übergänge vom niedrigsten Leitungsband in das höchste Valenzband paritätsverboten. Beim Cu_2O spaltet das $1s$ Exziton der gelben Exzitonenserie in zwei Zustände auf: das singulet Para-Exziton (X_P) und das triplet Ortho-Exziton (X_O), welches durch Spin Austausch 12 meV höher im Energieschema liegt. Die direkte Rekombination des Para-Exzitons ist Dipol- und Quadrupol-verboten während die des Ortho-Exzitons nur Dipol-verboten ist. Aus diesem Grund ist die primäre Bandkantenlumineszenz im Cu_2O eine phononenunterstützte Rekombination des Ortho-Exzitons. Dabei streut das Exziton bevorzugt an optischen Γ_{12} Phononen, welche eine Energie von 13,6 meV (110 cm^{-1}) haben. Rekombination mit anderen Phononen oder des Para-Exzitons ist um den Faktor 30 weniger intensiv [57]. Die Bindungsenergie des Ortho-Exzitons beträgt 140 meV. Damit liegt die exzitoni-sche Bandlücke bei 2,033 eV (2 K) [40]. Bei der phononenunterstützten Exziton-rekombination können Phononen erzeugt (Stokes) oder vernichtet (anti-Stokes) werden. Im ersten Fall wird die Exziton-bindungsenergie um die Phononenener-gie verringert ($X-\Gamma$), während sie im zweiten Fall erhöht wird ($X+\Gamma$).

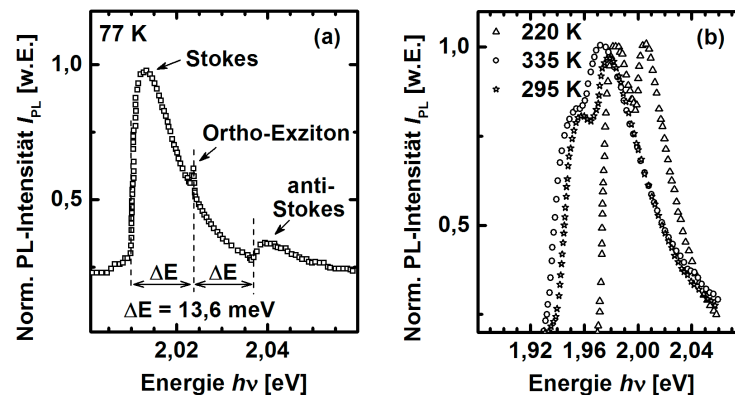


Abbildung 3.6: PL-Spektren von natürlich gewachsenem, hochreinem Cu_2O bei einer Temperatur von 77 K (a) und 220 K, 295 K, 335 K (b) nach Snoke et al. [33].

Snoke et al. haben die PL von natürlich gewachsenem, hochreinem Cu_2O im Bereich von 2 eV untersucht [33]. In Abb. 3.6 ist die von ihnen detektierte PL bei 77 K, 220 K, 295 K und 335 K gezeigt. Es ist zu beachten, dass Snoke keine Angaben über die Einheit der PL-Intensität angibt (Fluss, Leistung, etc.). Bei 77 K können im PL-Spektrum drei Peaks aufgelöst werden (vgl. Abb. 3.6 (a)). Der Peak bei 2,024 eV stammt von der direkten Rekombination des Ortho-Exzitons. 13,6 eV höher und tiefer sind die phononenunterstützten exzitonischen Rekombinationslinien der Γ_{12} Phononen zu finden ($X_O \pm \Gamma_{12}$), welche durch die Phononenverteilung im Kristall deutlich breiter als die direkte Rekombination sind. Von 220 K bis 335 K ändert sich die Phononenbesetzung und die PL-Intensität an der niederenergetischen Seite nimmt ab (vgl. Abb. 3.6 (b)). Zusätzlich verschiebt der PL-Peak zu niedrigen Energien, was durch Verschiebung der Bandlücke erklärt werden kann (vgl. Abb. 3.4 (b)). Durch die erhöhte Temperatur, und damit kürzerer Lebensdauer der angeregten Ladungsträger, sind die PL-Peaks ebenfalls stark verbreitert.

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben gibt es vor allem durch atomare Fehlstellen Zustände in der Bandlücke vom Cu_2O . Unterschiedliche Gruppen haben die strahlende Emission unterhalb der Bandlücke untersucht [51, 39, 58, 59]. In vielen Publikationen wird beschrieben, dass die strahlende Rekombination von Defekten in der Bandlücke das PL-Spektrum unterhalb von 1,8 eV dominiert. Exzitonische Lumineszenz ist nur bei hochreinen Proben und oftmals nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten [60]. Die Defektlumineszenz unterscheidet sich bei verschiedenen Gruppen teilweise, da die Defektstruktur von der Präparationsmethode und den Präparationsbedingungen abhängig ist (vgl. Kapitel 3.1.3). In Abb. 3.7

sind PL-Spektren von Bloem und Ito et al. gezeigt, welche an unterschiedlich hergestelltem Cu_2O bei 20 K und 77 K detektiert wurden. Es ist zu beachten, dass weder Bloem noch Ito et al. Angaben über die Einheit der PL-Intensität machen. Die Proben wurden durch thermische Oxidation von Kupfer (Bloem) oder Zonenschmelzverfahren (Ito et al.) hergestellt. Das Zonenschmelzverfahren wurde in Luft (Ito (FZ)) und Argon (Ito (GZ)) angewendet. Auch natürlich gewachsene Cu_2O -Einkristalle wurde untersucht (Ito (nat.)). Die Peaks bei 1,53 eV und 1,7 eV werden Sauerstofffehlstellen zugeschrieben, während Peaks bei 1,2 eV und 1,35 eV Kupferfehlstellen zugeschrieben werden. Abhängig von der Präparationsmethode unterscheiden sich die relativen Höhen der PL-Peaks und die Positionen sind zueinander verschoben. In einigen Spektren sind manche Peaks überhaupt nicht ausgeprägt, z.B. kann bei dem natürlich gewachsenen Cu_2O keine Emissionsbande unterhalb von 1,4 eV detektiert werden.

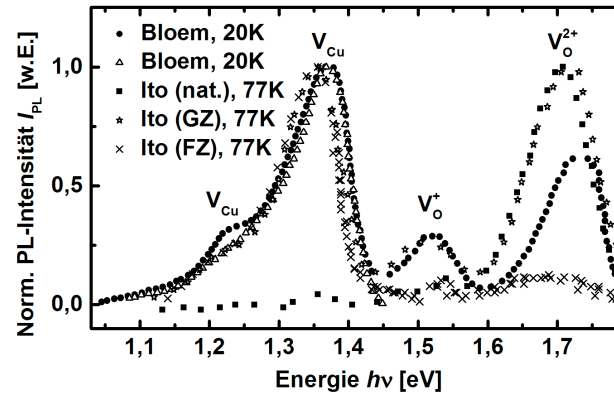


Abbildung 3.7: Defektemission von Cu_2O bei 20 K und 77 K nach Bloem und Ito et al. an durch thermische Oxidation von Kupfer (Bloem) oder Zonenschmelzverfahren in Luft (Ito (FZ)) und Argon (Ito (GZ)) hergestellten Cu_2O -Proben sowie an natürlich gewachsenen Cu_2O -Einkristallen (Ito (nat.)) [51, 37].

3.1.5 Raman-Moden von Cu_2O

Cu_2O kristallisiert in einem kubischen Bravais-Gitter mit zwei Cu_2O -Molekülen in der Einheitszelle und hat die Symmetrien der Raumgruppe O_h^4 . Sechs Atome in der Einheitszelle ergeben 18 Phononen Moden. 15 davon gehören zu optischen und drei zu akustischen Phononenzweigen. In Tabelle 3.1 sind alle Phononenmoden sowie ihre Symmetrie am Γ -Punkt aufgelistet [61]. Die intensivsten Moden wurden fett gedruckt. Als Raman-aktiv wurden die Moden 220 cm^{-1} , 515 cm^{-1}

und 598 cm^{-1} identifiziert [62, 63, 61]. Die intensivste Mode im Raman-Spektrum bei 220 cm^{-1} könnte jedoch durch die zweite Ordnung der Normalmode Γ_{12}^- bei 110 cm^{-1} entstehen [63]. Phononenmoden sind in einem perfekten Kristall (defektfrei, spannungsfrei, unendlich ausgedehnt) Raman-aktiv, IR-aktiv oder still. Da der Cu_2O -Kristall Inversionssymmetrie hat sind IR erlaubte Moden Raman-verboden und umgekehrt. Abweichungen von der perfekten Kristallstruktur, z.B. durch Gitterfehler, führen dazu, dass die Auswahlregeln nicht zwingend gültig sind und somit auch Raman-verbodene Moden im Raman-Spektrum erscheinen können.

Tabelle 3.1: Raman-Moden von Cu_2O und CuO mit entsprechendem Phononen-zweig am Γ Punkt. Die intensivsten Moden sind fett gedruckt.

Cu_2O [cm^{-1}]	Phononenzweig am Γ -Punkt	CuO [cm^{-1}]
48	Γ_{15}^-	298
53	Γ_{15}^-	345
58	Γ_{15}^-	632
100	Γ_{25}^-	
108	Γ_{12}^-	
148		
180		
190		
200		
219	Γ_{15}^-	
308	Γ_2^-	
418		
487		
510		
598	Γ_{25}^+	
625	Γ_{15}^-	
650	Γ_{15}^-	
695		
Referenz [61]		[64, 65, 66]

3.2 Materialeigenschaften von CuO

CuO tritt in der Natur als Mineral namens Tenorit auf. Es kristallisiert in monokliner Gitterstruktur mit vier CuO -Molekülen in der Einheitszelle und zwei CuO -Molekülen in der primitiven Elementarzelle [67]. CuO gehört zu der Symmetriegruppe O_{2h}^6 . Die Bandlücke von $1,35\text{ eV}$ - $1,5\text{ eV}$ [68, 69, 70] und der hohe

Absorptionskoeffizient machen das Material attraktiv für photovoltaische Anwendungen, aber bis heute gibt es noch keine Information über eine auf CuO basierte Solarzelle.

3.2.1 Absorptionskoeffizient von CuO

Es ist nicht sehr viel über die elektronische Struktur von CuO bekannt. Der Fokus in der Forschung liegt bis heute auf der optischen Absorption im sichtbaren bis infraroten Energiebereich sowie in der Raman-Spektroskopie. Es wird vermutet, dass CuO ein indirekter Halbleiter mit erlaubtem Übergang und einer Bandlücke von 1,35 bis 1,5 eV ist [68, 69, 70]. Analog zu Cu₂O könnten auch im CuO Kupfer-Fehlstellen zu natürlichem p-Typ-Charakter des Materials führen [60, 71, 72]. In Abb. 3.8 ist der Absorptionskoeffizient α bei 300 K im Energiebereich von 1,5 bis 3,5 eV gezeigt [73, 29, 68]. Zwischen 1,5 und 1,7 eV nimmt dieser um über eine Größenordnung zu. Die Reporte über die Lage der Bandlücke lassen sich sehr gut mit diesem Verhalten in Einklang bringen. Der hohe Absorptionskoeffizient unmittelbar über der Bandlücke ist ein Indiz dafür, dass der Übergang direkt ist.

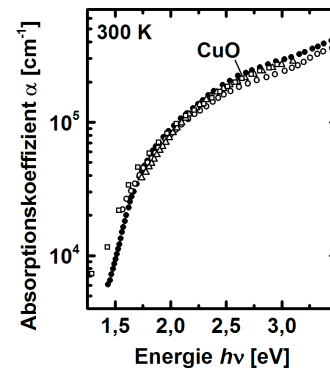


Abbildung 3.8: Absorptionskoeffizient α von CuO bei 300 K nach [73, 29, 68].

3.2.2 Lumineszenz von CuO

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen über die Lumineszenz von CuO. Meistens handelt es sich bei den untersuchten Materialien um CuO-Nanostrukturen oder Schichten, die z.B. durch elektrochemische Deposition, thermische Oxidation von Kupfer, thermische Zersetzung von Kupfernitrat, Mikrowellenreaktor oder durch Funkenentladung hergestellt wurden. Die Lumineszenz wurde dabei zwischen 1 eV

und 4 eV detektiert [74, 75, 76, 77, 78, 79]. Röntgenphotoelektronenspektroskopie- oder XRD-Daten einiger Autoren zeigen jedoch, dass es sich bei den untersuchten Proben nicht zwangsläufig um phasenreines Material handelt, da Cu_2O -Verunreinigungen zu finden sind. Gerade defektreiches Cu_2O kann unterhalb von 2 eV starke Defektemission aufweisen. Vila et al. untersuchten CuO -Nanodrähte mit Kathodolumineszenz und fanden Emissionsbanden unterhalb von 1,4 eV (vgl. Abb. 3.9). Diese interpretierten sie als bandkanten nahe Lumineszenz des CuO . Da ihre XRD-Daten aber eine Cu_2O -Kontamination zeigen, ist die Ursache dieser Banden umstritten.

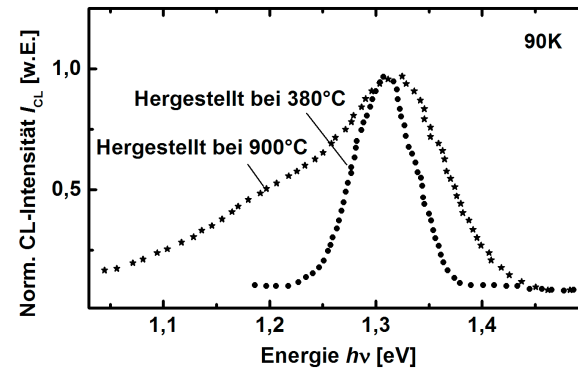


Abbildung 3.9: Kathodolumineszenzspektren von CuO -Nanodrähten bei 90 K, welche durch thermische Oxidation von Kupfer bei 380°C (Punkte) und 900°C (Sterne) hergestellt wurden (nach Vila et al. [76]).

3.2.3 Raman-Moden von CuO

Die primitive Elementarzelle des CuO -Kristalls beinhaltet vier Atome, woraus 12 Phononenmoden resultieren. Von diesen Moden sind drei Raman- und drei infrarotaktiv. Unterschiedliche experimentelle Untersuchungen zeigen gleiche Raman-Moden. Diese liegen bei 298 cm^{-1} , 345 cm^{-1} und 632 cm^{-1} [64, 65, 66]. Alle Kupferoxid-Raman-Moden sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.3 Materialeigenschaften von Kupfersulfid

Kupfersulfid (Cu_xS) ist in vielen Stöchiometrien und Phasen zu finden. x nimmt unter Normalbedingungen Werte zwischen 1-2 an. Grob kann Cu_xS in zwei Materialklassen geteilt werden: Monosulfide mit $1,6 < x < 2$ mit isolierten Sulfid-anionen zeigen halbleitende Eigenschaften. Zu ihnen gehören auch das Chalkosin

(Cu₂S), Djurleit (Cu_{1,96}S), Digenit (Cu_{1,8}S) und Anilit (Cu_{1,75}S).

Cu_xS mit $1 < x < 1,4$ beinhaltet Monosulfide aber auch Disulfide. Diese Materialien können je nach Stöchiometrie metallisch oder halbleitend sein. Ihr bekanntester Vertreter ist das Covellit CuS. Unter sehr hohem Druck kann auch das Pyrit-ähnliche CuS₂ entstehen.

3.3.1 Phasendiagramm von Kupfersulfid

Das Phasendiagramm von Kupfersulfid ist wegen den vielen unterschiedlichen Stöchiometrien und Phasen sehr komplex. In Abb. 3.10 (a) ist das Phasendiagramm für Cu_xS mit $1,7 < x < 2,1$ gezeigt. Ein vergrößerter Ausschnitt des Phasendiagramms mit $1,9 < x < 2,02$ ist zur besseren Übersicht in Abb. 3.10 (b) abgebildet. Unterhalb einer Temperatur von 376 K existiert Chalkosin in der monoklinen α -Phase, welches auch als *low* Chalkosin bekannt ist. Der Stabilitätsbereich reicht von $1,991 \leq x \leq 2$ [80]. Abhängig von dieser Stöchiometrie ist auch die Temperatur des Phasenübergangs zur hexagonalen Phase (*high* Chalkosin). β -Cu₂S ist an der kupferreichen Grenze bis zu einer Temperatur von 708 K stabil [80]. Der Stabilitätsbereich der β -Phase ist abhängig von der Temperatur und liegt z.B. bei etwa 470 K bei $1,9988 \leq x \leq 2$ [81]. Die monokline Phase des Cu₂S ist nah verwandt mit der hexagonalen Phase, da sie als hexagonales Gitter mit geringer Unordnung angesehen werden kann [82]. Der Phasenübergang von α - zu β -Chalkosin läuft aus diesem Grund sehr schnell ab. Bei Temperaturen über 708 K geht β -Chalkosin in kubisches Chalkosin (γ -Cu₂S) über. Dieser Übergang ist sehr langsam, da es zu einer strukturellen Umordnung der Schwefelatome von hexagonaler zu kubischer Struktur kommt. γ -Chalkosin ist identisch mit *high* Digenit für $T > 773$ K [82]. Das kubische Digenit wird teilweise in zwei Materialklassen unterteilt, dem oben genannten *high Digenit* und dem sogenannten *low* Digenit, welches unterhalb von 346 K als metastabile Phase existieren kann. In der Regel existiert bei der Komposition von Cu_{1,8}S bei Raumtemperatur ein Zweiphasensystem bestehend aus Anilit und Djurleit [83, 84, 85, 86, 87].

Djurleit (Cu_{1,96}S) hat wie α -Chalkosin monokline Kristallstruktur [89]. Aus diesem Grund kann Djurleit auch ähnlich zum monoklinen Chalkosin als hexagonales Chalkosin mit leicht reduziertem Kupferanteil interpretiert werden [8, 90]. Da *low Chalkosin* und Djurleit ein sehr ähnliches Röntgenbeugungsbild zeigen, kommt es häufig zu Verwechslungen und falschen Interpretationen bezüglich der Stabilitätsbereiche aber auch bzgl. der optischen Eigenschaften. Der Stabilitätsbereich des Cu:S-Verhältnis von Djurleit liegt zwischen 1,965 und 1,934 bei Raumtemperatur [87] und ist damit deutlich größer als der von Chalkosin. Es ist bis zu einer Temperatur von 366 K stabil.

Erst 1958 wurde die Djurleit-Phase von Djurle entdeckt [91]. Bis zu den 70er Jahren wurde angenommen, dass sowohl die α -Chalkosin als auch die Djurleit-Phase orthorhombische Kristallstruktur aufweisen. Erst durch die intensive Arbeit von Evans wurde gezeigt, dass beide Phasen monokline Kristallstruktur ha-

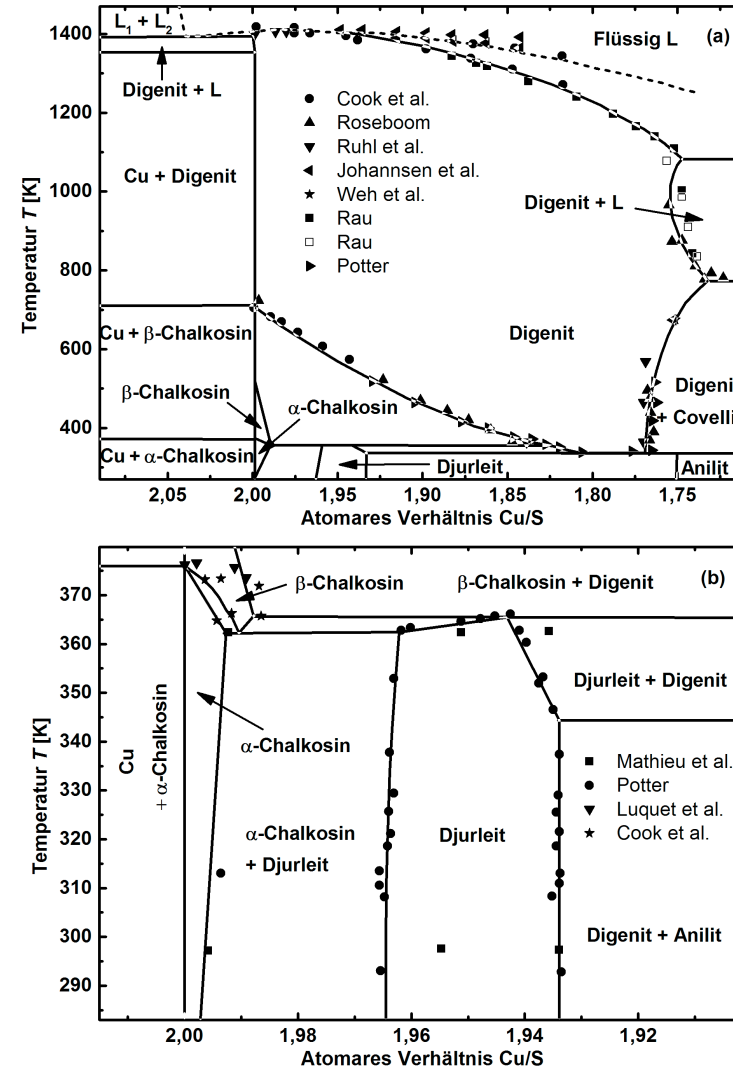


Abbildung 3.10: Phasendiagramm des Cu_xS -Systems für $1,7 < x < 2,1$ (a) und $1,9 < x < 2,02$ (b) nach Chakrabarti et al. [88].

ben [92, 89, 93, 90]. Da die Kristallstruktur und somit auch die Symmetriegruppe der Materialien über einen sehr langen Zeitraum falsch interpretiert wurden, fin-

det man bis heute noch fehlerhafte Literatur bezüglich dieser Angaben. Es existieren auch eine Reihe von metastabilen Phasen im Cu-S-System. Grund hierfür ist die sehr langsame Kinetik bei Phasenübergängen, bei denen es zu einer strukturellen Umordnung der Schwefelatome kommt. Beim α -Cu₂S, β -Cu₂S und Cu_{1,96}S sind die Schwefelatome in hexagonaler Struktur verteilt [94, 95, 96, 92]. Beim Cu_{1,8}S und Cu_{1,75}S sind die Schwefelatome in einer kubischen Struktur angeordnet [97, 83, 84]. Da die Übergänge zwischen den Phasen mit unterschiedlichen Kristallsystemen oft langsam und träge ablaufen, kann es zu Ausbildungen von metastabilen Phasen kommen, wie z.B. dem *low* Digenit (α -Cu_{1,8}S) unterhalb von 345 K [85] oder dem Protodjurleit, welches ähnlich zum Djurleit ist, aber ein höheres Cu:S-Verhältnis von 1,961 bis 1,970 bei 348 K zeigt [98, 87]. Tetragonales Chalkosin, dessen optische Eigenschaften ähnlich dem monoklinem Chalkosin sind [99], zeigt mit $1,85 < x < 1,99$ erhöhte Phasenstabilität. Teilweise wurde es als polymorphes Digenit interpretiert, da es ebenfalls kubische Kristallstruktur aufweist. Zwischen 388 K und 418 K ist tetragonales Chalkosin metastabil [87].

3.3.2 Historisches

Wegen dem großen natürlichen Vorkommen, der Umweltverträglichkeit, der geeigneten Bandlücke und einem sehr hohen Absorptionskoeffizienten wird Chalkosin als vielversprechendes Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen angesehen. Bereits 1954 wurde eine Cu₂S/Cd_{1-x}Zn_xS-hetero-Solarzelle entwickelt, welche eine Leerlaufspannung von $V_{OC}=600$ mV und einen Wirkungsgrad von $\eta = 10\%$ erreichte [100]. Das komplexe Phasendiagramm in Abb. 3.10 zeigt, dass viele Phasen und Stöchiometrien auch bei Raumtemperatur stabil sind. Die unterschiedlichen Phasen lassen sich teilweise schwer voneinander unterscheiden. Dies führte dazu, dass den Materialien in der Literatur unterschiedliche und teilweise widersprüchliche Eigenschaften zugeteilt wurden [88]. Eine Ursache hierfür ist, dass die Phase des Materials abhängig von den Depositionsparametern ist [101]. Es gibt die Vermutung, dass nur die Chalkosin-Phase für Cu₂S/CdS-Solarzellen geeignet ist [102]. Grund hierfür ist, dass es durch die hohe Zahl an Kupferfehlstellen im Cu_xS mit $1,8 \leq x < 2$ schnell zur Dotierung der Grenzschicht wegen der hohen Beweglichkeit der Kupferatome kommen kann. Dies führt zur Limitierung des Wirkungsgrades der Zellen. Zusätzlich konnten Lukashev et al. [8] sowie Xu et al. [9] durch Berechnung der Bildungsenthalpie des Cu-S-Systems zeigen, dass Cu₂S im thermischen Gleichgewicht nicht stabil gegen die Bildung von Kupferfehlstellen im Kristall ist. Dies könnte erklären, warum Solarzellen aus Cu₂S keine Langzeitstabilität zeigen. Gerade Chalkosin-Nanopartikel tendieren stärker als Dünnschicht- und Volumenmaterial dazu, Kupferfehlstellen zu bilden und dementsprechend in das weniger geordnete Djurleit-System überzugehen [103, 104]. Diese Phasentransformation kann spontan ablaufen und wird durch sauerstoffreiche Atmosphäre beschleunigt. Durch geeignete Synthesemethoden der Nanopartikel kann der Phasenübergang jedoch verzögert werden [99].

3.3.3 Bandstruktur von Kupfersulfid

Die Bandstruktur von Kupfersulfid ist bis heute nicht eindeutig geklärt. Unterschiedliche experimentelle Ergebnisse führen zu verschiedenen Banddiagrammen. Während die meisten experimentellen Daten eine Bandlücke beim Chalkosin zwischen 1,05 eV und 1,25 eV als indirekt identifizieren [105, 106, 107, 98, 108, 109], weisen Simulationen eher darauf hin, dass diese Bandlücke durch einen direkten Übergang entsteht [8, 9]. Wenige experimentelle Daten von Kupfersulfid-Nanopartikeln und -dünnschichten unterstützen die theoretischen Berechnungen und erklären die Bandlücke ebenfalls als direkt [104, 110]. Weiterhin zeigen experimentelle Daten, dass es einen weiteren Bandübergang zwischen 1,8 eV und 2,5 eV im Cu_xS ($x \geq 1,8$) gibt, welcher als direkt interpretiert wird [105, 108, 109, 98]. Somit ist bis heute unklar, welche Bandlücken von Chalkosin direkt und welche indirekt sind.

Allgemein zeigen experimentelle Daten, dass ein geringerer Kupfergehalt im Cu_xS zu größeren Bandlücken führt [98, 105, 111, 104, 99, 112]. Die indirekte Bandlücke von Djurleit ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$) liegt zwischen 1,3 eV und 1,4 eV [98, 111] und die von Digenit ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) bei 1,55 eV [111].

Die Komplexität des Kupfersulfid-Kristallsystems macht die Berechnung der Bandstruktur sehr schwierig. Eine wichtige Tatsache ist, dass die Kupferatome bei einigen Phasen nicht an wohl definierten Plätzen im Kristallgitter sitzen, sondern statistisch verteilt sind. Lukashev et al. haben die Bandstruktur und Zustandsdichte von kubischem und hexagonalem Cu_2S berechnet [8]. Sie nutzten dafür zwei Methoden der Dichtefunktionaltheorie, die lokale Dichtenäherung und die GW-Methode¹. Durch Reduzierung der Kupferatome in der hexagonalen Phase konnten sie auch Bandstrukturen für monoklines Cu_2S sowie Djurleit berechnen. Ihre Modelle zeigten, dass die höchsten Valenzbänder der unterschiedlichen Kupfersulfide Cu-d-Charakter haben, während die niedrigsten Leitungsbänder starken Cu-s-Charakter in der Nähe des Γ -Punktes aufweisen. Die berechneten Bandlücken reichen von kubischem Cu_2S mit 0,4 eV über hexagonales Cu_2S mit 0,5 eV bis zu monoklinem Cu_2S mit 0,6 eV und sind damit signifikant kleiner als die experimentell ermittelten Werte von 1,05 eV bis 1,25 eV. Den Trend der abnehmenden Bandlücke von hexagonalen zum monoklinen Chalkosin konnte auch experimentell beobachtet werden [98]. Eine wichtige Erkenntnis ist, dass alle berechneten Bandlücken direkten Übergängen zugeordnet werden können. Dies steht im Widerspruch zu einigen experimentellen Ergebnissen aus Absorptionsmessungen. Der zweite Bandübergang, welcher bei den experimentellen Daten als direkter Bandübergang bei 1,8 eV bis 2,5 eV identifiziert wird, ist auch in den Simulationen als deutliche Erhöhung der Zustandsdichte, etwa 0,5 eV oberhalb der berechneten Bandlücke, zu erkennen. In Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen konnten Lukashev et al. in ihren Berechnungen zeigen, dass die Reduzierung des Kupfergehaltes in Cu_xS zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt.

¹Quasipartikel selbstkonsistente GW-Methode

Dies wird begründet mit der Verschiebung des Fermi-niveaus unterhalb der Valenzbandkante, was mit einer Vergrößerung der optischen Bandlücke sowie einer p-Dotierung einhergeht (Burstein-Moss Effekt).

3.3.4 Absorptionskoeffizient von Kupfersulfid

Chalkosin hat im Bändermodell zwei Übergänge mit erhöhter Übergangswahrscheinlichkeit. Experimentelle Daten führen zur Interpretation, dass ein Übergang mit einer Energie zwischen 1,05 eV bis 1,25 eV indirekt [105, 106, 107, 98, 108, 109] und ein Übergang zwischen 1,8 eV bis 2,5 eV direkt ist [105, 108, 109, 98]. Insbesondere Mulder hat das Materialsystem Kupfersulfid intensiv untersucht und den Absorptionskoeffizienten unterschiedlicher Phasen mittels Reflexions- und Transmissionsmessungen (RT_R) berechnet. Er erzeugte Chalkosin durch eine topochemische Reaktion mit einkristallinem CdS. Djurleit und Digenit wurden durch kontrollierte Extraktion von Kupfer erzeugt (kontrollierte Oxidation bei Raumtemperatur in Ammoniak) [113]. Mulder ermittelte die Absorptionskoeffizienten für senkrecht polarisiertes Licht. Er identifizierte bei Djurleit und Digenit einen Teil der Absorption als Absorption von freien Ladungsträgern (bei seinen Chalkosin-Proben sind keine Anzeichen von Absorption von freien Ladungsträgern zu erkennen). Durch modellieren seiner experimentellen Daten konnte er die Absorption freier Ladungsträger von der fundamentalen Absorption trennen. In Abb. 3.11 sind die um die Absorption freier Ladungsträger korrigierten Absorptionskoeffizienten der Materialien abgebildet. Die Absorption von Cu_2S nimmt oberhalb der Bandlücke ($E > 1,2$ eV) bis etwa 1,4 eV um über eine Größenordnung zu, ändert sich bis etwa 2 eV nur gering und steigt zu höheren Energien deutlich an. Die Absorption des Djurleits nimmt von etwa 1,3 eV bis 1,6 eV um über eine Größenordnung zu. Zu höheren Energien ist die Steigung des Absorptionsverlaufes etwas geringer. Bis etwa 2 eV ist die Absorption vom Djurleit deutlich geringer als die von Chalkosin. Oberhalb von 2 eV ist sowohl die Stärke der Absorption wie auch ihr spektraler Verlauf vergleichbar. Digenit zeigt einen steilen Anstieg der Absorption zwischen 1,5 eV und 1,6 eV. Bis 1,9 eV bleibt die Absorption beinahe konstant, bevor sie zu hohen Energien wieder ansteigt.

In einigen Publikationen wird die Phase des entsprechenden Kupfersulfides nicht genau analysiert, was dazu führt, dass dem Chalkosin eine ganze Bandbreite an Eigenschaften zugewiesen wird, welche zum Teil nur die anderen Phasen innehaben. Ein weiterer Grund der großen Bandbreite an Literaturwerten für die Bandlückenenergien ist, dass die Bandlücke in den meisten Fällen aus Absorptionsmessungen bestimmt werden, welche teilweise zuvor korrigiert werden. In Abb. 3.11 ist z.B. der unkorrigierte Absorptionskoeffizient von Chalkosin zu sehen (Partain unkorrigiert). Von 2,2 eV bis 1,2 eV fällt das Signal ab, steigt aber zu kleinen Energien wieder an. Dieser Anstieg wird auf Absorption freier Ladungsträger zurückgeführt [107]. Zur Auswertung der Größe der Bandlücke wird

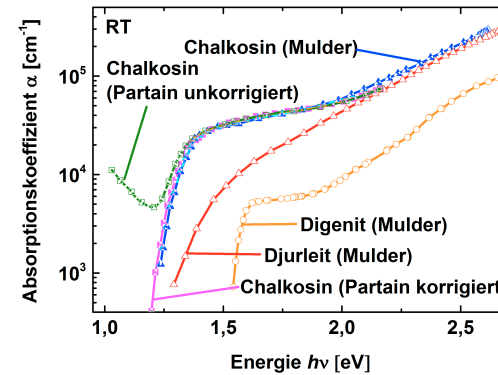


Abbildung 3.11: Absorptionskoeffizienten aus Reflexions- und Transmissionsmessungen von α -Chalkosin (α -Cu₂S), Djurleit (Cu_{1,96}S) und Digenit (Cu_{1,8}S) nach Mulder (für senkrecht polarisiertes Licht) und Partain et al. bei Raumtemperatur [113, 107]. Die von Partain et al. gemessene Absorption wurde um die Absorption freier Ladungsträger, welche zur Zunahme der Absorption für $E < 1,2$ eV führt, korrigiert (siehe Text).

an die Absorption freier Ladungsträger eine polynomiale Funktion angepasst und diese von den restlichen Daten subtrahiert (vgl. Abb. 3.11 unkorrigiert bzw. korrigiert). Durch quadratische bzw. wurzelförmige Auftragung der Absorption gegen die Energie kann eine Gerade an den linear verlaufenden Teil der Daten angepasst werden, deren Schnittpunkt mit der Energieachse die direkte bzw. indirekte Bandlücke identifiziert. Unterschiedliches Korrigieren bzw. keine Korrektur von Absorptionsdaten führt daher zu verschiedenen großen Bandlücken.

Bei monodispersen Kupfersulfid-Nanopartikeln mit einer Größe von einigen Nanometern kann eine exzitronische Absorption beobachtet werden [112, 114] (siehe auch das nachfolgende Kapitel). Die beobachtete Absorptionskante ist bei solchen Nanopartikeln aufgrund von Quantenconfinement gegenüber der Absorption des Volumenmaterials in den blauen Energiebereich verschoben.

3.3.5 Freie Ladungsträger und lokalisierte Oberflächenplasmonen im Kupfersulfid

Wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, neigt das Chalkosin dazu Kupferfehlstellen zu bilden, was zu einer Selbstdotierung führt. Die Absorption freier Ladungsträger kann dabei drastisch zunehmen, sodass Werte von 10^{21} cm^{-3} erreicht werden können [112, 114]. Die erhöhte Konzentration der freien Ladungsträger kann

besonders im Bereich niedriger Energien bei Absorptionsmessungen sichtbar werden, wenn die fundamentale Absorption des untersuchten Materials sehr gering ausfällt. Die Absorption freier Ladungsträger wird durch ein Absorptionsverhalten $\propto \lambda^n$ charakterisiert, wobei λ die Wellenlänge repräsentiert und n Werte zwischen 1,5 und 3,5 annehmen kann, abhängig von dem Streumechanismus der freien Ladungsträger mit dem Gitter (Streuung mit akustischen oder optischen Phononen) oder ionisierten Störstellen [115]. Allgemein sollte der Exponent n mit zunehmender Dotierung steigen. Für Chalkosin wird oft ein Wert von $n \approx 2$ gefunden [107].

Betrachtet man Strukturgrößen im Nanometer-Bereich, kann die oben genannte hohe Konzentration der freien Ladungsträger zu Resonanzen der kollektiven Oszillationen von Elektronen im Leitungsband führen. Werden diese Oszillationen durch elektromagnetische Wellen stimuliert spricht man von lokalisierten Oberflächenplasmonen (LOP). Bekannteste Vertreter von Materialien mit LOP sind metallische Nanopartikel, welche durch Ladungsträgerkonzentrationen von $10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ LOP im sichtbaren Energiebereich aufweisen können. Die Resonanzfrequenz ist dabei abhängig von der Ladungsträgerkonzentration, Größe und Form der Struktur sowie dem Brechungsindex des umgebenden Mediums. LOP wurden auch bei Kupfersulfid-Nanopartikeln und Quantenpunkten gefunden [104, 112, 116, 114, 117]. In Abb. 3.12 (a) ist die Absorbanz von Chalkosin-Nanostäbchen nach Luther et al. gezeigt [112]. Die Stäbchen sind zu Beginn nahezu stöchiometrisch und werden dann einer Luftexposition ausgesetzt. Während der Exposition bilden sich vermehrt Kupferfehlstellen wodurch die Löcherkonzentration stark ansteigt und die Stöchiometrie sich in Richtung Djurleit ändert. In unterschiedlichen Zeitabständen wurde die Absorbanz gemessen. Mit der Zeit ist eine deutliche Zunahme der Absorption unterhalb von 1,5 eV zu verzeichnen. Entgegen der klassischen Absorption freier Ladungsträger zeigt die Absorbanz für $E < 1,5 \text{ eV}$ ein Maximum, welches mit zunehmender Fehlstellenkonzentration eine Blauverschiebung erfährt. Bei dem stöchiometrischen Material ist für Energien $> 1,4 \text{ eV}$ der Beginn der Bandkante durch einen starken Anstieg der Absorption zu erkennen. Bei etwa 1,5 eV ist eine vorgelagerte Schulter in der Absorptionskante zu beobachten, welche als exzitonische Absorption interpretiert wird. Mit zunehmender Fehlstellenkonzentration verschiebt auch der Beginn der Bandkante zu hohen Energien. Dies ist konsistent mit der Umwandlung des Materials von Chalkosin nach Djurleit (vgl. die Absorptionskoeffizienten in Abb. 3.11).

In Abb. 3.12 (b) ist die Absorbanz von Kupfersulfid-Nanopartikeln mit Durchmessern von etwa 2 nm bis 6 nm nach Luther et al. gezeigt [112]. Für sehr kleine Nanopartikel $< 3 \text{ nm}$ ist die plasmonische Absorption unterhalb von 1,5 eV nur sehr schwach. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser steigt diese Absorption jedoch stark an und es bildet sich ein Maximum, welches mit zunehmendem Durchmesser zu hohen Energien verschiebt. Diese Verschiebung der Resonanzfrequenz ist nur indirekt mit der Größe der Nanopartikel verbunden. Vielmehr steigt mit

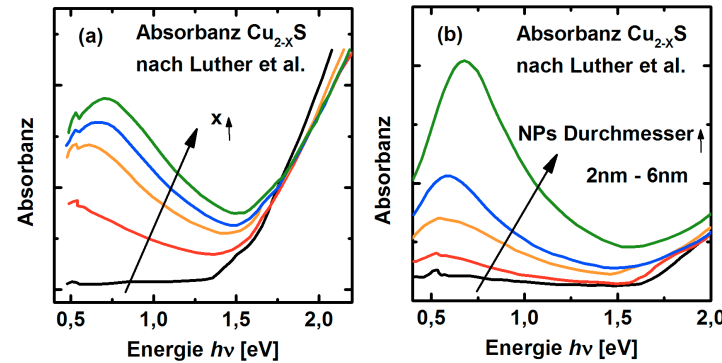


Abbildung 3.12: (a) Absorbanz von Kupfersulfid-Nanostäbchen nach Luther et al. bei Raumtemperatur [112]. Die Nanostäbchen sind zu Beginn stöchiometrisch (Cu_2S). Durch Luftexposition bildet sich nicht-stöchiometrisches Cu_{2-x}S (mit $x < 0,03$) und die Kupferfehlstellenkonzentration und damit einhergehend die Löcherkonzentration nimmt zu, was in lokalisierten Oberflächenplasmonen für Energien $< 1,5$ eV resultiert. (b) Absorbanz von Kupfersulfid-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 2 nm bis 6 nm nach Luther et al. bei Raumtemperatur [112]. Vergrößerung der Partikeldurchmesser führt dazu, dass die plasmonische Absorption zunimmt und die Resonanzfrequenz eine Blauverschiebung erfährt.

der Größe der Nanopartikel die Ladungsträgerkonzentration an, welche direkt mit der Resonanzfrequenz der LOP verknüpft ist [118]. Luther et al. zeigten ebenfalls, dass die Absorptionskante der kleinsten Nanopartikel wegen Quantenconfinement etwa 0,5 eV gegenüber der Absorption von Volumenmaterial zu hohen Energien verschoben ist.

Die in dieser Arbeit untersuchten Kupfersulfid-Nanopartikel sind mit etwa 70 nm Durchmesser deutlich größer als die hier betrachteten Nanopartikel. Somit sollten Quantenconfinementeffekte keine größere Rolle spielen.

3.3.6 Lumineszenz von Kupfersulfid

In der Literatur sind wenig Arbeiten zur Lumineszenz von Kupfersulfiden zu finden. Teilweise wird die Stöchiometrie und Phase der untersuchten Kupfersulfide nicht ermittelt und detektierte Lumineszenz dem Cu_xS zugeordnet. Solche Ergebnisse tragen nicht zu weiteren Erkenntnissen der Materialien bei, da es, wie in den vorherigen Kapiteln erklärt, eine Vielzahl an unterschiedlichen stabilen aber

auch metastabilen Stöchiometrien und Phasen von Kupfersulfid gibt.

Loferski et al. und Hwang et al. haben mittels XRD unterschiedliche Phasen von Kupfersulfidschichten bestimmt und diese mit Kathodolumineszenz (CL) untersucht [119, 120]. Ihre Erkenntnis war, dass nur Chalkosin (Cu_2S) und tetragonales Kupfersulfid (Cu_xS $1,9 < x < 1,96$) Kathodolumineszenzsignale zeigen, wobei die Emissionsintensität der tetragonalen Phase nur etwa 2% der Chalkosin-Phase erreicht. Die tetragonale Kupfersulfidphase sollte bei Raumtemperatur nicht stabil sein (vgl. Kapitel 3.3.1) [119]. Da insbesondere zu ihrer Zeit (Ende der 70er Jahre) viele neue Erkenntnisse bezüglich des Kupfersulfids publiziert und somit veraltete, fehlerhafte Literatur überholt wurde, könnte es sein, dass sie tatsächlich eine andere Phase bzw. eine Mischphase untersucht haben. XRD-Diffraktogramme oder auch Referenzliteratur sind bei den Arbeiten nicht mit angegeben. Ebenfalls identifizierte Loferski das Chalkosin in der orthorhombischen Phase. Wie sich später zeigte, ist auch diese Erkenntnis eine Folge fehlerhafter Literatur, denn diese Phase hat tatsächlich monokline Kristallstruktur (α -Chalkosin vgl. Kapitel 3.3.1). In Abb. 3.13 (a) sind die CL-Daten unterschiedlicher Autoren von Chalkosin und tetragonalem Kupfersulfid abgebildet [119, 120, 121]. Die Messungen von Achkar et al. wurden bei 77 K durchgeführt, alle anderen bei 90 K. Bei allen Chalkosin-Proben ist ein Maximum der Emission zwischen 1,28 eV und 1,30 eV zu erkennen. Zu niedrigen Energien fallen die Signale stark ab, zeigen bei etwa 1,17 eV jedoch eine Schulter (Loferski und Hwang). Die Messung der Probe mit tetragonalem Cu_xS zeigt einen breiten Emissionspeak mit Maximum bei 1,38 eV. Auch bei dieser Emission ist in der niederenergetischen Flanke eine Schulter bei etwa 1,27 eV zu erkennen. Möglicherweise stammt dieses Signal von in der Probe verbliebenem Chalkosin. Hwang et al. zeigte, dass eine Temperaturbehandlung im Vakuum das Cu_xS zurück in Chalkosin transformieren kann. Auch die CL-Intensität von schlecht emittierendem Chalkosin kann durch diese Temperaturbehandlung verbessert werden [120].

In Abb. 3.13 (b) sind Daten spektral korrigierter PL-Messungen an α -Chalkosin-Schichten bei 300 K, 100 K und 20 K von Sträter et al. abgebildet [110]. Die Schichten wurden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) auf einem Bor-Aluminiumsilikat-Glassubstrat, bei einer Substrattemperatur von 90°C, abgeschieden und nachträglich bei 230°C für 60 Minuten getempert. Die Schichtdicke beträgt etwa 500 nm. Durch XRD-Messungen konnte die Schicht als α -Chalkosin identifiziert werden [110, 122]. Bei 20 K sind zwei Peaks bei 1,17 eV und 1,29 eV zu erkennen. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des niederenergetischen Peaks ab, während die des hochenergetischen zunimmt. Bei 100 K ist der Peak bei 1,30 eV beinahe eine Größenordnung intensiver als der Peak bei 1,19 eV. Weiteres Erhöhen der Temperatur führt dazu, dass der niederenergetische Peak verschwindet und der hochenergetische Peak verbreitert wird und eine Rotverschiebung erfährt, sodass er bei 300 K bei etwa 1,23 eV liegt. Sträter et al. interpretieren den hochenergetischen Peak als Band-Band-Übergang und den niederenergetischen Peak für $T < 20$ K als Übergang von einem freien zu

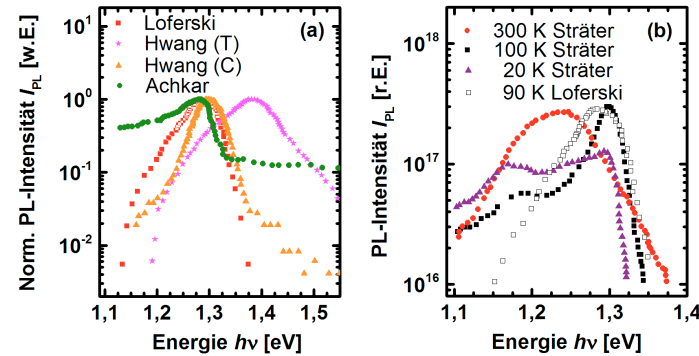


Abbildung 3.13: (a) Kathodolumineszenz-Messungen an Chalkosin bei 90 K nach [119, 120, 121]. Die Messung bezeichnet mit Hwang (T) wurde an Kupfersulfid mit tetragonaler Phase durchgeführt. (b) PL-Messungen an Chalkosin (α -Cu₂S) nach Sträter et al. bei unterschiedlichen Probertemperaturen [110]. Kathodolumineszenz-Messung an α -Chalkosin von Loferski et al. bei 90 K wurde auf maximales Signal an die Messung bei 100 K von Sträter skaliert [119].

einem gebundenen Zustand und für $T > 20$ K als einen Donator-Akzeptor-Paar-Übergang. Sie berechneten auch die Aufspaltung der Quasi-Fermi-Niveaus (μ_γ) im Chalkosin bei unterschiedlichen Temperaturen. Diese hat direkten Einfluss auf das PL-Signal (siehe Kapitel 2.2.3). Bei Raumtemperatur und AM1.5 Bedingung beträgt diese etwa 730 meV.

Zum Vergleich ist in Abb. 3.13 (b) noch einmal die CL-Messung von Loferski et al. an α -Chalkosin aufgetragen (90 K) und auf das maximale Signal der Messung bei 100 K von Sträter skaliert. Im CL-Spektrum ist in der niederenergetischen Flanke eine Schulter im Signal bei etwa 1,22 eV zu erkennen. Ob es sich hierbei ebenfalls um den von Sträter et al. beobachteten Donator-Akzeptor-Übergang handelt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

3.3.7 Raman-Moden von Kupfersulfid

Bis auf das Covellit (CuS) wurden die Raman-Moden der unterschiedlichen Kupfersulfide nicht intensiv untersucht. Grund hierfür ist, dass nur das Covellit ausgeprägte Raman-Moden zeigt [123]. Die intensivste Mode liegt bei etwa 474 cm^{-1} und hat ihren Ursprung in einer Streckschwingung der Schwefel-Schwefel-Bindungen [123, 124, 125]. Diese Mode kann bei Cu_xS bis zu einer Stöchiometrie von $1 \leq x \leq 1,4$ beobachtet werden [125, 126]. In der Literatur

sind Informationen zu Raman-Spektren von natürlich gewachsenem Chalkosin zu finden, in denen von einem sehr schwachen und breiten Raman-Signal bei etwa 290 cm^{-1} berichtet wird [125]. Die meisten Autoren können aber weder vom Chalkosin noch vom Digenit ein Raman-Signal detektieren. Erklärt wird dies durch das metallische Verhalten der Materialien [123] sowie Fluoreszenz [127]. In Abb. 3.14 sind Raman-Messungen von Parker et al. an Covellit und Chalkosin gezeigt [125]. Das Spektrum von Covellit zeigt einen Peak bei 475 cm^{-1} , welcher durch die Streckschwingung der Schwefel-Schwefel-Bindungen entsteht sowie eine Raman-Mode des Covellit bei 262 cm^{-1} . Das Raman-Signal von Chalkosin hat einen sehr breiten Peak mit Maximum bei etwa 290 cm^{-1} und einen etwas schmalen Peak bei 212 cm^{-1} . Zu dem Peak bei 212 cm^{-1} machen Parker et al. keine Angaben.

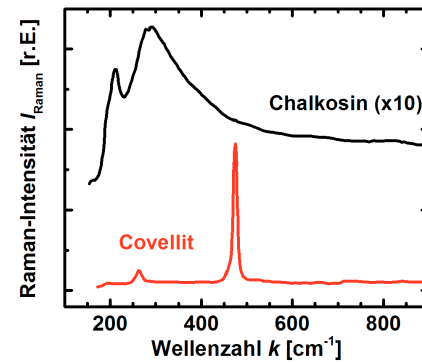


Abbildung 3.14: Raman-Spektrum von Covellit und Chalkosin nach Parker et al. [125]. Das Signal von Chalkosin wurde mit einem Faktor 10 multipliziert.

4 Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid-Nanopartikeln

4.1 Zusammenfassung der bisherigen Arbeiten

Im Zuge der bisherigen Charakterisierung der CuO-Nanopartikel von der IoLi-Tec GmbH wurden zwei Diplomarbeiten und eine Doktorarbeit vollendet. Die wichtigsten Ergebnisse der CuO-Nanopartikel werden auf den nächsten Seiten zusammengefasst.

In meiner Diplomarbeit wurden zum ersten Mal die optoelektronischen, sowie die strukturellen Eigenschaften der CuO-Nanopartikel untersucht [12]. Es wurde gezeigt, dass durch eine Laserbehandlung in Luft das Material signifikant verbessert werden kann. Durch einen Temperschritt im Ofen bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre war es möglich, die Phase der Partikel von CuO nach Cu₂O umzuwandeln. Gezeigt wurde das Ergebnis durch Raman-, PL- und PDS-Messungen.

In einer weiteren Diplomarbeit von Jens Bergmann wurden der Raman- und PL-Aufbau automatisiert und um einen InGaAs-Zeilendetektor erweitert, sodass der PL-Messbereich bis ins nahe Infrarote reicht (bis 1,7 µm). Die Automatisierung erleichtert es, sowohl die elektronischen wie auch die strukturellen Eigenschaften von Proben auf lokale Unterschiede (Spotdurchmesser ca. 1 µm) zu analysieren. Jens Bergmann zeigte, dass der Phasenübergang von CuO nach Cu₂O auch durch eine Laserbehandlung in Stickstoffatmosphäre eingeleitet werden kann. Durch PL-Messungen im nahen infraroten Energiebereich konnte die Defektemission der Cu₂O-Partikel analysiert und Emissionen von Kupfer- und Sauerstofffehlstellen zugeordnet werden [11].

In der Dissertation von Maurice Nuys wurden die CuO-Partikel schrittweise von 150°C bis 1000°C in Luft und in Stickstoffatmosphäre im Ofen getempert und nach jeder Temperatur mit Raman, PL, PDS und teilweise mit XRD charakterisiert [10, 128]. Erste TEM-Messungen zeigten, dass die unbehandelten CuO-Nanopartikel einen Durchmesser von etwa 30 nm aufweisen. Einige wenige Partikel besitzen jedoch Durchmesser von mehr als 100 nm. Auch die Form der Nanopartikel variiert stark. Dies kann den TEM-Hellfeldmessungen aus Abb. 4.1 (a) und (b) entnommen werden. Das zu der TEM-Hellfeldmessung in Abb. 4.1 (b) entsprechende Beugungsbild ist zusätzlich in Abb. 4.1 (c) eingefügt. Durch

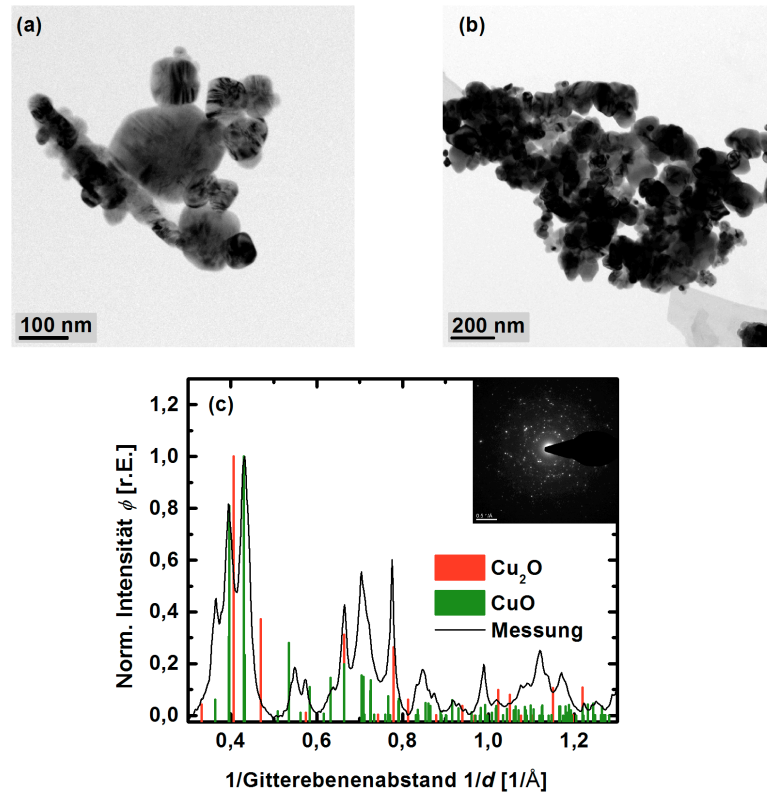


Abbildung 4.1: (a) und (b) TEM-Hellfeld-Bild von unbehandelten CuO-Nanopartikeln. (c) Das Diffraktogramm wurde aus dem Beugungsbild berechnet, welches zusätzlich in (c) eingefügt ist. Hierbei handelt es sich um das Beugungsbild der Partikel aus (b). Referenzen für CuO und Cu_2O sind hinterlegt [67, 129] (entnommen der Dissertation von Maurice Nuys [10]).

Integration der Beugungsreflexe über den Azimutwinkel erhält man das Diffraktogramm in Abb. 4.1 (c). Die Referenzen für CuO und Cu_2O sind ebenfalls eingezeichnet [67, 129]. Die Übereinstimmung mit der CuO-Phase ist sehr deutlich zu erkennen.

In Abb. 4.2 und 4.3 sind die Raman-, PL- und PDS-Ergebnisse der Temperserien gezeigt. In den Raman-Spektren der in Luft behandelten CuO-Partikel sind bis zu einer Temperatur von 1000°C die CuO-Raman-Moden zu erkennen (Abb. 4.2 (a)) [64, 65, 66]. Ab einer Temperatur von 700°C erscheint ein weiterer Peak bei etwa

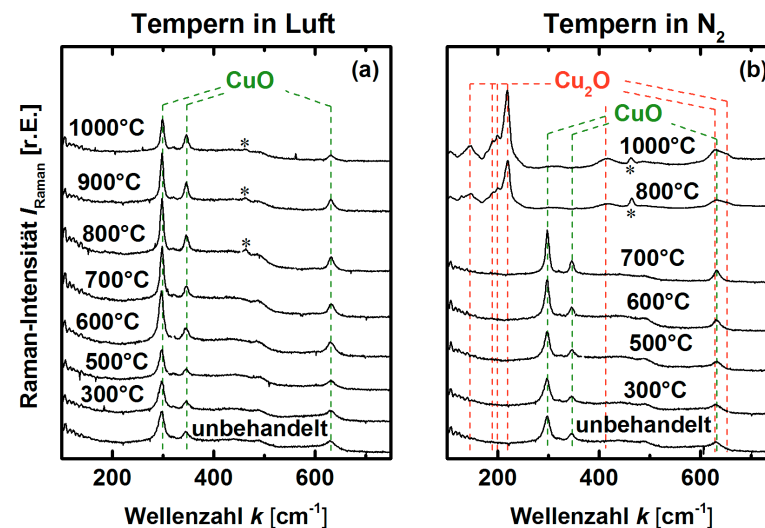


Abbildung 4.2: Repräsentative Raman-Spektren von CuO-Nanopartikeln, welche schrittweise in Luft (a) und Stickstoffatmosphäre (b) getempert wurden. Die charakteristischen CuO- und Cu₂O-Raman-Moden sind markiert. Die Raman-Moden des kristallisierten Quarzsubstrates sind mit * gekennzeichnet (entnommen der Dissertation von Maurice Nuys [10]).

470 cm⁻¹ (gekennzeichnet mit *). Hierbei handelt es sich um das Signal vom kristallisierten Quarzsubstrat [129]. Die Halbwertsbreite der intensivsten Mode bei 298 cm⁻¹ nimmt mit steigender Behandlungstemperatur um beinahe 50 % ab. Die Peakposition verschiebt von 297 cm⁻¹ nach 299 cm⁻¹. Die PL der Proben aus der Temperserie in Luft wird dominiert von einem breiten Peak mit einem Maximum bei 1,25 eV (vgl. Abb. 4.3 (a)). Die Intensität des Peaks nimmt mit zunehmender Tempertemperatur um bis zu einer Größenordnung zu. Der PDS-Verlauf der unbehandelten Probe (Abb. 4.3 (b)) zeigt einen Anstieg bei 1,5 eV mit hoher Absorption unterhalb von 1,4 eV. Für hohe Energien ist das Signal in Sättigung. Bis zu einer Behandlungstemperatur von 900°C nimmt die Absorption für Energien < 1,3 eV um zwei Größenordnungen ab. Nach der 1000°C Behandlung nimmt die Absorption in diesem Bereich wieder leicht zu. Die Lage des starken Anstiegs der Absorption passt sehr gut zum Literaturwert der Bandlücke von 1,35 eV - 1,5 eV [69, 68, 70].

Im Raman-Signal der in Stickstoff behandelten CuO-Partikel (Abb. 4.2 (b)) sind bis 700°C die CuO-Raman-Moden zu erkennen. Die sich mit jedem Temper-

schritt ändernde Peakbreite und Peakposition verhält sich ähnlich wie bei den in Luft behandelten Proben. Ab einer Temperaturbehandlung von 800°C erscheinen neue Raman-Moden im Spektrum z.B. bei 140 cm⁻¹, 200 cm⁻¹ und 220 cm⁻¹. Diese können eindeutig dem Cu₂O zugewiesen werden [61]. Durch weitere Raman-Messungen konnte gezeigt werden, dass bei den bei 800°C behandelten Proben noch Reste vom CuO-Ausgangsmaterial nachgewiesen werden können. Nach dem Tempersschritt bei 1000°C sind die CuO-Raman-Moden aber nicht mehr zu detektieren. Auch die PL- und PDS-Spektren der in Stickstoff getemperten Proben verhalten sich bis zu einer Temperatur von 700°C sehr ähnlich zu den Messungen der in Luft getemperten Proben (vgl. Abb. 4.3 (c) und (d)). Es dominiert der schon bekannte CuO-PL-Peak bei 1,25 eV. Die Intensität hat bereits nach dem 700°C Tempersschritt um eine Größenordnung zugenommen. Auch die Position ist etwas zu hohen Energien verschoben und liegt nach 700°C bei etwa 1,295 eV. Die Halbwertsbreite beträgt 0,335 eV. Auch die PDS-Spektren zeigen den bekannten Verlauf, jedoch nimmt die Absorption unterhalb der Bandlücke deutlich stärker ab als bei den in Luft getemperten Partikeln und zeigt auch einen veränderten Signalverlauf (konvexer Signalverlauf für $E < 1,3$ eV), was auf unterschiedliche Defektstrukturen schließen lässt.

Die PL- und PDS-Spektren der bei 800°C und 1000°C getemperten Proben sind in Abb. 4.4 (a) und (b) zu sehen. Die PL-Messungen wurden an unterschiedlichen Stellen der Probe durchgeführt, da sich die Emission lokal unterscheidet. Die PL hat sich stark verändert und wird von einem intensiven Peak bei 2 eV dominiert, welcher von einer Feinstruktur überlagert ist. Im PL-Spektrum der bei 800°C getemperten Probe ist ein zweiter, sehr breiter Peak mit Maximum bei etwa 1,4 eV zu sehen, welcher wahrscheinlich aus mehreren Emissionsbanden überlagert ist. Der spektrale Verlauf und die Intensität der Emission unterhalb von 1,8 eV ist stark ortsabhängig. Der Verlauf des PL-Signals der bei 1000°C getemperten Probe unterscheidet sich nur im Energiebereich unter 1,8 eV von der Messung der bei 800°C getemperten Probe. Das PL-Signal zeigt nun einen Peak bei etwa 1,2 eV, welcher um nahezu zwei Größenordnungen intensiver ist als die Lumineszenz der bei 800°C getemperten Probe in diesem Energiebereich. Auch die Intensität des Peaks bei 2 eV hat drastisch um fast drei Größenordnungen zugenommen. In Abb. 4.4 (b) ist ebenfalls ein PL-Spektrum eingezeichnet, welches an einer Stelle aufgenommen wurde, die zuvor für 24 Stunden in Luft mit dem Laser bei geringer Leistung bestrahlt wurde. Nach dieser Laserbestrahlung kann ein zusätzlicher Emissionspeak bei 1,55 eV detektiert werden. Das PDS-Spektrum der bei 800°C behandelten Probe zeigt bei etwa 2 eV einen starken Anstieg der Absorption um fast zwei Größenordnungen. Zwischen 1,6 eV und 1,9 eV ist ein Plateau zu erkennen. Bis 0,5 eV nimmt das Signal um etwa eine Größenordnung ab. Die Absorption der bei 1000°C behandelten Probe wurde unterhalb von 1,9 eV weiter reduziert.

Vor der Phasenumwandlung deutet bei beiden Messreihen das Verschieben der Raman-Moden durch die Temperaturbehandlung darauf hin, dass sich Verspan-

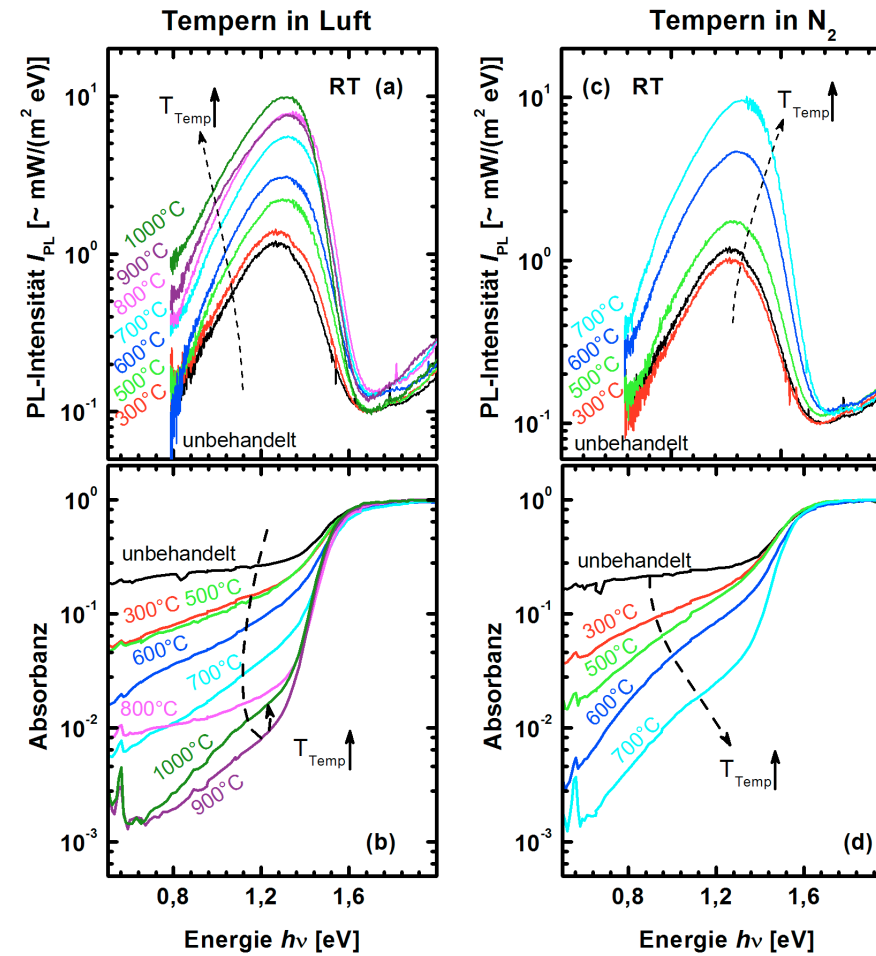


Abbildung 4.3: PL- und PDS-Spektren von CuO-Nanopartikeln, welche schrittweise in Luft (a,b) und Stickstoffatmosphäre (c, d) getempert wurden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (entnommen der Dissertation von Maurice Nuys [10]).

nungen im Kristall durch Relaxation der Gitteratome entspannt haben. Die Lage des PL-Peaks ist in guter Übereinstimmung mit der Absorptionskante im PDS-Signal und wird als Bandkantenemission vom CuO interpretiert. Auch die Zunahme des PL-Signals beim Tempern ist konsistent mit der Verringerung der sub Bandkantenabsorption im PDS-Signal. Durch die Temperaturbehand-

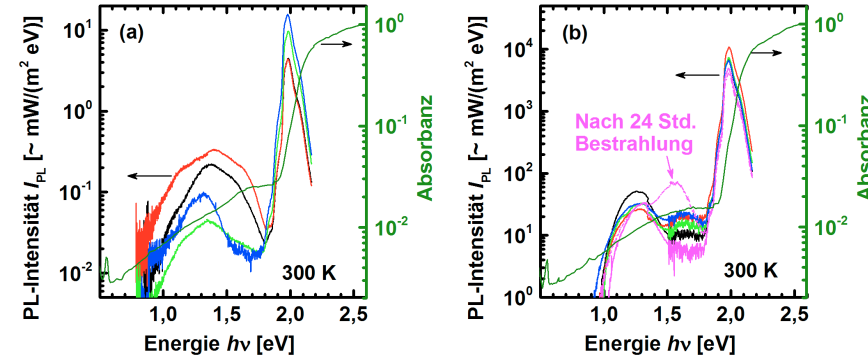


Abbildung 4.4: PL- und PDS-Spektren von CuO-Nanopartikeln, welche in Stickstoffatmosphäre bei 800°C (a) bzw. 1000°C (b) getempert wurden. Da sich die PL lokal unterscheidet, wurden an mehreren Positionen auf der Probe PL gemessen. In (b) ist zusätzlich ein PL-Spektrum abgebildet, welches nach einer 24 Stündigen Laserbestrahlung der Probe in Luft aufgenommen wurde. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt (entnommen der Dissertation von Maurice Nuys [10]).

lung werden Defekte ausgeheilt, welche Zustände in der Bandlücke bilden und die Wahrscheinlichkeit für nicht-strahlenden Rekombinationsprozesse erhöhen. Maurice Nuys konnte zeigen, dass es sich bei der diskutierten Defektabsorption im CuO größtenteils um Kupfer- und Sauerstoffleerstellen handelt. Die Unterschiede zwischen den Messreihen in der sub Bandkantenabsorption und Emissionsintensität werden durch unterschiedliche Konzentrationen von Sauerstoff-Zwischengitteratomen erklärt.

Nach dem Tempersschritt bei 800°C in Stickstoff hat sich das CuO teilweise in Cu₂O umgewandelt. Die starke Emission bei 2 eV steht in guter Übereinstimmung mit dem starken Anstieg der Absorption im PDS-Signal bei 2 eV und wird in Bezug zur Größe der Bandlücke von 2,1 eV des Volumenmaterials [130, 131] als Bandkantenemission interpretiert. Sowohl in den Raman-Spektren als auch in dem PDS-Signal ist zu erkennen, dass noch Reste des CuO-Ausgangsmaterials vorhanden sind. Ungeklärt bleibt, ob die Partikel teilweise umgewandelt sind oder ob einzelne Partikel in reiner CuO-Phase vorliegen. Abschätzungen des CuO-Volumenanteil an dieser Probe mittels der Raman-Wirkungsquerschnitte von CuO und Cu₂O ergaben einen Anteil von weniger als 20 %. Der Volumenanteil, berechnet über die Absorption (PDS), ergab einen CuO-Anteil von nur 2,5 %. Die Emission unterhalb von 1,8 eV wird von vier Emissionsbanden bei

1,1 eV, 1,3 eV, 1,4 eV und 1,6 eV hervorgerufen. Die letzten drei Banden können durch Kupferfehlstellen sowie zweifach und einfach geladenen Sauerstofffehlstellen erklärt werden [51, 39, 59]. Zusätzlich zu den Defektemissionen des Cu_2O liefert auch die Bandkantenlumineszenz vom CuO einen Beitrag zum PL-Signal in diesem Energiebereich.

Nach dem Tempersschritt bei 1000°C in Stickstoff kann kein CuO mehr nachgewiesen werden. Die Verringerung der sub Bandkantenabsorption passt zur gestiegenen Bandkantenlumineszenz um mehr als zwei Größenordnungen. Auch die Defektemission hat sich verändert und wird jetzt von einem Peak bei 1,3 eV dominiert. In Bezug zur Literatur kann die Ursache diese Defektemission Kupferfehlstellen zugeordnet werden [51]. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass weitere Defekte ausgeheilt wurden. Nach einer Laserbestrahlung von 24 Stunden in Luft ist jedoch wieder ein Emissionspeak bei 1,55 eV im PL-Spektrum zu erkennen. Diese Emissionsbande wird durch einfach geladene Sauerstofffehlstellen erzeugt, welche demnach durch die Laserbestrahlung generiert wurden. Maurice Nuys zeigte, dass die exzitonsche Emission von der Laserbestrahlung in Luft nicht beeinträchtigt wird, und schloss daraus, dass die Defektemission bei 1,55 eV nicht von den Partikeln ausgeht, welche für die starke exzitonsche PL verantwortlich sind. Dieses Ergebnis zeigt, dass einzelne Cu_2O -Partikel in Luft unter Energieeintrag metastabil sind.

Maurice Nuys hat in seiner Arbeit gezeigt, dass richtiges Tempern der Partikel zu qualitativ sehr hochwertigem Material führt. Sowohl die CuO wie auch die Cu_2O -Partikel weisen eine sehr geringe Defektkonzentration auf, was sich in intensiver Bandkantenemission bei Raumtemperatur widerspiegelt. Beide Materialien sind qualitativ vergleichbar mit dem besten Volumenmaterialien der Literatur.

4.2 Laserbehandlung von CuO-Nanopartikeln

Im vorherigen Kapitel 4.1 wurde beschrieben, dass die Materialqualität von CuO-Nanopartikeln durch thermische Behandlung in geeigneter Atmosphäre in einem Ofen verbessert werden kann und dass ein Phasenübergang zu qualitativ hochwertigem Cu_2O möglich ist. Für die besten Ergebnisse sind Temperaturen von 700°C für CuO bzw. 1000°C für Cu_2O in Stickstoffatmosphäre nötig. Diese Temperaturen sind nicht kompatibel mit dem Standardherstellungsprozess von Dünnschichtsiliziumsolarzellen, weshalb die Optimierung der Partikel und die Modulproduktion getrennt werden soll. Werden die CuO-Nanopartikel in eine Solarzelle mit p-i-n-Struktur eingebettet, ist thermisches Nachbehandeln im Ofen nur noch begrenzt möglich, da sowohl das transparente leitfähige Oxid (TCO) unter der Dotierschicht wie auch die Dotierschicht selber bei hohen Temperaturen zerstört wird. Des Weiteren halten auch Standardglassubstrate (Corning Glas) den hohen Temperaturen nicht stand. Um die Partikel thermisch zu modifizieren, können sie ebenfalls mit einem Laser nachbehandelt werden. Die Vorteile

liegen zum Einen in der sehr geringen Wärmeeindringtiefe, was das Prozessieren auf nicht-wärmebeständigen Materialien ermöglicht, zum Anderen an der gezielten Leistungsabgabe ins Material. So können ausgewählte Bereiche einer Probe behandelt werden. Durch geeignete Wahl der Laserwellenlänge können somit nachträglich bereits eingebettete Nanopartikel bzw. sogar Nanopartikel in fertigen Zellen behandelt werden. In diesem Kapitel werden die CuO-Nanopartikel mit einem Laser sowohl in Luft als auch in Stickstoffatmosphäre behandelt und untersucht. Zu erwähnen ist allerdings, dass hier alle Laserbehandlungen mit einem Dauerstrichlaser durchgeführt werden. Für industrielle Anwendungen ist es vorteilhaft, einen gepulsten Laser zu verwenden und so einen reduzierten Wärmeeintag in das umgebende Material zu haben.

Zur Probenherstellung werden die CuO-Nanopartikel in destilliertem Wasser dispergiert und auf ein Quarzsubstrat getropft. Durch das Eintrocknen bildet sich eine löchrige, in der Dicke um einige Mikrometer variierende Schicht. PL- und Raman-Spektren werden an der selben Stelle aufgenommen, um die strukturellen und elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Um einen Temperatureinfluss auszuschließen, werden die Proben mit einer Laserleistungsdichte von $260 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Luft bzw. $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Stickstoff angeregt. Die Laserbehandlung erfolgt folgendermaßen: für 10 Minuten wird die Laserleistung auf einen bestimmten Wert erhöht. Während dieser Zeit werden PL- und Raman-Spektren aufgenommen, um die Temperatur im Laserfokus zu bestimmen. Nach Ablauf der 10 Minuten wird die Laserleistung wieder auf den ursprünglichen geringen Wert reduziert und erneut PL- und Raman-Spektren aufgenommen. Somit können Einflüsse durch die Laserbehandlung untersucht werden. Die Laserleistung während der Behandlung wird sukzessive bis zu einer Leistungsdichte von $2300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Luft bzw. $1700 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Stickstoff erhöht und die beschriebene Messprozedur erneut durchlaufen.

Wie in den Grundlagen (Kapitel 2.1) beschrieben, ist es möglich, über das Verhältnis von Raman-Stokes- (I_S) zu Raman-anti-Stokes-Intensität (I_{aS}) die Temperatur zu berechnen. Dies wird genutzt, um die Temperatur im Laserfokus während der Laserbehandlung zu bestimmen. Des Weiteren sorgen Temperaturänderungen für Änderungen der Gitterkonstanten im Festkörper und verschieben somit die Raman-Moden. Xu et al. haben diese Temperaturabhängigkeit der CuO-Raman-Moden untersucht [132]. Diese Arbeit wird als Grundlage für die Bestimmung der Temperatur über die Raman-Verschiebung der Mode bei 298 cm^{-1} genutzt.

Auch die PL eines Festkörpers ist temperaturabhängig. So ändert sich einerseits die Bandlücke mit der Temperatur, woraus eine Verschiebung der Bandkantenlumineszenz resultiert. Andererseits ändert sich die Form des Spektrums, da die PL aus der Faltung von Absorbanz mit dem Schwarzkörperspektrum besteht (vgl. Kapitel 2.2.3). Da das Schwarzkörperspektrum temperaturabhängig ist, kann unter bestimmten Voraussetzungen (Absorbanz = 1) über die hochenergetische Flanke der Bandkantenemission die Temperatur berechnet werden.

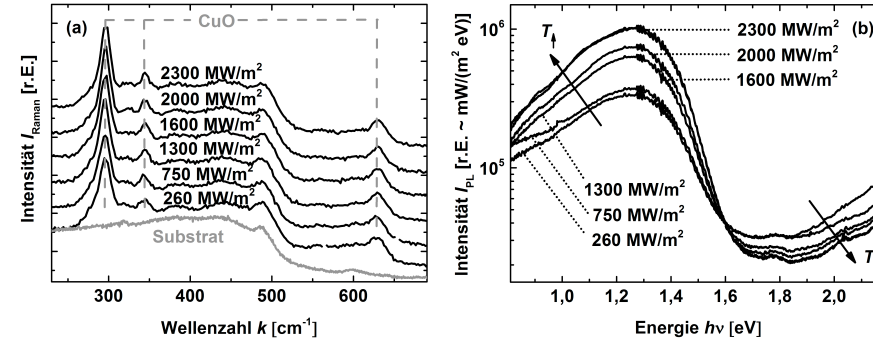


Abbildung 4.5: Raman- (a) und PL-Spektren (b) von schrittweise mit einem Laser für jeweils 10 Minuten bei der angegebenen Leistungsdichte behandelten CuO-Nanopartikeln in Luft. Die Spektren wurden jeweils nach der Behandlung mit einer Leistungsdichte von $260 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ aufgenommen. In (a) ist ebenfalls das Raman-Signal vom Quarzsubstrat abgebildet und die Positionen der charakteristischen CuO-Moden sind eingezeichnet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Laserbehandlung von CuO-Nanopartikeln in Luft und anschließend die der in Stickstoff behandelten Nanopartikel aufgeführt.

4.2.1 Laserbehandlung in Luft

In Abb. 4.5 (a) sind die Raman-Spektren der in Luft behandelten Nanopartikel nach der jeweiligen Laserbehandlung gezeigt. Zusätzlich ist ein Spektrum einer Messung des Quarzsubstrates hinterlegt. Alle Spektren wurden mit einer Anregungsleistungsdichte von $260 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ aufgenommen. In den Spektren der CuO-Nanopartikel sind drei Raman-Peaks bei 296 cm^{-1} , 344 cm^{-1} und 629 cm^{-1} zu erkennen, die CuO-Raman-Moden zugewiesen werden können [64, 65, 66]. Der Untergrund der Messung, insbesondere die Kante bei 500 cm^{-1} , kann im Vergleich mit der Substratmessung dem Raman-Signal von Quarz zugeordnet werden. Mit zunehmender Laserbearbeitungsleistung nimmt die Halbwertsbreite (HWB) der CuO-Raman-Peaks ab. Z.B. nimmt sie für den Peak bei 296 cm^{-1} von $\text{HWB} = 19 \text{ cm}^{-1}$ ohne Behandlung auf $\text{HWB} = 15 \text{ cm}^{-1}$ nach der Behandlung mit $2300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ab, während die Peakhöhe um fast 20 % zunimmt. In Abb. 4.5 (b) sind die zu den Raman-Messungen gehörigen PL-Spektren gezeigt. Es ist die Bandkantenlumineszenz vom CuO zu erkennen, deren Maximum bei etwa $1,28 \text{ eV}$ liegt. Die Intensität der Bandkantenlumineszenz nimmt mit steigen-

der Laserbearbeitungsleistung zu und ist im Maximum nach der Behandlung mit $2300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ um den Faktor drei gestiegen. Für Energien $> 1,7 \text{ eV}$ steigt das Signal in allen Spektren wieder an.

Die Verringerung der Halbwertbreite der Raman-Peaks nach steigender Laserbearbeitungsleistung deutet auf eine verbesserte Mikrostruktur der CuO-Nanopartikel hin. Dies kann z.B. an der Relaxation von Gitterverspannungen liegen. Die Zunahme der CuO-Bandkantenemission kann durch das Ausheilen von Defekten und somit reduzierter Defektdichte erklärt werden. Die Reduktion der Defektkonzentration führt zu einer Verringerung der nicht-strahlenden Rekombination und somit zu einem intensiveren PL-Signal. Der Anstieg des PL-Signals für Energien $> 1,7 \text{ eV}$ kann zur Zeit nicht erklärt werden.

4.2.2 Laserbehandlung in Stickstoffatmosphäre

Die Messungen in Stickstoffatmosphäre werden analog zu den Messungen in Luft durchgeführt. In Abb. 4.6 (a) sind die Raman-Spektren der Messreihe abgebildet. Bis zu einer Behandlungsleistung von $500 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ähneln die Spektren denen von Abb. 4.5 (a). Es sind die charakteristischen CuO-Raman-Moden sowie das bereits diskutierte Substratsignal zu erkennen. Ab einer Behandlungsleistung von $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ werden weitere Peaks bei 413 cm^{-1} und 487 cm^{-1} detektiert, welche als Cu_2O -Raman-Moden identifiziert werden [61]. Zusätzlich hat die Intensität des Peaks bei 628 cm^{-1} stark zugenommen und es ist ein deutlicher Anstieg des Raman-Signals für Wellenzahlen $< 250 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

Die zu den Raman-Messungen gehörigen PL-Spektren in Abb. 4.5 (b) werden von $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bis $500 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ Behandlungsleistung von der Bandkantenlumineszenz des CuO bei $1,28 \text{ eV}$ dominiert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den korrespondierenden CuO-Raman-Signalen. Des Weiteren nimmt die Emission für Energien $> 1,5 \text{ eV}$ zu und nach der Bearbeitung mit $400 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ist eine schwache Peak im Spektrum bei $2,13 \text{ eV}$ zu erkennen. Nach einer Laserbehandlung mit $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ hat sich die Form und Intensität des PL-Signals stark verändert. Es ist nun ein sehr intensiver Peak bei etwa $1,95 \text{ eV}$ zu erkennen, der mit einer Feinstruktur überlagert ist. Zusätzlich ist ein sehr breites Signal zwischen $0,8 \text{ eV}$ und $1,8 \text{ eV}$ mit Maximum bei $1,25 \text{ eV}$ und Schulter bei $1,6 \text{ eV}$ zu erkennen. Die Bearbeitung der Partikel mit $1300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ und $1700 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ führt dazu, dass die Intensität des Peaks bei $1,95 \text{ eV}$ um fast zwei Größenordnungen zunimmt, während die Halbwertsbreite abnimmt. Die Intensität des Signals bei $1,25 \text{ eV}$ nimmt um eine bzw. $1,5$ Größenordnungen zu. Bei etwa $1,6 \text{ eV}$ ist ein weiterer breiter Peak zu erkennen.

Bis zu einer Bearbeitungsleistung von $500 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ werden nur CuO-Raman-Moden detektiert und die PL-Spektren werden von CuO-Bandkantenlumineszenz dominiert. Lediglich das ansteigende PL-Signal für Energien $> 1,5 \text{ eV}$ könnte ein Anzeichen für eine sich ändernde elektronische Struktur sein und somit die beginnende Phasenumwandlung von CuO nach Cu_2O indizieren. Bei etwa $1,96 \text{ eV}$ kann

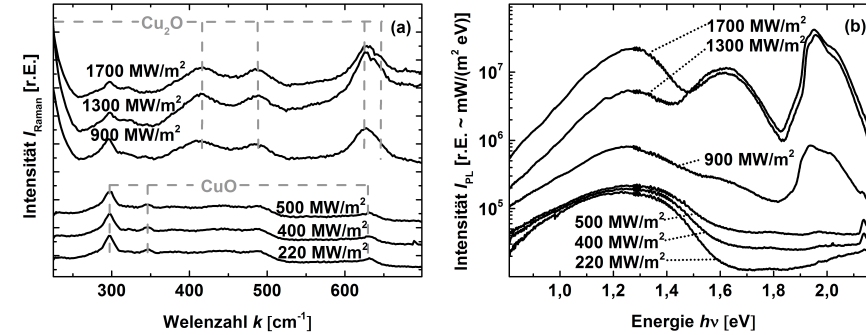


Abbildung 4.6: Raman- (a) und PL-Spektren (b) von schrittweise mit einem Laser für jeweils 10 Minuten bei der angegebenen Leistungsdichte behandelten CuO-Nanopartikeln in Stickstoffatmosphäre. Die Spektren wurden jeweils nach der Behandlung mit einer Leistung von $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ aufgenommen. Die Positionen der charakteristischen CuO- und Cu_2O -Moden sind eingezeichnet.

in den PL-Spektren ebenfalls ein sehr schwacher Peak beobachtet werden, welcher bereits ein erster Hinweis auf exzitonische PL vom Cu_2O ist. In den Raman-Spektren können nach der Laserbearbeitung mit $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ Cu_2O -Raman-Moden identifiziert werden. Auch der Anstieg des Signals zu kleinen Wellenzahlen stammt von einer sehr intensiven Cu_2O -Mode bei 219 cm^{-1} . Des Weiteren nimmt die Halbwertsbreite der Cu_2O -Moden mit zunehmender Laserleistung ab, was typisch für das Lösen von Gitterverspannungen, z.B. durch das Ausheilen von Defekten, ist. Aus diesen Gründen ist es evident, dass CuO teilweise in Cu_2O umgewandelt wird. In dem PL-Signal ist nach der Behandlung mit $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ die exzitonische Emission des Cu_2O mit einem Maximum bei $1,937 \text{ eV}$ zu erkennen. Dieses Maximum verschiebt nach der Bearbeitung mit $1700 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ zu $1,957 \text{ eV}$. Auch die Emission für Energien $< 1,8 \text{ eV}$, welche teilweise als Defektemission interpretiert wird, ändert sich mit zunehmender Bestrahlungsleistung. Der Peak bei $1,25 \text{ eV}$ kann durch strahlende Emission an Kupferfehlstellen aber auch durch Bandkantenlumineszenz von nicht umgewandeltem CuO erklärt werden. CuO kann selbst nach maximaler Laserbestrahlung noch durch die korrespondierende Raman-Messung nachgewiesen werden. Bei dem Emissionspeak bei $1,6 \text{ eV}$ handelt es sich um Lumineszenz von Sauerstofffehlstellen [51, 39, 59]. Die Änderungen der Defektstruktur und Defektkonzentration sowie Spannungsvariationen im Kristall haben somit auch Auswirkungen auf die Lage der Bandlücke oder die Exzitonenbindungsenergie. Werden die Ergebnisse der im Ofen in Stickstoffatmosphäre umgewandelten Cu_2O -Partikel betrachtet (Abb. 4.4), so ist zu

erkennen, dass gerade nach dem 1000°C Tempersschritt die exzitronische PL über einige Größenordnungen intensiver ist als die Defektemission. Reduzierte Temperatur führt zu deutlich geringerer exzitronischen Emission im Vergleich zur Defektemission (Vgl. Abb. 4.4 (a) und (b)). Demnach ist es möglich, dass die CuO-Nanopartikel während der Laserbehandlung keine optimale Temperatur erreichen, sodass defektreiches Cu₂O gebildet wird. Auch eine inhomogene Temperaturverteilung im Laserfokus kann dazu führen, dass einzelne CuO-Partikel in Cu₂O mit starker exzitronischer Emission umgewandelt werden, während die Temperatur bei anderen Partikeln nicht hoch genug ist, um qualitativ hochwertiges Cu₂O zu erzeugen.

Jens Bergmann und Maurice Nuys konnten ebenfalls eine Zunahme der Defektlumineszenz bei 1,6 eV durch Bestrahlung mit dem Laser feststellen [11, 10]. Aus diesem Grund wird angenommen, dass stärkere Bestrahlung zwar weiteres Material umformt, in dem transformierten Cu₂O jedoch Defekte generiert werden. Eine weitere Erklärung für die enormen Unterschiede in der sub Bandkantenemission zwischen den im Ofen getemperten Proben und den mit dem Laser behandelten Proben können sehr unterschiedliche Heiz- und Abkühlzeiten sein. Die im Ofen getemperten Proben heizen über eine Stunde bis zur gewünschten Temperatur auf und kühlen über einen Zeitraum von vielen Stunden wieder ab. Die mit dem Laser behandelten Proben werden innerhalb von Sekunden aufgeheizt und kühlen wahrscheinlich auf ähnlicher Zeitskala wieder ab. Somit ist es möglich, dass das System nicht ausreichend Zeit hat, einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dies hat zur Folge, dass vermehrt Defekte generiert werden und somit defektreiches Cu₂O hergestellt wird.

Nach der ersten Laserbehandlung bei $400 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ist ein Peak bei 2,13 eV (1550 rel cm^{-1}) im PL-Spektrum zu erkennen, welcher bis nach einer Behandlungsleistung von $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ sichtbar bleibt. Dieser Peak wurde als Raman-Sauerstoffschwingung identifiziert, indem die Experimente mit einem 488 nm Argon-Ionen-Laser wiederholt wurden. Analog zu den obigen Ergebnissen erscheint die Raman-Mode bei 1550 rel cm^{-1} . Bedingt durch die Phasenumwandlung kann abdampfender Sauerstoff in Hohlräumen des Kristalls gefangen werden, dessen Raman-Moden folglich in den PL-Messungen detektiert werden können.

4.2.3 Temperaturbestimmung im Laserfokus

Wie zu Beginn von Abschnitt 4.2 beschrieben, gibt es mehrere Möglichkeiten die Temperatur im Laserfokus während der Bestrahlung zu ermitteln. Jede Methode stößt jedoch auf das Problem, dass die Temperaturverteilung im Fokus des Lasers sehr inhomogen ist, da die Nanopartikel verteilt auf dem Substrat liegen und in Größe und Form stark variieren. Somit kann es Partikel geben, welche durch einen guten thermischen Kontakt und somit hoher Wärmeleitung trotz Bestrahlung eher kalt bleiben, während z.B. isolierte Partikel sehr heiß werden können. Wie später erklärt wird, wirkt sich diese Inhomogenität der Temperaturvertei-

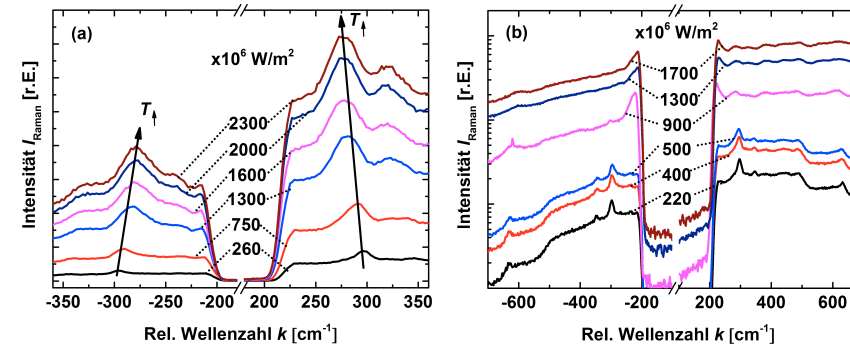


Abbildung 4.7: Raman-Spektren von CuO-Nanopartikeln, welche bei den entsprechenden Laserleistungsdichten in Luft (a) und in Stickstoff (b) aufgenommen wurden. Es ist zu beachten, dass die Spektren in (b) zur besseren Übersicht logarithmisch aufgetragen sind.

lung auf die unterschiedlichen Evaluierungsmethoden verschieden stark aus.

Bei den Messungen in Luft wurde die Temperatur über das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis der CuO-Raman-Mode bei 296 cm^{-1} , sowie über die Stokes-Verschiebung dieser Mode bestimmt. Die Raman-Spektren, welche während den Laserbehandlungen aufgenommen wurden, sind in Abb. 4.7 (a) abgebildet. Für die Temperaturberechnung über Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis wurde eine Lorentzkurve an die Daten angepasst und nach einer Untergrundkorrektur über das Integral das Flächenverhältnis bestimmt. Der Fehler ergibt sich mittels Gaußscher-Fehlerfortpflanzung über die kleinste quadratische Abweichung der Anpassung. Für die Berechnung der Temperatur über die Stokes-Verschiebung wurden die Positionen der Raman-Moden mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die Temperatur erhält man durch einen Vergleich mit Referenzdaten von Xu et al. [132] und den Fehler über die Unsicherheit der Peakpositionen von $\pm 1\text{ cm}^{-1}$. Xu et al. haben die Temperaturabhängigkeit der Raman-Moden von nanokristallinem CuO in einem Bereich von 293 K bis 873 K untersucht. Dabei haben sie folgende empirische Temperaturabhängigkeit der Mode bei 296 cm^{-1} gefunden:

$$\omega(T) = \omega_0 + a \cdot T + b \cdot T^2 \quad (4.1)$$

mit $\omega_0 = 309,6\text{ cm}^{-1}$, $a = -5,32 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und $b = 1,98 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}\text{ K}^{-2}$. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.8 zu sehen.

Die über das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis berechnete Temperatur der Serie in Luft steigt von 377 K auf 607 K bei einer Laserleistung von $1600 \times 10^6\text{ W/m}^2$ an. Für höherer Laserleistungen bleibt die Temperatur konstant. Die über die Stokes-Verschiebung ermittelte Temperatur steigt hingegen von 293 K auf 890 K bei einer

Laserleistung von $2000 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ an und bleibt auch hier für höherer Laserleistungen konstant. Für geringe Laserleistungen liegen die berechneten Temperaturen im Rahmen des Fehlers. Der Temperaturunterschied beider Evaluierungsmethoden könnte zum Einen durch ein Untergrundsignal kommen (z.B. Streulicht vom Laser oder PL), welches je nach Form deutlich stärkeren Einfluss auf die Temperaturentwertung durch das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis hat, da die Peakposition hierdurch weniger beeinflusst wird. Zum Anderen verhält sich die Stokes-Verschiebung in dem betrachteten Temperaturbereich näherungsweise linear mit der Temperatur, während sich das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis logarithmisch mit der Temperatur verändert. Vereinzelt, heiße Partikel im Laserfokus werden somit durch die Stokes-Verschiebung stärker berücksichtigt als durch das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis. Da beide Verfahren eine Durchschnittstemperatur im Laserfokus ermitteln, wird diese durch das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis unterschätzt. Wird die PL nach der stärksten Laserbehandlung betrachtet (Abb. 4.5 (b)), so ist zu erkennen, dass das Signal um den Faktor drei intensiver geworden ist. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den PL-Messungen der im Ofen getemperten Proben (vgl. Abb. 4.3), so hat auch nach dem 600°C Temperschnitt das PL-Signal um den Faktor drei zugenommen. Die durch die Stokes-Verschiebung ermittelten Temperaturen sind somit konsistent mit den Ergebnissen der Temperierserie im Ofen.

In Abb. 4.7 (b) sind die Raman-Spektren der CuO-Nanopartikel während der Laserbehandlung in Stickstoffatmosphäre abgebildet. Da sich die Spektren in der Intensität stark unterscheiden, wurden sie zur besseren Übersicht logarithmisch aufgetragen. Die Bestimmung der Temperatur bei der Laserbehandlung in Stickstoff ist problematisch. Analog zu der Serie in Luft kann die Temperatur über die Stokes-Verschiebung der CuO-Mode bei 296 cm^{-1} bestimmt werden. Da es jedoch zu einem Phasenübergang zum Cu_2O kommt, nimmt diese Mode mit zunehmender Bestrahlungsleistung ab. Des Weiteren gibt die so ermittelte Temperatur nur eine untere Temperaturgrenze der nicht-umgewandelten CuO-Partikel an. Heißere, bereits umgewandelte Cu_2O -Partikel werden nicht berücksichtigt. Bei höheren Bearbeitungsleistungen $>1700 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ist die PL zusätzlich so intensiv, dass eine Aufnahme des Raman-Signals nicht mehr möglich ist. Grund dafür ist die hochenergetische Flanke der exzitonenischen Emission, welche bei einer Anregung mit 532 nm in dem Energiebereich der Raman-Messung emittiert. Dieser Effekt kann auch schon deutlich bei den Spektren beobachtet werden, die bei einer Leistung $>500 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ aufgenommen wurden (vgl. Abb. 4.7 (b)). Um dieses Problem zu umgehen, müsste ein Laser mit kürzerer Wellenlänge für die Laserbearbeitung genutzt werden.

Die Ermittlung der Temperatur über das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis anhand der Raman-Mode bei 296 cm^{-1} scheitert an dem selben Problem, denn der anti-Stokes-Peak ist bereits bei einer Anregungsleistung von $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ wegen des starken Untergrundes nicht mehr zu detektieren (vgl. Abb. 4.7 (b)). Dies führt dazu, dass die Auswertung der Temperatur nur bis zu einer Laserlei-

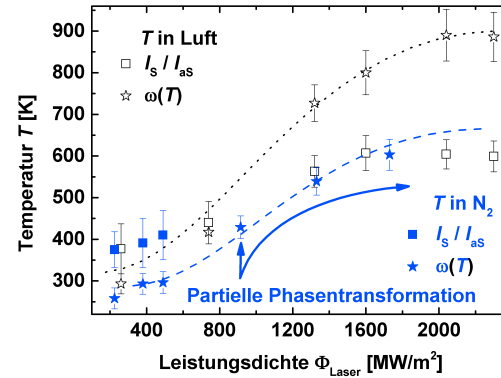


Abbildung 4.8: Berechnete Temperatur der Nanopartikel im Laserfokus während der Laserbehandlung. Berechnung über die CuO-Raman-Mode bei 296 cm^{-1} via Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis (I_S/I_{AS}) (Quadrate) und über die Raman-Peakverschiebung ($\omega(T)$) (Sterne) in Luft (offen) und Stickstoff (ausgefüllt).

tung von $500 \times 10^6\text{ W/m}^2$ möglich ist. Auch eine Temperatúrauswertung mittels der neu entstandenen Cu_2O -Raman-Moden ist durch den starken PL-Untergrund nicht möglich. Zudem wird die intensivste Cu_2O -Raman-Mode bei 219 cm^{-1} von den verwendeten Notch-Filtern abgeschnitten.

Betrachtete man die ausgewerteten Temperaturen in Abb. 4.8 so ist zu erkennen, dass die über die Stokes-Verschiebung ermittelten Temperaturen bis zu einer Laserleistung von $500 \times 10^6\text{ W/m}^2$ konstant bei etwa 300 K liegen. Die Temperatur bei Anregung mit $220 \times 10^6\text{ W/m}^2$ fällt mit $T < \text{Raumtemperatur}$ als unphysikalisches Ergebnis aus dieser Reihe heraus. Bis zur Behandlung mit $1700 \times 10^6\text{ W/m}^2$ steigt die Temperatur auf 633 K an. Die über das Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis berechneten Temperaturen hingegen steigen von 375 K bis 410 K bei einer Bestrahlung mit $500 \times 10^6\text{ W/m}^2$ an, was in guter Übereinstimmung zu den Messungen in Luft steht. Die Abweichungen zwischen den beiden Methoden können, wie schon bei den Messungen in Luft, durch den Untergrund hervorgerufen werden.

Im ersten Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass die Temperatur auch von der hochenergetischen Flanke des PL-Peaks bestimmt werden kann. In den nachfolgenden Kapiteln wird dies auch bei der exzitonenischen Cu_2O -Emission erfolgreich umgesetzt. Bei den PL-Spektren aus dieser Messreihe ist diese Art der Temperatúrauswertung jedoch nicht zielführend, da sich die Form des exzitonenischen Peaks (insbesondere die Steigung der hochenergetischen Flanke) stark nach jeder Laserbehandlung verändert (vgl. Abb. 4.6 (b)) und die Temperatúrauswertung somit unphysikalische Ergebnisse liefert. Grund hierfür kann die sich ändernde Defekt-

struktur sein. Ebenso problematisch ist die Temperatúrauswertung über die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, denn auch die Bandlücke verschiebt nach den Laserbehandlungen. So verschiebt z.B. der exzitonische Peak von 1,937 eV nach der Behandlung mit $900 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ zu 1,957 eV nach der Behandlung mit $1700 \times 10^6 \text{ W/m}^2$.

Abschließend konnte gezeigt werden, dass auch eine Laserbehandlung in Luft die Materialqualität der CuO-Nanopartikel verbessern kann. Auch die Phasentransformation in Cu₂O ist in Stickstoffatmosphäre möglich [133]. Dieser Prozess muss jedoch weiter entwickelt werden, da zu viele Defekte im Material generiert werden. Die Bestimmung der Temperatur im Laserfokus ist problematisch, da die Temperaturverteilung sehr inhomogen ist. Zusätzlich ist der verwendete 532 nm Laser nicht geeignet, um über das Raman-Signal die Temperatur zu ermitteln, da die exzitonische PL von Cu₂O in diesem Energiebereich ein zu starkes Untergrundsignal generiert.

4.3 Voruntersuchungen

Für die später folgenden detaillierten Untersuchungen an den Cu₂O-Proben und die Interpretation der Ergebnisse ist es wichtig, die strukturelle und elektronische Homogenität der Probe zu kennen. Zu diesem Zweck werden Raman- und PL-Rastermessungen an einer Cu₂O-Probe durchgeführt, welche durch einen Temperschnitt bei 1000°C in Stickstoff von CuO in Cu₂O umgewandelt wurde. Zum Ende des experimentellen Teils dieser Arbeit wurde bekannt, dass die CuO-Nanopartikel nach einer Temperaturbehandlung von 1000°C versintert sind und sich einige Mikrometer große Cu₂O-Aggregate gebildet haben (siehe dazu den letzten Punkt in Kapitel 4.6). Ob und in welchem Ausmaß auch die im folgenden untersuchten Cu₂O-Proben versintert sind, kann z.Zt. nicht beantwortet werden.

4.3.1 Homogenität der Cu₂O-Probe

Um Aufschluss über die Homogenität der strukturellen und elektronischen Eigenschaften des Materials zu erhalten, wurden PL-Rastermessungen an einer Cu₂O-Probe durchgeführt. Es wurde über einen Bereich von $17 \times 4 \mu\text{m}^2$ gerastert. Wie in den Grundlagen erklärt wurde, hat der Fokus des Anregungslasers auf der Probe einen Durchmesser von etwa $1 \mu\text{m}$. In Abb. 4.9 (a) sind die Ergebnisse der Raman-Rastermessung gezeigt. Es sind deutlich die Cu₂O-Raman-Moden zu erkennen. Die Spektren unterscheiden sich kaum voneinander, variieren nur in der Intensität unterhalb von 250 cm^{-1} und zeigen unterschiedliche Untergrundsignale oberhalb von 400 cm^{-1} , was zu unterschiedlichen Steigungen in diesem Bereich führt. Dieses Ergebnis deutet, im Rahmen der Auflösungsgrenzen, auf geringe strukturelle Unordnung und Phasenreinheit hin. Die PL-Spektren in Abb. 4.9 (b) zeigen deutlich die Cu₂O-typische exzitonische Emission bei 2 eV und Defek-

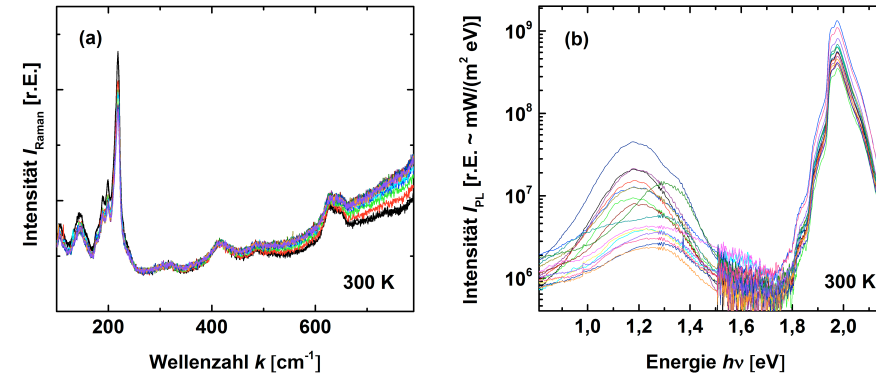


Abbildung 4.9: Raman- (a) und PL-Rastermessung (b) über eine Cu_2O -Probe mit einer Schrittweite von $17 \times 4 \mu\text{m}$ bei 300 K. Die Anregungsleistung beträgt $200 \times 10^6 \text{ W/m}^2$. PL und Raman wurden jeweils an der gleichen Positionen aufgenommen. Die elektronischen Eigenschaften variieren deutlich stärker über die Probe als die strukturellen Eigenschaften.

temission für $E < 1,8 \text{ eV}$. Während die Intensität der exzitonischen Emission um einen Faktor 4 variiert, ändert sich die Intensität der Defektemission um mehr als eine Größenordnung. Zusätzlich ändert sich auch der spektrale Verlauf der Defektemission, z.B. variiert eine Emissionsbande bei etwa $1,3 \text{ eV}$ stark in der Intensität.

In Abb. 4.10 sind die Peakhöhen der exzitonischen Emission und der Defektemission für 17 Einzelspektren gezeigt. Unter der Annahme, dass Defekte im Material strahlende Rekombination der Exzitonen verhindern, ist eine Korrelation der Daten zu erwarten. Ein solcher gegenläufiger Trend wird jedoch nicht verifiziert. Da möglicherweise verschiedene Partikel im Laserfokus unterschiedlich große Beiträge zu den Emissionsbereichen größer und kleiner $1,8 \text{ eV}$ leisten, kann auf der Skala der Spotgröße des Anregungslasers somit kein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Für eine aussagekräftige Klärung, ob die Rekombinationskanäle der Defekte und Exzitonen bei Raumtemperatur unabhängig voneinander sind, sollten zukünftig Kathodolumineszenz-Messungen an den Partikeln durchgeführt werden.

Da sich die Defektemission spektral zwischen den Messungen verändert, variiert auch die Defektstruktur über der Probe. Die Defekte werden durch Sauerstoff- und Kupferfehlstellen hervorgerufen. Zusätzlich ist es möglich, dass die Cu_2O -Defektlumineszenz auch noch von Bandkantenlumineszenz von Rückständen des CuO -Ausgangsmaterials überlagert ist. Zwar wird in den entsprechenden Raman-

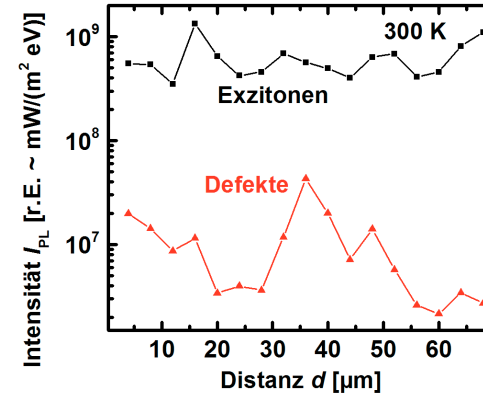


Abbildung 4.10: Peakhöhen der exzitonen Emission und der Defektemission für 17 Spektren der PL-Rastermessung aus Abb. 4.9 (b) bei 300 K und Anregungsleistung von $200 \times 10^6 \text{ W/m}^2$.

Spektren kein CuO-Signal detektiert, dies kann aber auch an der geringen Raman-Effizienz des CuO im Vergleich zu der des Cu₂O liegen [10]. Da die Bandkantenemission von CuO bei 1,4 eV liegt, wird an dieser Stelle nicht ausgeschlossen, dass es sich bei der beobachteten Emission um eine Überlagerung von Cu₂O-Defektemission und CuO-Bandkantenlumineszenz handelt. Da der Sauerstoff beim Tempern aus der Probe ausdampft, werden dicke CuO-Schichten schwerer und langsamer in Cu₂O umgewandelt als dünne. Somit kann eine Schichtdickenvariation zu einer Variation des verbleibenden Anteils der CuO-Phase führen und daher die Emission kleiner 1,8 eV lokal beeinflussen.

4.3.2 Leistungsabhängigkeit des PL-Signals

Generell kann die Intensität eines PL-Signals (I_{PL}) in der Form

$$I_{\text{PL}}(\Phi) \propto \Phi^k \quad (4.2)$$

geschrieben werden, wobei Φ der Anregungsleistungsdichte entspricht und k einen charakteristischen Parameter repräsentiert, der in der Regel zwischen 0,5 und 2 liegt [134, 135]. Diese Gesetzmäßigkeit kann erklärt werden, wenn der Idealitätsfaktor η der Rekombination betrachtet wird. Unter der Annahme, dass der Abstand der Quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen und Löcher μ_γ im Halbleiter konstant ist, gilt für die gesamte Rekombination $R_{\text{tot}} \propto e^{\mu_\gamma/\eta_{\text{tot}}k_B T}$. Für die strahlende Rekombination gilt $R_{\text{str}} \propto I_{\text{PL}} \propto e^{\mu_\gamma/k_B T} \propto R_{\text{tot}}^{\eta_{\text{tot}}} \propto R_{\text{tot}}^k$. Bei Band-Band-Übergängen ist $\eta_{\text{bb}} = 1$. Für SRH-Rekombination gilt $\eta_{\text{SRH}} = 2$ und für Übergänge von bandnahen Zuständen ist $1 < \eta_{\text{bn}} < 2$.

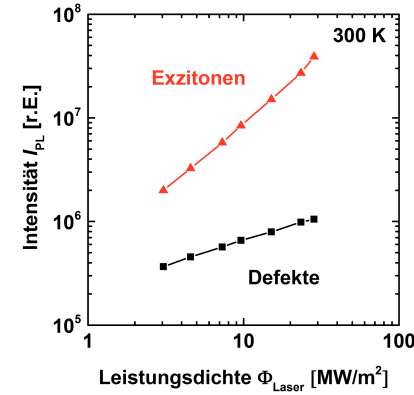


Abbildung 4.11: Defekt- und Bandkantenlumineszenz vom Cu₂O in Abhängigkeit von der Anregungsleistung bei Raumtemperatur.

Wird die Leistungsabhängigkeit des PL-Signals der Cu₂O-Partikel betrachtet, so kann ein klar unterschiedliches Verhalten zwischen Defekt- und exzitonerischer Emission beobachtet werden. In Abb. 4.11 ist die unterschiedliche Leistungsabhängigkeit der PL-Intensität gezeigt. Die exzitonerische PL steigt mit der Laserleistung Φ_{Laser} mit einem Faktor von etwa $k_{\text{ex}} = 1,3$ an. Für die Steigung der Kurve der Defektemission hingegen beträgt k_{def} etwa 0,5. Aus k_{ex} der exzitonerischen PL kann nun der Idealitätsfaktor des Gesamtsystems berechnet werden, wenn der Idealitätsfaktor für exzitonerische Emission mit $\eta_{\text{ex}} = 1$ postuliert wird. Über die exzitonerische PL $I_{\text{PL,ex}} \propto e^{\mu_{\gamma}/\eta_{\text{ex}}k_{\text{B}}T} \propto R_{\text{tot}}^{\eta_{\text{tot}}/\eta_{\text{ex}}} \propto R_{\text{tot}}^{k_{\text{ex}}}$ erhält man somit einen Wert von $\eta_{\text{tot}} = 1,3$ für das Gesamtsystem. Da die Lumineszenz für Energien $< 1,8 \text{ eV}$ mit einem k_{def} von 0,5 steigt, kann diese Strahlung nur von Zuständen aus der Bandlücke, also Defekten, stammen. Dieses Ergebnis manifestiert, dass es sich bei dieser Emission überwiegend um Defektlumineszenz von Cu₂O handelt und nicht um Bandkantenlumineszenz von CuO.

4.4 Temperaturabhängigkeit der PL von Cu₂O

In diesem Kapitel werden PL-Messungen an einer Cu₂O-Probe bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe mit CuO-Nanopartikeln bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre getempert und folglich in Cu₂O umgewandelt. Die strukturelle und elektronische Homogenität der Probe wurde bei Raumtemperatur bereits in Kapitel 4.3.1 untersucht. Um die Probe auf Temperatur von flüssigem Stickstoff zu kühlen, wird sie mit Leitsilber auf den Kaltfinger des Kryostaten geklebt. Dieser besteht aus Silber. Der

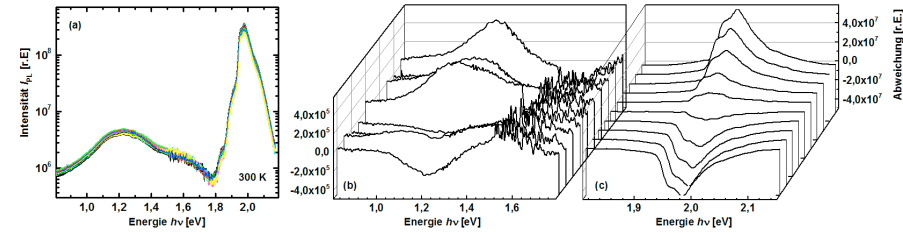


Abbildung 4.12: PL-Rastermessung an einer Cu_2O -Probe mit einer Schrittweite von $10 \times 0,2 \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur und einer Anregungsleistung von $200 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (a). Von den zehn Spektren wurde der Mittelwert gebildet und die Abweichungen der Einzelspektren von dem Mittelwert im Energiebereich der Defektemission (b) und der exzitonischen Emission (c) dargestellt.

Wärmeausdehnungskoeffizient von Silber liegt bei $18,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [136]. Beim Abkühlen der Probe im Kryostaten von Raumtemperatur bis 93 K kommt es somit zur Verschiebung der Probe um einige $10 \mu\text{m}$, da die Aufhängung des Kaltfingers nicht mittig unter dem Mikroskop liegt. Die thermische Ausdehnung des Quarzsubstrates ist wegen des Wärmeausdehnungskoeffizienten von $0,54 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ hingegen vernachlässigbar. Da die elektronischen Eigenschaften mit der Probenposition variieren, wird für die Messungen eine einschlägige Messposition gewählt und markiert. Verschiebt sich die Probe nach ändern der Temperatur des Kaltfingers, kann mittels Märzhäusertisch neu justiert werden. Da flüssiger Stickstoff im Kaltfinger teilweise schlagartig verdampft, kommt es zu Schwingungen des Kaltfingers um etwa $2 \mu\text{m}$. Wie sich die elektronischen Eigenschaften auf dieser Skala ändern, kann in Abb. 4.12 (a) betrachtet werden. Dort ist das Ergebnis einer PL-Rastermessung von mit einer Schrittweite von $10 \times 0,2 \mu\text{m}$ um die Messposition vorgestellt. Der qualitative Verlauf aller PL-Spektren ist sehr ähnlich. Allerdings kommt es im Bereich der exzitonischen Emission, aber auch bei der Defektlumineszenz, zu Abweichungen der Spektren untereinander von maximal einem Faktor zwei in der Intensität. Zur grafischen Verdeutlichung wurde von den zehn Spektren der Mittelwert gebildet und die Abweichungen der Einzelspektren von diesem in Abb. 4.12 (b) und (c) auf einer linearen Skala dargestellt. Gerade im Bereich der Defektlumineszenz bei 1,2 eV ist zu erkennen, dass sich nicht nur die Intensität der Spektren, sondern auch ihr spektraler Verlauf ändert. Die exzitonische Emission hingegen zeigt nur sehr schwache spektrale Variation.

In Abb. 4.13 (a) sind exemplarisch drei PL-Spektren von Messungen bei Raumtemperatur, 183 K und 93 K gezeigt (logarithmische Skala beachten). Das bei Raumtemperatur aufgenommene Spektrum zeigt den schon bekannten Verlauf der Cu_2O -PL. Es ist der exzitonische Peak mit Maximum bei 1,980 eV, sowie

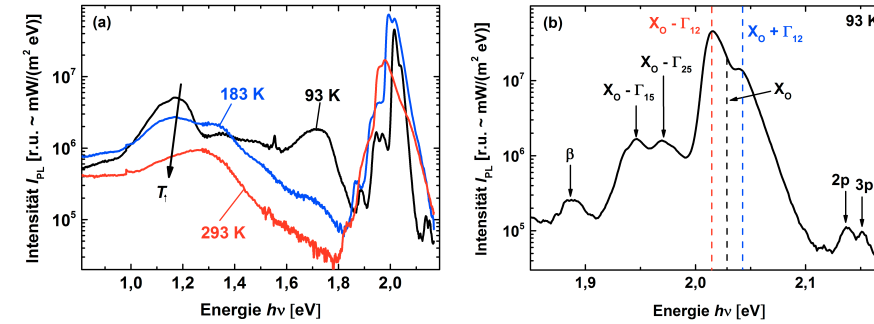


Abbildung 4.13: (a) PL einer Cu_2O -Probe in einem Temperaturbereich von 93 K bis 293 K. Der Peak bei 1,55 eV im Spektrum der 93 K kalten Probe ist ein Artefakt. (b) Vergrößerung der exzitonen Emission sowie des exzitonen Komplexes β bei einer Temperatur von 93 K. Die Rekombination des Ortho-Exzitons (X_0) unter Mitwirkung unterschiedlicher Phononen (Γ_{12} , Γ_{25} , Γ_{15}) sowie die angeregten exzitonen Zustände ($2p$, $3p$), sind beschriftet. Die Anregungsleistungsdichte beträgt $20 \times 10^6 \text{ W/m}^2$.

breit leuchtende Defektlumineszenz mit einem Maximum bei 1,26 eV zu erkennen. Bei einer Temperatur von 183 K hat sich die HWB des exzitonen Peaks deutlich verringert und es sind einzelne Emissionsbanden z.B. bei 1,868 eV, 1,994 eV und 2,016 eV zu erkennen. Zusätzlich ist das Maximum zu einer Position von 1,994 eV verschoben und die Intensität hat um den Faktor vier zugenommen. Auch die Defektlumineszenz hat sich verändert und ebenfalls um den Faktor vier zugenommen. Es ist nun ein breiter Peak mit Maximum bei 1,17 eV zu erkennen. An der hochenergetischen Flanke, welche um zwei Größenordnungen bis 1,8 eV abfällt, sind zwei weitere Emissionsbanden bei 1,3 eV und 1,7 eV sowie eine Schulter bei 1,5 eV zu erkennen. Bei einer Temperatur von 93 K hat die Linienbreite der exzitonen Emission weiter abgenommen und es sind einzelne Emissionspeaks bei 2,151 eV, 2,137 eV, 2,041 eV, 2,016 eV, 1,971 eV, 1,947 eV und 1,887 eV zu erkennen. Das Maximum ist nach 2,016 eV verschoben und die Intensität hat im Gegensatz zur Messung bei 183 K um 40 % abgenommen (vergrößert ist dieser Teil des Spektrums auch in Abb. 4.13 (b) zu sehen). Die Emission bei 1,70 eV ist zu einem Peak mit Maximum bei 1,72 eV um eine Größenordnung angewachsen. Bei 1,55 eV ist eine sehr scharfe Linie zu erkennen, bei der es sich sehr wahrscheinlich um ein Artefakt handelt, da sie in keiner weiteren Messung detektiert wurde. Der Peak bei 1,17 eV ist deutlich intensiver und schmaler geworden.

Wie in Kapitel 3.1.2 und 3.1.4 beschrieben, ist Cu_2O ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,17 eV (4,2 K), dessen höchstes Valenzband und niedrigs-

tes Leitungsband gleiche, positive Symmetrie haben und somit direkte optische Übergänge paritätsverboten sind. Die primäre Bandkantenlumineszenz im Cu_2O ist daher phononenunterstützte Rekombination des Ortho-Exzitons, welches bevorzugt an Γ_{12} -Phononen streut. Diese haben eine Energie von $E_{12} = 13,6 \text{ meV}$. Dabei können Phononen erzeugt oder vernichtet werden ($X_O \pm \Gamma_{12}$). Die Bindungsenergie des Ortho-Exzitons beträgt 140 meV . Damit liegt die exzitonische Bandlücke bei $2,033 \text{ eV}$ (2 K) [40]. In Abb. 4.13 (b) kann die phononenunterstützte exzitonische Rekombination in der Lumineszenz beobachtet werden. Die Peaks bei $2,016 \text{ eV}$ und $2,041 \text{ eV}$ stammen von der Rekombination des Ortho-Exzitons unter Vernichtung und Erzeugung von Γ_{12} -Phononen. Die direkte Rekombination des Exzitons kann aufgrund der oben genannten Auswahlregeln nicht beobachtet werden. Weitere Rekombinationen des Ortho-Exzitons mit Γ_{25} - und Γ_{15} -Phononen sind bei $1,971 \text{ eV}$ bzw. $1,947 \text{ eV}$ zu sehen ($X_O - \Gamma_{25}$ bzw. $X_O - \Gamma_{15}$) [137]. Die Peaks bei $2,151 \text{ eV}$ und $2,137 \text{ eV}$ können dem zweiten und dritten angeregten Zustand der gelben Exzitonenserie (2p bzw. 3p) zugeordnet werden [138, 139]. Der schwache Peak bei $1,887 \text{ eV}$ (β) wird durch Defektemission erklärt [140]. Hierbei handelt es sich um einen intrinsischen exzitonischen Komplex, bei dem das 1s-Exziton mit dem Defektzustand V_{Cu} kombiniert ist (vgl. Abb. 3.5 (a)) [48]. Dieser Komplex kann auch als Peak im Absorptionsspektrum Abb. 3.5 (b) (β -VB) beobachtet werden.

4.4.1 Defektemission

Die Defektemission für Energien $< 1,8 \text{ eV}$ zeigt eine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Um die Defekte weiter zu charakterisieren, wird das PL-Spektrum bei 93 K für Energien $< 1,85 \text{ eV}$ durch eine Überlagerung von mehreren Gaußkurven nachgebildet. In Abb. 4.14 ist zu erkennen, dass fünf Gaußkurven das PL-Spektrum sehr gut wiedergeben. Bei den Peaks bei $1,35 \text{ eV}$, $1,49 \text{ eV}$ und $1,71 \text{ eV}$ handelt es sich um Emission von Kupfer- (V_{Cu}) sowie einfach (V_{O}) und zweifach (V_{O}^{2+}) positiv geladenen Sauerstofffehlstellen [39, 51, 141]. Im Energieschema von Zouaghi et al. (vgl. Abb. 3.5 (a)) werden die Emissionspeaks mit Übergängen von β -A, C-VB und D-VB bezeichnet [48]. Aus Abb. 3.7 ist bekannt, dass sich die Halbwertsbreite zwischen den Emissionen von Kupfer- und Sauerstofffehlstellen um etwa 20% unterscheidet. Für die Anpassung der entsprechenden Gaußkurven an das PL-Spektrum wurde daher ebenfalls eine Variation von maximal 20% zwischen den Peakbreiten zugelassen. Der Peak bei $1,17 \text{ eV}$ kann gut durch eine Überlagerung von zwei Gaußkurven nachgebildet werden. Bloem und Duvvury et al. fanden ebenfalls bei $1,24 \text{ eV}$ einen Lumineszenzpeak beim Cu_2O , den sie jedoch nicht zuordnen konnten [51, 142]. Zouaghi et al. interpretierten diese Lumineszenz als Übergang vom Donator- zum Akzeptorniveau (DAP), entsprechend von Zustand D nach A in Abb. 3.5 (a). Da die Position der Defektemissionsbanden von der Art der Probenpräparation und der Defektstruktur abhängig ist (vgl. Kapitel 3.1.4), kann die bei $1,17 \text{ eV}$ detektier-

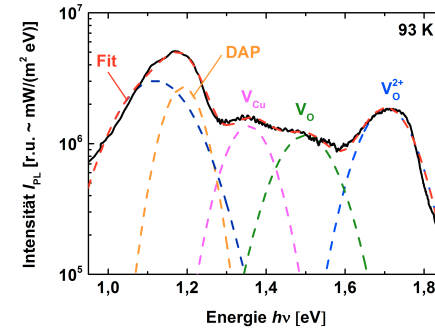


Abbildung 4.14: Defektlumineszenz einer Cu_2O -Probe bei 93 K und einer Anregungsleistung von $20 \times 10^6 \text{ W/m}^2$. Die Emission wurde durch fünf Gaußkurven nachgebildet. Die Emissionsbanden können Kupfer- (V_{Cu}), einfach (V_{O}) und zweifach (V_{O}^{2+}) geladenen Sauerstofffehlstellen, sowie einem Donator-Akzeptor Übergang (DAP) zugeordnet werden.

te Lumineszenz, im Gegensatz zu Bloems und Duvvurys Befunden, zwar etwas verschoben sein, aber auch von einem Donator-Akzeptor-Übergang (DAP) stammen. Evtl. ist auch noch ein Beitrag von CuO -Bandkantenlumineszenz in diesem Energiebereich zu sehen. In den Raman-Spektren dieser Probe können zwar keine CuO -Moden detektiert werden (vgl. Abb. 4.9 (a)), aber die Empfindlichkeit von Raman-Messungen auf die Detektion von CuO ist deutlich niedriger als bei PL-Messungen.

In Kapitel 4.4.2 wird die Defektstruktur durch Anregung mit einem roten Laser weiter analysiert. In der Emission unterhalb von 1,2 eV kann ein weiterer Peak bei 1,12 eV aufgelöst werden, welcher als Übergang von tief in der Bandlücke sitzenden Zuständen zum Akzeptorniveau interpretiert wird und daher den Lumineszenzpeak bei 1,17 eV in Abb. 4.14 zu niedrigen Energien verbreitert (für Details siehe Kapitel 4.4.2). Die Gaußkurve mit Peakposition bei 1,2 eV korrespondiert dementsprechend mit dem beschriebenen Übergang.

In Abb. 4.13 (b) ist bei 1,887 eV die Defektemission β im PL-Spektrum zu erkennen. Hierbei handelt es sich um den strahlenden Übergang von dem exzitonischen Komplex β in das Valenzband (vgl. Abb. 3.5). Die Lumineszenz verschiebt, analog zu der Bandlücke, zu höheren Energien mit abnehmender Temperatur. Dieses Phänomen suggeriert, dass die beobachtete Emission mit der Bandlücke gekoppelt ist und nicht durch Lumineszenz von Übergängen zwischen zwei Defektniveaus zustande kommt.

4.4.2 Anregung in die Cu₂O-Defektzustände

Um die Defektstruktur von Cu₂O weiter zu charakterisieren, und insbesondere Informationen über Übergänge zwischen den Defektzuständen zu erhalten, werden PL-Messungen mit einem Krypton-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge von 752 nm an den Cu₂O-Partikel durchgeführt. 752 nm entspricht einer Energie von 1,65 eV. Somit wird die Anregung freier Ladungsträger aus dem Valenzband ins Leitungsband unterdrückt und es gibt keine exzitronische PL (Mehrphotonenabsorption macht die Anregung ins Leitungsband weiterhin möglich, ist aber deutlich weniger wahrscheinlich). Defektzustände in der Bandlücke hingegen können, je nach ihrer elektronischen Struktur und energetischen Position, angeregt werden.

In Abb. 4.15 (a) sind PL-Spektren von Cu₂O-Partikeln bei Anregung mit 532 nm und 752 nm dargestellt, welche bei unterschiedlichen Probertemperaturen aufgenommen wurden. Mit beiden Wellenlängen wurde lokal an der gleichen Stelle gemessen. Der Verlauf des PL-Signals bei Anregung mit 532 nm ist bereits aus den vorherigen Kapiteln bekannt. Bei 273 K ist ein breiter Peak mit Maximum bei 1,23 eV zu sehen. Unterhalb von 1 eV ist der Signalverlauf flacher und fällt zu kleinen Energien ab. Bei 98 K lassen sich zwei Peaks bei ca. 1,20 eV und 1,34 eV auflösen. Wird nun mit 752 nm angeregt, so ist bei 273 K eine breite Lumineszenz mit Maximum bei etwa 1,20 eV zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur wird dieses Maximum deutlich schmäler und verschiebt zu 1,12 eV bei 98 K. Generell ist die PL deutlich weniger intensiv als bei Anregung mit 532 nm, da der Absorptionskoeffizient von Cu₂O bei 752 nm deutlich kleiner ist als bei 532 nm. Unterhalb von 1,01 eV läuft das Signal auch hier flach aus. Bei allen Temperaturen steigt das Signal für Energien > 1,3 eV wieder an. Dieser Anstieg kann durch den Untergrund vom Laser erklärt werden. Bei 1,32 eV und 1,35 eV sind zwei scharfe Linien in den Spektren zu sehen. Hierbei handelt es sich um Plasmalinien des Ionen-Lasers. Ebenso sind die Peaks bei 0,98 eV Artefakte durch die spektrale Korrektur.

Für beide Anregungsenergien erkennt man sehr deutlich, wie sich bei etwa 1 eV die Steigung im Verlauf des PL-Signals ändert und die Intensität der Peaks mit abnehmender Temperatur zunimmt. Aus diesem Grund wird angenommen, dass auch in der niederenergetischen Flanke bei Anregung mit 532 nm ein Peak, wie er bei Anregung mit 752 nm bei 1,12 eV zu erkennen ist (98 K), im Signal verborgen liegt. Die Lumineszenz zwischen 1 eV und 1,4 eV bei Anregung mit 532 nm stammt also von mindestens drei Emissionsbanden. Wird das von Zouaghi et al. vorgeschlagene Energieschema aus Abb. 4.15 (b) zugrunde gelegt (dies wurde bereits in Kapitel 3.1.3 diskutiert), so stammt die Lumineszenz bei 1,20 eV (Anregung mit 532 nm bei 98 K) von dem Übergang vom Donator- zum Akzeptorniveau (D-A). Wird nun mit 752 nm angeregt (1,65 eV), können freie Ladungsträger nur noch durch Mehrphotonenabsorption aus dem Valenzband in das Donatorniveau D angeregt werden, da es 1,79 eV über der Valenzbandkante liegt (vgl. Abb. 4.15 (b)). Der Übergang von D nach A ist somit unwahrscheinlich und die Emis-

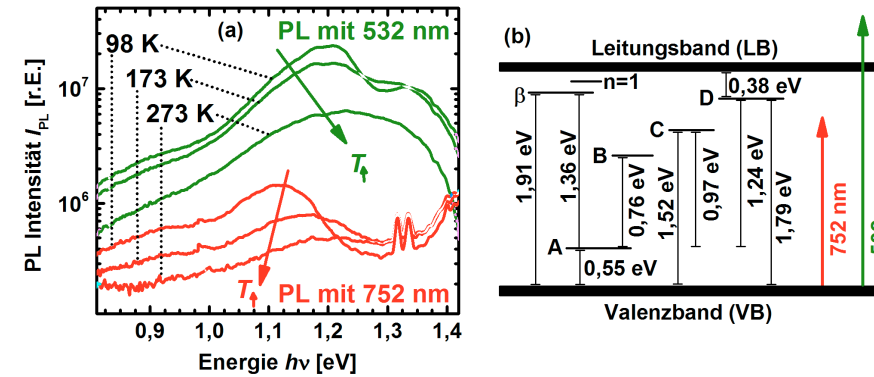


Abbildung 4.15: (a) Temperaturabhängige PL-Messungen an einer Cu_2O -Probe bei Anregung mit 532 nm und 752 nm und Laserleistungen von jeweils $45 \times 10^6 \text{ W/m}^2$. Es wurde bei 98 K, 173 K und 273 K jeweils lokal die gleiche Stelle der Probe vermessen. (b) Energieschema von Cu_2O nach Zouaghi et al.. $n=1$ repräsentiert den Zustand des ersten angeregten Exzitons der gelben Exzitonenserie. Zustand β entspricht einem Komplex aus $n=1$ Exziton und Zustand A. Die Energieniveaus A, B, C und D entstehen durch Kupfer-Fehlstellen, Kupfer-Sauerstoff-Fehlstellen-Verbunde, Kupfer-Kupfer-Fehlstellen-Verbunde und Sauerstoff-Fehlstellen [48]. Die erreichbaren Energien bei Anregung von Ladungsträgern aus dem Valenzband mit 532 nm und 752 nm sind durch Pfeile angedeutet.

sion bei 1,20 eV dementsprechend nicht sichtbar. In den Zustand C kann mit 752 nm direkt angeregt werden, da er 1,52 eV über der Valenzbandkante liegt. Ein möglicher Ursprung der Lumineszenz bei 1,12 eV ist z.B. der Übergang von Zustand C nach A. Dieser wurde auch von Prevot et al. im Absorptionsspektrum bei etwa 1 eV beobachtet (vgl. Abb. 3.5 (b), der Übergang ist mit A-C beschriftet) [46]. Die energetische Position der hier beobachteten Emission ist, im Gegensatz zu Prevots Absorptionsmessungen, zwar etwas verschoben, aber unterschiedliche Probenpräparationsmethoden können auch Einfluss auf die Defektstruktur von Cu_2O haben (vgl. hierzu Kapitel 3.1.3). Duvvury et al. konnte an seinen Proben auch eine Emissionsbande bei 1,13 eV beobachten [142]. Seine Cu_2O -Probe bestand aus einer oxidierten Kupferschicht. Er nutzte Laser mit Wellenlängen zwischen 532 nm und 642 nm zur Anregung.

Durch Anregung mit 752 nm konnte somit eine weitere Defektemissionsbande in den PL-Spektren von Cu_2O identifiziert werden. Diese Emission wird als

Übergang von tief in der Bandlücke sitzenden Zuständen zum Akzeptorniveau interpretiert.

4.4.3 Detaillierte Studie der exzitonischen PL und Vergleich mit Daten der Literatur

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, entsteht der exzitonische Peak bei 2 eV in Abb. 4.13 (a) großteils durch Rekombination der Ortho-Exzitonen der gelben Exzitonenserie unter Mitwirkung von Γ_{12} -Phononen. Da die Form des Peaks Informationen über Verspannungen und Unordnung im Kristall geben kann, wird der Peak durch das im Folgenden beschriebene Model angepasst. So lassen sich Aussagen z.B. über Linienbreiten und exakte Lage der exzitonischen Bandlücke treffen. Zudem sind Vergleiche mit Daten der Literatur von Volumenmaterial möglich.

Da die Übergangswahrscheinlichkeit des phononenunterstützten Rekombinationsprozesses für alle Exzitonenimpulse gleich wahrscheinlich ist, bestimmt die kinetische Energieverteilung der Exzitonen die Form jeder phononenunterstützten Emission. Im Gleichgewicht wird die kinetische Energieverteilung durch die Maxwell-Boltzmann Verteilung

$$n(E) = \sqrt{E - E_0} \times \exp \frac{-E}{k_B T} \quad (4.3)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B und der exzitonischen Bandlücke E_0 beschrieben. Die relative Intensität von Stokes- (I_S) zu anti-Stokes-Peak (I_{aS}) wird, wie bei dem Raman-Effekt (vgl. Kapitel 2.1), durch die Besetzung der Γ_{12} -Phononen

$$\frac{I_S}{I_{aS}} = \frac{1 + f}{f} \quad (4.4)$$

bestimmt. Im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T ist die Besetzung durch die Bose-Einstein-Besetzungszahl

$$f = \frac{1}{\exp \frac{E_{12}}{k_B T} - 1} \quad (4.5)$$

gegeben, mit der Γ_{12} -Phononenenergie E_{12} . Somit gilt

$$\frac{I_S}{I_{aS}} = \exp \frac{E_{12}}{k_B T}. \quad (4.6)$$

Mit den Zusammenhängen 4.3 und 4.6 kann nun die exzitonische Emission nachgebildet werden. Dazu werden an die exzitonische Emission aus Phononen-erzeugender und Phononen-vernichtender Rekombination zwei Maxwell-Boltzmann-Funktionen angepasst, welche beide Parameter, Linienform

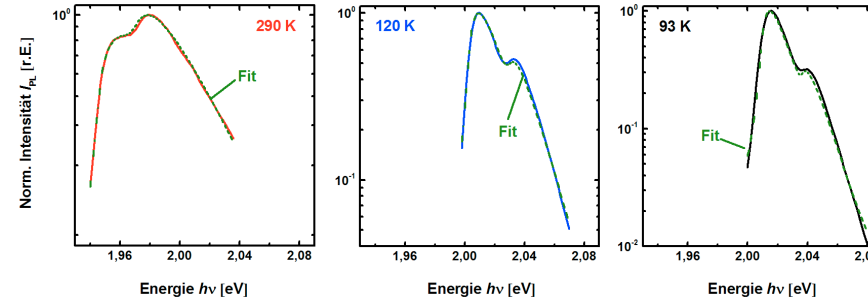


Abbildung 4.16: Exzitones PL-Spektrum einer Cu_2O -Probe bei 293 K, 120 K und 93 K. Es ist die Rekombination des Ortho-Exzitons zu sehen, welches an Γ_{12} -Phononen streut. Gestrichelt eingezeichnet ist der Fit zweier Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktionen nach Gleichung 4.7. Die Temperatur, berechnet durch die relative Intensität der beiden Fits, wird durch die Bose-Einstein-Besetzung der Phononen bestimmt und ist die gleiche wie die der Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktionen.

und Intensitätsverhältnis, berücksichtigen. Da mit zunehmender Temperatur die Lebensdauer der Exzitonen sinkt und sich somit das Emissionsprofil verbreitert, muss der Fit mit einer Verbreiterungsfunktion erweitert werden. Dazu wird die Anpassung mit einer Lorentzkurve $g(E, \gamma)$ mit Halbwertsbreite 2γ gefaltet:

$$I(E) = \int n(E') \times g(E - E', \gamma) dE' \quad (4.7)$$

In Abb. 4.16 wurde das PL-Spektrum bei drei Temperaturen mit der obigen Anpassung nachgebildet. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Modell zu erkennen. Die Anpassung wurde so gewählt, dass die Temperatur aus der Boltzmann-Verteilung der Exzitonen (Gleichung 4.3) der Temperatur der Bose-Einstein-Besetzung der Phononen (Gleichung 4.6) entspricht.

In Abb. 4.17 (a) ist die quadratische Abweichung der Fits von den Spektren gezeigt. Die geringe Abweichung spricht für die hohe Qualität der Anpassung. Auffällig ist jedoch, dass die Güte des Fits mit abnehmender Temperatur abnimmt. Die physikalischen Prozesse scheinen sich bei niedrigen Temperaturen nicht mehr vollständig durch die obigen Annahmen beschreiben zu lassen. Wird der Fit bei 93 K in Abb. 4.16 betrachtet, so ist zu erkennen, dass obwohl das Intensitätsverhältnis der beiden Peaks sehr gut mit den Messwerten übereinstimmt, die Steigungen der hochenergetischen Flanken deutlich voneinander abweichen. Die Temperatur der Bose-Einstein-Besetzung der Phononen scheint somit eine

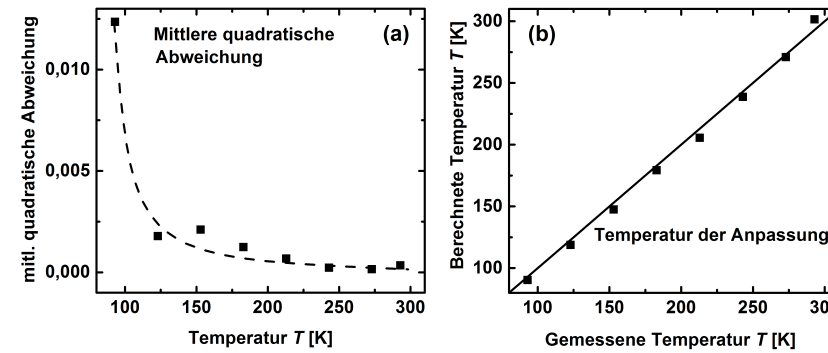


Abbildung 4.17: (a) Mittlere quadratische Abweichung des doppelten Maxwell-Boltzmann-Fits von den Messwerten. (b) Aus dem Fit ermittelte Temperatur aufgetragen gegen die am Kaltfinger gemessene Temperatur. Die Winkelhalbierende ist eingezeichnet.

andere als die der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Exzitonen zu sein. In der Literatur gibt es Berichte über eine nicht-Gleichgewichtslage im Kristall, wonach Exzitonen und optische Phononen mit unterschiedlichen Temperaturen verteilt sind [33]. Auch dieser Fall wurde berücksichtigt und ein Fit, bei dem die Temperatur der Maxwell-Boltzmann-Verteilung und der Bose-Einstein-Besetzungszahl unabhängig voneinander waren, an die Messwerte angepasst. Diese Art der Anpassung brachte jedoch keine bessere Übereinstimmung mit den Messwerten. Auch die über den Fit ermittelten Temperaturen in Abb. 4.17 (b) stimmen sehr gut mit den am Kaltfinger gemessenen Werten des Pt100-Thermoelements überein. Somit scheint der Energieeintrag durch den Laser ($20 \times 10^6 \text{ W/m}^2$) so gering zu sein, dass die Energie über Wärmeleitung abtransportiert werden kann und sich die bestrahlten Partikel nicht aufheizen.

Wie in Kapitel 4.2 gezeigt wurde, ist die Phononenenergie auch temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit kann ebenfalls aus den Maxwell-Boltzmann-Anpassungen extrahiert werden, denn der Abstand beider Peaks, welcher der doppelten Phononenenergie entspricht, ändert sich mit der Temperatur. In Abb. 4.18 ist diese Abhängigkeit gezeigt. Wie zu erwarten ist, nimmt die Phononenenergie mit zunehmender Temperatur ab. Bei niedrigen Temperaturen schwanken die Werte um etwa 13,4 meV. Bei 293 K ist die Energie bis 12,75 meV gesunken.

Mit Hilfe der Anpassung kann auch die exakte Größe der exzitonenischen Bandlücke ausgewertet werden. Diese liegt mittig zwischen den beiden gefitteten Peaks. In Abb. 4.19 (a) ist die Energie der Bandlücke in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Größe der exzitonenischen Bandlücke nimmt stetig mit steigender

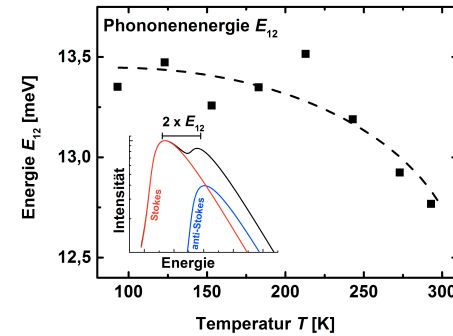


Abbildung 4.18: Temperaturabhängigkeit der Γ_{12} -Phononenenergie E_{12} ermittelt durch den halben Abstand der beiden Maxwell-Boltzmann-Anpassungen. In das Bild eingefügt ist eine Skizze zur Berechnung der Phononenenergie.

Temperatur von 2,022 eV (93 K) bis 1,956 eV (293 K) ab. Ebenfalls im Graphen sind Referenzdaten von Snoke et al. [143] gezeigt, welche an hochreinem, natürlich gewachsenen Cu_2O -Volumenmaterial ermittelt wurden. Die Daten von Snoke decken sich sehr gut mit den Messungen an den Partikeln. Somit scheinen auch die hier behandelten Cu_2O -Partikel sehr wenig Verspannungen und Defekte zu haben, welche zur Verschiebung der Bandlücke führen könnten.

In Abb. 4.19 (b) ist die Halbwertsbreite (HWB) der Lorentzkurve gezeigt, welche die Maxwell-Boltzmann-Fits verbreitert. Die Halbwertsbreite nimmt von 2,3 meV (93 K) bis 4,4 meV (293 K) zu. Dies liegt an der abnehmenden Lebensdauer der Exzitonen bei steigender Temperatur. Auch in diesem Graphen sind Referenzdaten von Snoke et al. abgebildet. Die Halbwertsbreite seiner Anpassung nimmt von 0,8 meV (108 K) bis 5,5 meV (295 K) zu. Der Unterschied zwischen den Daten von Snoke und den Messungen in dieser Arbeit könnte durch unterschiedliche Exzitonen-Lebensdauern erklärt werden. Gerade Defekte im Kristall können die Lebensdauer deutlich verringern.

Die Vergleiche der Größe der exzitonenischen Bandlücke mit Daten der Literatur zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und sprechen für qualitative Vergleichbarkeit mit der Referenz. Abweichungen von Literaturdaten werden jedoch für die Linienbreite gefunden. Diese könnten durch verkürzte Lebensdauer der freien Ladungsträger z.B. durch erhöhte Defektkonzentration in den Cu_2O -Partikeln erklärt werden. Trotz dieses Befundes kann im Zusammenhang mit der sehr geringen Defektlumineszenz (über eine Größenordnung weniger intensiv als exzitonenische Emission), welche in Kapitel 4.4.1 untersucht wurde (logarithmische Achsen berücksichtigen), davon ausgegangen werden, dass das Cu_2O als qualitativ hoch-

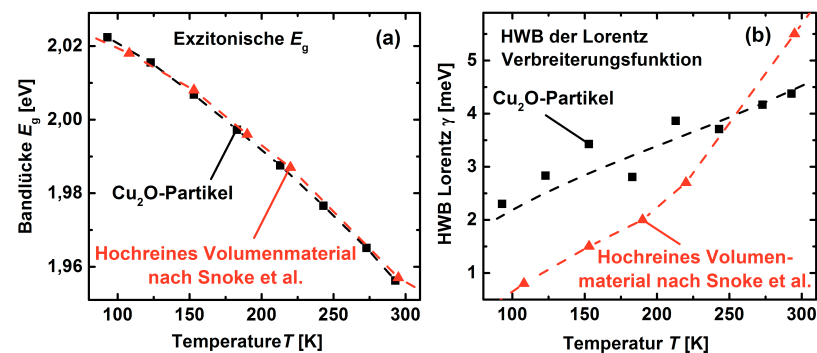


Abbildung 4.19: (a) Temperaturabhängigkeit der Energie der exzitonischen Bandlücke berechnet aus den Parametern des doppelten Maxwell-Boltzmann-Fits sowie Referenzdaten von Snoke et al. [143] von hochreinem, natürlich gewachsenen Cu_2O -Volumenmaterial. (b) Halbwertsbreite der spektralen Verbreiterungsfunktion, welche für die doppelte Maxwell-Boltzmann-Anpassung gewählt wurde, sowie Referenzdaten von Snoke et al..

wertiges Material vorliegt und die CuO -Nanopartikel somit als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Cu_2O geeignet sind.

4.4.4 Mikroverspannungen und lokale Defekte bei 100 K

Da in dieser Arbeit nur ein sehr kleiner Bereich der Proben für PL- und Raman-Messungen angeregt wird (etwa $1 \mu\text{m}^2$), werden in den Einzelspektren lokale Defekte oder Mikroverspannungen möglicherweise nicht detektiert, wenn diese zwar klein sind (z.B. einige μm), aber auf einer Skala von deutlich über $1 \mu\text{m}$ über der Probe variieren. In Kapitel 4.3.1 wurde bereits die Homogenität der elektronischen Eigenschaften global über der Probe bei Raumtemperatur untersucht. Zwar variiert die Intensität der exzitonischen Emission um einen Faktor vier, die HWB der Emission bleibt aber gleich. Mikroverspannungen und lokale Defekte können die exzitonische Emission verbreitern. Da bei den PL-Rastermessungen bei Raumtemperatur die Emission der Exzitonen etwa gleich breit ist (vgl. Abb. 4.9 (b)), überwiegt entweder die thermische Verbreiterung oder Verspannungen und Defekte variieren auf einer Skala deutlich unter $1 \mu\text{m}$. Bei tiefen Temperaturen wird die thermische Verbreiterung deutlich reduziert und der Einfluss durch Verspannungen und Defekte kann untersucht werden. Ob sich die exzitonische PL aber auch die Defektemission lokal verändern, wird überprüft, indem PL-Messungen, aufgenommen mit dem Standard $50\times$ Objektiv („kleinflächige“ An-

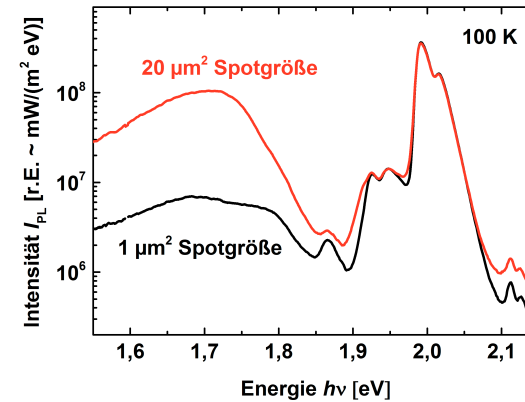


Abbildung 4.20: PL-Messung an einer Cu_2O -Probe bei 100 K mit einem Laserspotdurchmesser von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ (Anregungsleistung $40 \times 10^6\text{ W/m}^2$) und $20\text{ }\mu\text{m}$ (Anregungsleistung $2 \times 10^6\text{ W/m}^2$). Die Spektren sind auf das Maximum des exzitonen Peaks normiert.

regung), mit Messungen, durchgeführt mit einem $10\times$ Objektiv („großflächiger“ Anregung), bei 93 K verglichen werden. Die Anregungsfläche bei 10-facher Vergrößerung ist etwa 20 Mal so groß wie bei Verwendung eines Objektives mit 50-facher Vergrößerung. Fluktuieren die Defekte und Verspannungen lokal auf einer Skala $> 1\text{ }\mu\text{m}$ und führt dies zu unterschiedlicher PL, so müssten die Messungen voneinander abweichen. In Abb. 4.20 sind beide auf das Maximum normierte Messungen gezeigt, welche bei 100 K aufgenommen wurden. Bei 2 eV ist die exzitonen PL des Cu_2O zu erkennen. Die Spektren unterscheiden sich in diesem Bereich nur wenig. Bei der Messung mit „großflächiger“ Anregung verlaufen die Flanken des Peaks etwas flacher. Zudem ist eine sehr schwach ausgeprägte Schulter in der niederenergetischen Flanke des Peaks bei 1,91 eV zu erkennen, welche die exzitonen Emission verbreitert. Ein Defektpeak bei 1,86 eV ist bei den Messungen mit „kleinflächiger“ Anregung deutlich stärker ausgeprägt. Bei 1,7 eV ist in beiden Spektren eine breite Defektemission zu sehen, welche bei „großflächiger“ Anregung um eine Größenordnung intensiver ist. Zudem ist die Emission bei „kleinflächiger“ Anregung auch spektral verändert und scheint aus zwei breiten Banden mit Peakpositionen bei etwa 1,68 eV und 1,79 eV zu entstehen.

Um eine Verbreiterung durch lokale Effekte genauer zu untersuchen, wurden die zwei durch Γ_{12} -Phononen unterstützten exzitonen Rekombinationspeaks bei 1,99 eV und 2,02 eV, wie schon in Kapitel 4.4.3 beschrieben, durch eine doppelte Maxwell-Boltzmann-Anpassung gefaltet mit einer Lorentzverbreiterungsfunktion

nachgebildet und so die Halbwertsbreite γ bestimmt. Es ergibt sich für die Messung mit „kleinflächiger“ Anregung ein γ von 2,13 meV, wohingegen 2,31 meV für die Messung mit „großflächiger“ Anregung ermittelt wurde. Dieser Unterschied ist verglichen mit der Halbwertsbreite der exzitonischen Peaks, welche bei etwa 20 meV liegt, eher gering. Ein sehr wichtiger Unterschied zwischen beiden Messungen sind die Anregungsleistungsdichten des verwendeten 488 nm Argon-Ionen-Lasers. Die Leistung lag bei beiden Messungen bei 40 μ W. Durch die unterschiedlich großen Fokuspunkte unterscheiden sich die Anregungsleistungsdichten aber etwa um einen Faktor 20. Dies kann zum Einen Auswirkung auf die tatsächlich Temperatur der Partikel haben, zum Anderen verhalten sich Defektlumineszenz und exzitonische Emission in Abhängigkeit der Leistung sehr unterschiedlich (vgl. Abb. 4.11). Thermische Effekte können jedoch ausgeschlossen werden, da, analog zur Vorgehensweise in Kapitel 4.4.3, sowohl aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Exzitonenenergien als auch aus der Bose-Einstein-Besetzung der Phononen sehr ähnliche Temperaturen für die beiden Messungen ermittelt wurden. Die Auswirkungen der unterschiedlichen Anregungsleistungsdichten werden bei Auswertung des Intensitätsverhältnis von Defekt- zu Exzitonen-Emission sichtbar. Die Defektlumineszenz verhält sich mit der Anregungslaserleistung anders als die exzitonische Lumineszenz, wie z.B. in Abb. 4.11 bei Raumtemperatur gezeigt. Dort steigt die Defektlumineszenz wurzelförmig mit der Leistung, exzitonische Lumineszenz aber mit einer Potenz von 1,3. Bei tiefer Temperatur kann sich dieses Verhalten ändern. Zusätzlich wird hier auch die Lumineszenz der zweifach positiv geladenen Sauerstofffehlstelle (V_O^{2+}) betrachtet. Wird die Lumineszenz dieses Defektes und die exzitonische Lumineszenz in Abhängigkeit von der Anregungsleistung bei 100 K untersucht, so findet man, dass die Defektlumineszenz bei 20-facher Leistung um den Faktor 4-5 zunimmt, während die exzitonische Lumineszenz um den Faktor 30 steigt. Somit ergibt sich eine Änderung des Defekt- zu Exzitonen-Intensitätsverhältnis von etwa 6-7. Das Verhältnis von Defekt- zu Exzitonen-Lumineszenz bei der Messung mit „großflächiger“ Anregung ist bei ähnlicher Leistungsvariation ca. 15-Mal größer als das bei der Messung mit „kleinflächiger“ Anregung. Somit können die Intensitätsunterschiede beinahe zur Hälfte durch die veränderte Anregungsleistungsdichte erklärt werden. Es gibt jedoch auch deutliche Unterschiede zwischen den Spektren, die nicht durch die unterschiedliche Anregungsleistung erklärt werden können. Z.B. ist im Spektrum bei „großflächiger“ Anregung eine Schulter im Signal bei etwa 1,91 eV zu erkennen, welche bei der Messung bei „kleinflächiger“ Anregung nicht detektiert wird. Diese Schulter kann jedoch auch in einem anderen Spektrum bei Messung mit dem 50 $\times$ Objektiv (bei 93 K) beobachtet werden (vgl. Abb. 4.13 (b)). Dieses Signal wird interpretiert als phononenunterstützte Rekombination des Ortho-Exzitons mit longitudinal optischen Γ_{15} -Phononen, wohingegen die intensivere Bande bei 1,92 eV durch Rekombination des Ortho-Exzitons mit transversal akustischen Γ_{15} -Phononen stammt [137]. Aus dieser Erkenntnis wird gefolgert, dass es lokale Variationen bzgl. der elektronischen Eigenschaften über der Probe gibt. Unter der

Annahme, dass die Emission von verschiedenen Defektzuständen unterschiedliche Leistungsabhängigkeiten zeigt, kann der sich ändernde spektrale Verlauf der Defektemission für $E < 1,9 \text{ eV}$ erklärt werden. Um dies genauer zu evaluieren müssen weitere leistungsabhängige, sowie PL-Rastermessungen bei tiefen Temperaturen an der Probe durchgeführt werden.

Insgesamt kann zusammengefasst werden, dass Einflüsse durch lokale Defekte und Mikroverspannungen auf die exzitonische Rekombination im Rahmen der Auflösungsgrenze von etwa $1 \mu\text{m}^2$ zwar gering ausfallen, aber definitiv vorhanden sind. Die Variation der Defektlumineszenz hingegen ist bei 100 K deutlich größer. Eine leichte Verbreiterung der exzitonischen PL ist bei „großflächiger“ Anregung zu beobachten, dennoch kann der exzitonische Teil des PL-Spektrums bei den Messungen mit dem 50-fach vergrößernden Objektiv („kleinflächige“ Anregung) als repräsentativ für die globale PL angesehen werden.

4.4.5 Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität

Die PL-Intensität I_{PL} von lokalisierten Zuständen steigt üblicherweise mit abnehmender Temperatur, da angeregte Ladungsträger weniger thermalisieren. Bei sinkender Temperatur von Raumtemperatur bis 183 K kann der Anstieg der exzitonischen PL auch beobachtet werden (vgl. Abb. 4.13 (a)). Nimmt die Temperatur weiter ab, so sinkt jedoch die PL-Intensität. Dieses Verhalten der exzitonischen Emission von Cu_2O beobachteten auch andere Gruppen [144, 39]. Die Temperaturabhängigkeit der PL wurde an unterschiedlichen Stellen der Cu_2O -Probe untersucht. Die maximale exzitonische Emission findet man dabei immer zwischen einer Temperatur von 150 K und 180 K. Betrachtet man das Energieschema in Abb. 3.5 (b), so ist zu erkennen, dass ein weiterer Zustand existiert, in den das $n=1$ Exziton involviert ist: der Exziton-Defekt-Komplex β . Der Übergang vom exzitonischen Zustand $n=1$ in den exzitonischen Komplex könnte einen Konkurrenzprozess für die strahlende exzitonische Rekombination darstellen. Der Zustand β ist in die Übergänge $\beta \rightarrow \text{VB}$ ($E \approx 1,91 \text{ eV}$) und $\beta \rightarrow V_{\text{Cu}}$ ($E \approx 1,36 \text{ eV}$) involviert. Beide Übergänge können auch in der PL bei 1,89 eV und 1,35 eV beobachtet werden (vgl. Kapitel 4.4.1). Aus diesem Grund wird im Folgenden untersucht, wie sich die Intensität der Lumineszenz beider Übergänge mit der Temperatur verhält. In Abb. 4.21 sind die integrierten Intensitäten der drei strahlenden Übergänge gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Defektemission wurde durch fünf Gaußkurven nachgebildet und so die Emission des Übergangs $\beta \rightarrow V_{\text{Cu}}$ ($E \approx 1,35 \text{ eV}$) extrahiert und integriert (vgl. Abb. 4.14). Die Emission vom Übergang $\beta \rightarrow \text{VB}$ wurde nach einer Untergrundkorrektur integriert. Der phononenvernichtende, exzitonische Peak ($X_{\text{O}}\text{-}\Gamma_{12}$) ist über die volle Breite integriert worden und steigt von 1×10^9 bei Raumtemperatur ($3,41 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$) bis etwa 8×10^9 bei 183 K ($5,5 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$) an. Bis 93 K ($10,7 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$) fällt die Intensität wieder auf $2,3 \times 10^9$ ab. Der qualitative Verlauf der Intensität des β -VB-Übergangs ist der gleiche, nur die Intensität ist etwa drei Größenordnungen

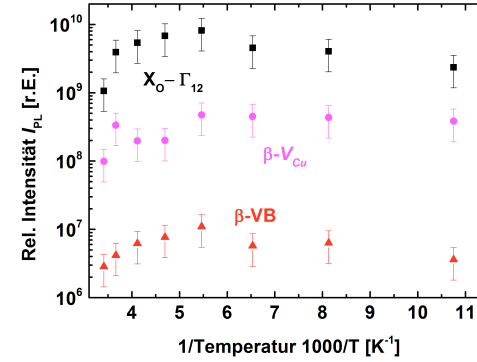


Abbildung 4.21: Temperaturabhängigkeit der integrierten PL von phononenvernichtender, exzitonischer Rekombination ($X_O-\Gamma_{12}$), der Emission vom Übergang zwischen exzitonischem Komplex und Valenzband β -VB sowie Emission vom Übergang zwischen exzitonischem Komplex und Kupferfehlstelle β -V_{Cu}.

geringer. Die Intensität des $\beta - V_{Cu}$ -Übergangs schwankt um einen Wert von 2×10^8 und ist damit etwa eine Größenordnung weniger intensiv als die exzitonische Emission. Betrachtet man die Gaußanpassung in Abb. 4.14, so ist zu erkennen, dass sich die Gaußkurven überlappen. Gerade bei PL-Spektren, welche bei hohen Temperaturen aufgenommen wurden, ist der überlappende Bereich sehr groß, was die Unsicherheit der Anpassung vergrößert. Diese Unsicherheit ist jedoch gegen den Fehler, welcher durch das schwankende PL-Signal von bis zu einem Faktor zwei in der Intensität bei den Messungen im Kryostaten bei unterschiedlichen Temperaturen auftritt (vgl. Kapitel 4.4), vernachlässigbar gering. Der Fehler wird demnach mit $\pm 50\%$ des Messwertes abgeschätzt.

Die Lumineszenz des Übergangs β -VB verhält sich qualitativ wie die strahlende Rekombination der phononenunterstützten exzitonischen PL und wird daher nicht für deren Intensitätseinbruch bei tiefen Temperaturen in Betracht gezogen. Auch die Lumineszenz des Übergangs β -V_{Cu} zeigt keinen Hinweis darauf, dass 1s-Exzitonen bei Temperaturen kleiner 183 K verstärkt in den Zustand β wechseln und von dort aus strahlend in den Zustand V_{Cu} rekombinieren. Ito et al. haben aber genau dieses Verhalten bei ihren Proben beobachten können [39]. In Abb. 4.22 ist die von ihnen detektierte integrierte exzitonische Emission $X_O-\Gamma_{12}$ und $X_P-\Gamma_{12}$ (a) sowie Defektemission β -V_{Cu} und V_O²⁺-VB (b) von einer durch Schmelzonenverfahren hergestellten Probe gezeigt. Die Intensität des Übergangs $X_O-\Gamma_{12}$ hat ein Maximum bei etwa 240 K, fällt bis 25 K um eine Größenordnung ab und steigt wieder sehr leicht an. Die Lumineszenz vom Übergang β -V_{Cu} hat zwei Maxima. Eins bei 20 K und eins bei 235 K. Interessanterweise verhält sich die

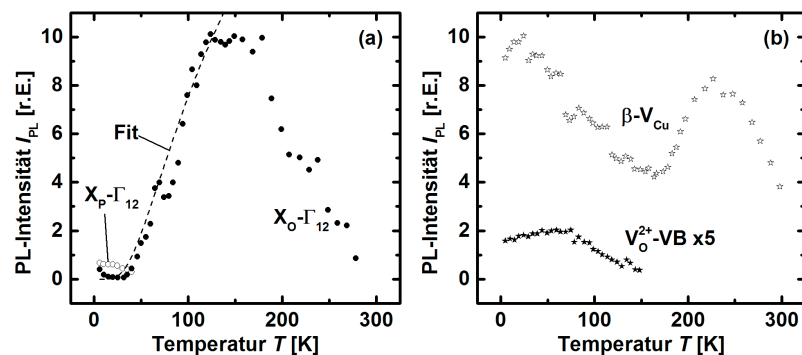


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit der integrierten PL von phononenunterstützter, exzitonischer Rekombination des Para- ($X_{\text{P}}-\Gamma_{12}$) und des Ortho-Exzitons ($X_{\text{O}}-\Gamma_{12}$) (a) und der Emission vom Übergang zwischen exzitonischem Komplex und Kupferfehlstelle $\beta\text{-V}_{\text{Cu}}$ sowie Emission vom Übergang zwischen zweifach geladener Sauerstofffehlstelle und Valenzband $\text{V}_{\text{O}}^{2+}\text{-VB}$ (b) nach Ito et al. [39]. Die gestrichelte Linie in (a) repräsentiert eine exponentielle Anpassung an die $X_{\text{O}}-\Gamma_{12}$ -Intensität (siehe Text).

Intensität dieses Übergangs komplementär zur exzitonischen Emission $X_{\text{O}}-\Gamma_{12}$. Die Intensität des Übergangs $\text{V}_{\text{O}}^{2+}\text{-VB}$ steigt von 150 K bis 65 K an und fällt zu tieferen Temperaturen wieder ab. Ito et al. zeigten mittels Anregungsspektroskopie, dass das Level V_{O}^{2+} wahrscheinlich nur sehr schwach mit dem Exzitonenniveau gekoppelt ist, da die Emission von diesem Niveau für Anregungsenergien $> E_{\text{g}}$ nicht intensiver wird und eine direkte Anregung in diesen Zustand auch mit Energien $< E_{\text{g}}$ möglich ist. Die Emission des Para-Exzitons $X_{\text{P}}-\Gamma_{12}$ nimmt von etwa 40 K zu tieferen Temperaturen leicht zu.

Ito et al. erklärten die Ergebnisse folgendermaßen: Die Zunahme der Intensität von $X_{\text{O}}-\Gamma_{12}$ zwischen 40 K bis 130 K können durch ein zwei-Energieniveau-Schema im thermischen Gleichgewicht erklärt werden, welches durch Para- und Ortho-Exzitonen gebildet wird. Die Para-Exzitonen liegen etwa 12 meV unterhalb der Energie der Ortho-Exzitonen. Für Temperaturen > 30 K kommt es zur Konversion von Para- in Ortho-Exzitonen und umgekehrt [145, 144, 39]. Da strahlende Rekombination der Para-Exzitonen Dipol- und Quadrupol-verboden ist, die der Ortho-Exzitonen aber nur Dipol-verboden ist, dient das Niveau der Para-Exzitonen gewissermaßen als Reservoir für Ortho-Exzitonen. Die Konzentration im Niveau der Ortho-Exzitonen nimmt dementsprechend proportional zu $\exp(-\Delta/(k_{\text{B}}T))$ mit $\Delta = 12$ meV dem Abstand der beiden Energieniveaus zu. Eine solche exponentielle Anpassung ist in Abb. 4.22 (a) als gestrichelte Linie

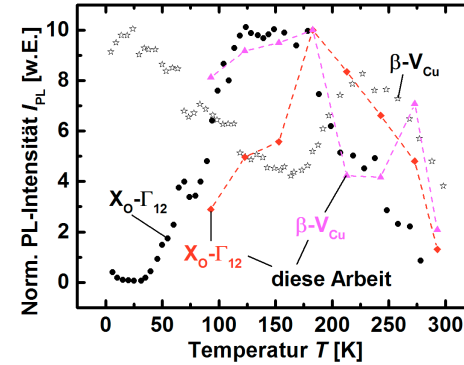


Abbildung 4.23: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Emission der Exzitonen ($X_O-\Gamma_{12}$) und des exzitonischen Komplex sowie Kupferfehlstelle $\beta-V_{Cu}$ der Cu_2O -Partikel mit Daten von Ito et al. [39]. Alle Daten sind auf das jeweilige Maximum normiert.

ingezeichnet. Bis 130 K ist eine gute Übereinstimmung der Intensitätszunahme von $X_O-\Gamma_{12}$ mit dem Fit zu erkennen.

Ito et al. konnten den weiteren Intensitätsverlauf vom $X_O-\Gamma_{12}$ teilweise durch ein Modell erklären, in dem freie Ortho-Exzitonen in einen gebundenen Zustand ($\beta-V_{Cu}$) übergehen können, nachdem sie eine Potentialbarriere von etwa 10 meV überwunden haben. Dies schaffen sie durch thermische Anregung ($T > 130$ K). Aus dem gebundenen Zustand können sie strahlend rekombinieren. Somit reflektiert die Lumineszenz $\beta-V_{Cu}$ die Relaxation der Ortho-Exzitonen in das Energieniveau β für eine Temperatur > 130 K.

In Abb. 4.23 werden zur besseren Übersicht noch einmal die normierten Intensitätsverläufe der Lumineszenz von $\beta-V_{Cu}$ und $X_P-\Gamma_{12}$ der Partikel mit den Daten von Ito et al. verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Probe von Ito et al. bezüglich der $\beta-V_{Cu}$ -Emission von den in dieser Arbeit untersuchten Cu_2O -Partikeln unterscheidet. Übereinstimmungen sind jedoch für die temperaturabhängigen Intensitätsverläufe der $X_P-\Gamma_{12}$ -Rekombination zu erkennen.

Die Lumineszenz der zweifach positiv geladenen Sauerstofffehlstelle V_O^{2+} -VB verhält sich im Gegensatz zu den oben beschriebenen Defektlumineszenzen aber komplementär zur exzitonischen Emission für $T < 180$ K. In Abb. 4.24 ist die integrierte PL der phononenvernichtenden, exzitonischen Rekombination ($X_O-\Gamma_{12}$), sowie die Emission V_O^{2+} -VB logarithmisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Die Emission V_O^{2+} -VB nimmt von Raumtemperatur ($3,2 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$) bis 93 K ($10,7 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$) um mehr als das 70-fache zu. In Abb. 4.24 wurde eine gestrichelte Linie eingezeichnet unter der Annahme, dass die exzitonische PL bei $5,5 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ (153 K) in Sättigung ist. Die Abweichungen der letzten drei Mess-

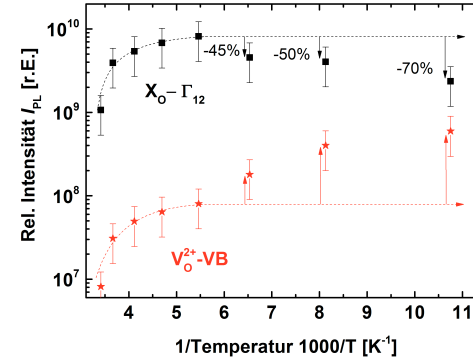


Abbildung 4.24: Temperaturabhängigkeit der integrierten exzitonischen PL ($\text{X}_\text{O}-\Gamma_{12}$) sowie der Defektemission der zweifach positiv geladenen Sauerstofffehlstelle ($\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-VB}$). Ausgehend davon, dass die maximale exzitonische PL bei $5,5 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ erreicht ist, wurden die Abweichungen der letzten drei Messwerte von diesem Wert als Prozentwerte angegeben. Gestrichelt eingezeichnet ist ebenfalls ein fiktiver Verlauf der Defektemission.

werte von dieser Linie sind mit Prozentzahlen beschriftet. Auch für die Defektemission wurde eine ähnliche fiktive Linie eingezeichnet. Hierdurch wird deutlich, dass die strahlenden Quantenausbeuten von $\text{X}_\text{O}-\Gamma_{12}$ und $\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-VB}$ miteinander gekoppelt sein könnten. Auch wenn der komplementäre Verlauf der beiden Emissionsintensitäten für $T < 153 \text{ K}$ deutlich zu erkennen ist, kann ein quantitativer Zusammenhang nicht gezeigt werden.

In der Literatur findet man jedoch Hinweise, dass das Energieniveau V_{Cu} (Niveau A im Schemabild 3.5) womöglich nicht so tief in der Bandlücke liegt wie angenommen (0,55 eV über dem Valenzband), sondern etwa 0,41 eV über dem Valenzband [146, 56]. Dies bedeutet, dass der an V_{Cu} gekoppelte exzitonische Komplex β auch um 0,14 eV im Energieschema sinkt und somit auf etwa der gleichen energetischen Höhe wie das Niveau V_O^{2+} (Niveau D im Schemabild 3.5) liegt. Unter dieser Annahme ist der Energieaustausch zwischen den Zuständen sehr wahrscheinlich und Rekombination von $\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-VB}$ könnte einen Konkurrenzprozess für exzitonische Rekombination darstellen [56].

Zwar unterstützen diese Befunde die These, dass die $\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-VB}$ -Emission die exzitonische Emission beeinflusst, bei den in dieser Arbeit behandelten Proben ist jedoch sowohl Lumineszenz von $\text{V}_\text{O}^{2+}\text{-VB}$ als auch vom Übergang $\beta\text{-VB}$ bei 1,89 eV und 1,72 eV detektiert worden (vgl. Abb. 4.13 (b) und 4.14). Dies sind Indizien für einen Abstand von 0,17 eV zwischen den Niveaus V_O^{2+} und β , was konsistent mit dem Energieschema von Zouaghi et al. aus Abb. 3.5 ist.

Interessanterweise stimmt die Energie bei der Temperatur ($k_B T$) maximaler exzitonicer Emission sehr gut mit der Phononenenergie des Γ_{12} -Phonons von 13,6 meV überein. Evtl. kommt es in diesem Temperaturbereich zu resonanter Kopplung des Phonons mit den Exzitonen. Da die stärkste exzitoniche Emission durch Wechselwirkung mit diesem Phonon entsteht (vgl. Kapitel 4.4.3), könnte dies auch eine Ursache für das Intensitätsmaximum darstellen.

Der temperaturabhängige Intensitätsverlauf der strahlenden Rekombination von $X_O\text{-}\Gamma_{12}$ kann somit nicht vollständig erklärt werden. Es gibt einige Übergänge, die mit dem $n=1$ Exziton in Verbindung stehen könnten. Unterschiedliche Theorien wurden hierfür diskutiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen eine deutliche Tendenz dafür, dass der Übergang $V_O^{2+}\text{-VB}$ an die Emission von $X_O\text{-}\Gamma_{12}$ gekoppelt ist, da sich die temperaturabhängigen Intensitätsverläufe beider Emissionen für $T < 153\text{ K}$ komplementär verhalten. Zu berücksichtigen ist, dass Partikel mit unterschiedlicher elektronischer Struktur evtl. lokal voneinander getrennt sind, was das Auffinden eines Zusammenhangs zwischen der Abnahme der exzitonischen Rekombination und dem Konkurrenzprozess über Defektzustände erschwert.

4.5 Temperaturabhängigkeit der PL von CuO

In diesem Kapitel wird die Temperaturabhängigkeit der PL von CuO-Nanopartikeln untersucht. Durch das Experiment soll insbesondere herausgestellt werden, welchen Einfluss Rückstände vom CuO auf das Lumineszenzspektrum von Cu_2O bei tiefen Temperaturen haben können. Vor der Messung wurde die Probe bei 700°C in Stickstoff getempert, da die CuO-Nanopartikel nach dieser Behandlung die besten elektronischen Eigenschaften erlangen, aber noch nicht in Cu_2O umgewandelt werden (vgl. Kapitel 4.1). In Abb. 4.25 (a) sind die PL-Spektren gezeigt, welche bei Probentemperaturen zwischen 250 K und 90 K aufgenommen wurden. Bei 250 K wird die PL von einem breiten Peak mit Maximum bei 1,30 eV dominiert. Dieser ist asymmetrisch mit einer flach verlaufenden niederenergetischen Flanke. Beim Abkühlen der Probe auf 90 K nimmt die Intensität des Signals um einen Faktor drei zu. Gleichzeitig verschiebt das Maximum zu 1,37 eV und in der niederenergetischen Flanke ist bei 0,92 eV eine Schulter im Signal zu erkennen. Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, entspricht der Peak bei 1,3 eV CuO-Bandkantenlumineszenz. Die Verschiebung des Peaks kann durch die Temperaturabhängigkeit der Größe der Bandlücke erklärt werden.

In einem Kristall werden die atomaren Abstände und Bindungswinkel in der Nähe von Defekten verändert. Dies kann zu Fluktuationen der elektronischen Struktur des Kristalls führen. Modellrechnungen weisen darauf hin, dass es einige Punktdefekte im CuO gibt. Diese sind Sauerstoff- (V_{O^ξ}) und Kupferleerstellen (V_{Cu^ξ}), Sauerstoff- (O_{i^ξ}) und Kupferzwischengitteratome (Cu_{i^ξ}) sowie Sauerstoff- (O_{Cu^ξ}) und Kupfersubstitutionsatome (Cu_{O^ξ}). ξ gibt hierbei die Ladung der Defekte an. Wu et al. haben die Bildungsenthalpien der unterschiedlichen Punktdefekte

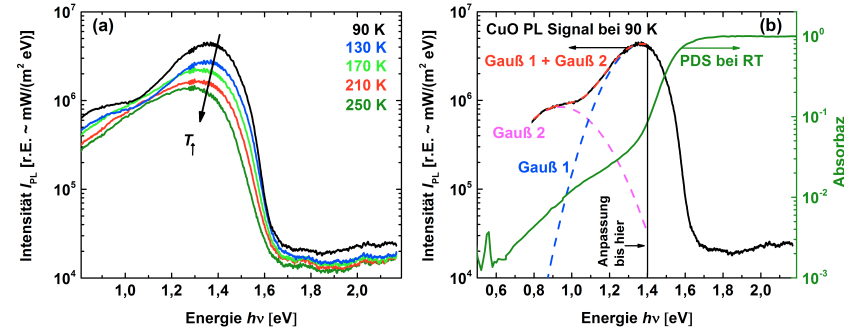


Abbildung 4.25: (a) Temperaturabhängige PL-Messungen an CuO-Nanopartikeln, welche bei 700°C in Stickstoffatmosphäre getempert wurden. Die Anregungsleistung beträgt $200 \times 10^6 \text{ W/m}^2$. (b) Zweifache Gauß-Anpassung an das PL-Spektrum der CuO-Nanopartikel bei 90 K (linke Achse) sowie die PDS-Daten (bei Raumtemperatur) einer bei 700°C in Stickstoff getemperten CuO-Probe (rechte Achse) (entnommen von [10]).

berechnet und gezeigt, dass die Stabilität der Defekte abhängig von der Fermi-Energie und Ladung ist [147]. Ist die Fermienergie nah am Valenzbandmaximum, sind die stabilsten Punktdefekte $\text{Cu}_{\text{O}^{2+}}$, Cu_{i^0} , V_{O^0} , O_{i^0} , $\text{O}_{\text{i}^{2-}}$ und $\text{V}_{\text{Cu}^{2-}}$. Liegt die Fermi-Energie nah am Leitungsbandminimum, so sind die stabilsten Defekte Cu_{O^0} , Cu_{i^0} , $\text{V}_{\text{O}^\epsilon}$, V_{O^0} , $\text{O}_{\text{i}^{2-}}$, $\text{V}_{\text{Cu}^{2-}}$ und $\text{V}_{\text{Cu}^{2-}}$. Die doppeltgeladene Kupferleerstelle ($\text{V}_{\text{Cu}^{2-}}$) hat immer die geringste Bildungsenthalpie und wird damit als dominierender Defekt interpretiert. Da dieser Defekt zweifach negativ geladen ist, sorgt er dafür, dass undotiertes CuO p-leitendes Verhalten zeigt. Nach Peng et al. und Wu et al. formen Kupferleerstellen ($\text{V}_{\text{Cu}^\epsilon}$) flache Defektzustände direkt über dem Valenzband und Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_{\text{O}^\epsilon}$) tiefe Defektzustände in der Mitte der Bandlücke [72, 147].

Im Hinblick auf die CuO-Modellrechnungen kann die Schulter in der niederenergetischen Flanke des PL-Spektrums bei 90 K durch die Rekombination von oder in tiefe Defektzustände erklärt werden, welche wiederum Sauerstoffleerstellen ($\text{V}_{\text{O}^\epsilon}$) und Zwischengitteratomen ($\text{O}_{\text{i}^\epsilon}$) zugeordnet werden. In Abb. 4.25 (b) ist eine Anpassung von zwei Gaußkurven an das PL-Spektrum bei 90 K für Energien $< 1,38 \text{ eV}$ gezeigt (linke Achse). Auch der PDS-Verlauf einer bei 700°C in Stickstoff getemperten CuO-Probe ist abgebildet (rechte Achse; entnommen von [10]). Es wird darauf hingewiesen, dass die PDS-Messung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Wie oben beschrieben, ist die Bandlückenenergie temperaturbedingt zu niedrigen Energien verschoben. Die PL kann mit der zweifachen Gauß-Anpassung sehr gut nachgebildet werden. Die hochenergetische Emissionsbande

wird als CuO-Bandkantenlumineszenz interpretiert. Die Position des Maximums der zweiten Gaußkurve bei 0,94 eV passt gut zur sub-Bandkantenabsorption der PDS-Messung, welche für Energien $< 1,3$ eV ein konvex-verlaufendes Absorptionssignal zeigt. Bei etwa 0,9 eV gibt es somit einige Zustände, die für die Emission in Betracht gezogen werden können (temperaturbedingte Verschiebungen von einigen meV werden für eine qualitative Auswertung nicht beachtet). Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Lumineszenzbande um Emission von tief in der Bandlücke sitzenden Zuständen. Betrachtet man die PDS-Spektren der in Sauerstoffatmosphäre getemperten Proben aus Kapitel 4.1 Abb. 4.3 (b), so ist zu erkennen, dass die Absorption nach dem 700°C Temperschnitt für Energien $< 1,3$ eV keinen konvexen Signalverlauf zeigt, sondern linear zu kleinen Energien abnimmt. Es wird Angenommen, dass beim Tempern in Luft weniger Sauerstofffehlstellen gebildet werden als beim Tempern in Stickstoff. Dieser Befund unterstützt die Vermutung, dass es sich bei der hier beobachteten Defektlumineszenz um Emission von Sauerstofffehlstellen handelt, da diese bei einer Temperaturbehandlung in Stickstoffatmosphäre bevorzugt auftreten werden. Vergleicht man nun das PL-Signal von CuO und Cu₂O bei 90 K Probertemperatur in Abb. 4.26, so ist gerade im Energiebereich zwischen 1,28 eV und 1,42 eV ein ähnlicher Signalverlauf zu erkennen. Unter Berücksichtigung, dass keine CuO-Raman-Moden im Raman-Signal der Cu₂O-Probe detektiert werden, können nur wenige Prozent des Materials der Cu₂O-Probe in der CuO-Phase vorliegen. Aus diesem Grund kann die Emission unterhalb von 1,6 eV nicht stark durch Rückstände von CuO beeinflusst werden.

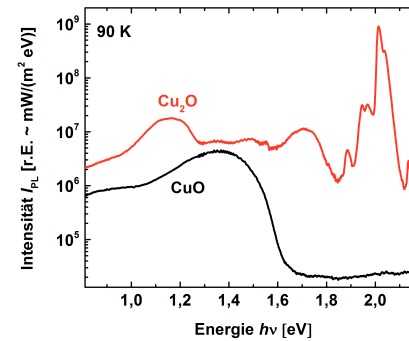


Abbildung 4.26: PL-Messung an CuO-Nanopartikeln, welche bei 700°C in Stickstoffatmosphäre getempert wurden sowie PL-Messung an CuO-Nanopartikeln, welche bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre getempert und in Cu₂O umgewandelt wurden. Beide Messungen wurden bei 90 K Probertemperatur mit einer Anregungsleistung von 200×10^6 W/m² durchgeführt.

4.6 Kupferoxid Zusammenfassung und Diskussion

In dem ersten Teil dieses Kapitels wurden die bereits abgeschlossenen Arbeiten bzgl. der Ergebnisse der Kupferoxid-Partikel zusammengefasst. Die Kernaussage ist, dass richtiges Tempern sowohl der CuO als auch der Cu₂O-Partikel zu starker Reduzierung der Defektkonzentration führt, was sich in intensiver Bandkantenlumineszenz bei Raumtemperatur und geringer sub-Bandkantenabsorption widerspiegelt.

Die Laserbearbeitung der CuO-Nanopartikel in Luft führte zu einer Reduzierung der Halbwertsbreite der Raman-Peaks, was als Verbesserung der Mikrostruktur der Nanopartikel interpretiert wird. Zusätzlich wurde die Defektkonzentration der Partikel reduziert, da die Intensität der Bandkantenlumineszenz zugenommen hat. **Laserbearbeitung der CuO-Nanopartikel in Stickstoffatmosphäre** führte zu einer Phasenumwandlung von CuO nach Cu₂O. Die Umwandlung wurde durch das Detektieren von Cu₂O-Raman-Moden sowie exzitoner Emission vom Cu₂O bestätigt. Intensive Defektlumineszenz bei 1,25 eV und 1,6 eV zeigte jedoch, dass die Defektkonzentration, gerade von Sauerstoff- und Kupferfehlstellen, im Vergleich mit der Defektkonzentration einer bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre im Ofen umgewandelten Cu₂O-Probe stark erhöht wurde. Die Ursache hierfür kann einerseits durch eine sehr inhomogenen Temperaturverteilung im Laserfokus erklärt werden. Während einzelne, heiße CuO-Nanopartikel in Cu₂O mit starker exzitoner Emission umgewandelt werden, kann an kühleren Stellen nur Cu₂O mit hoher Defektkonzentration gebildet werden. Andererseits wird angenommen, dass die Zeit beim Abkühlen des durch den Laser aufgeheizten Materials nicht genügt, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen und demnach vermehrt Defekte generiert werden.

Die Temperaturbestimmung im Laserfokus mittels Stokes- zu anti-Stokes-Verhältnis der Raman-Moden, sowie durch die Stokes-Verschiebung, ergab unterschiedliche Temperaturen. Als Hauptursache wurde die sehr inhomogene Temperaturverteilung im Laserfokus identifiziert. Im Vergleich mit den Ergebnissen der im Ofen getemperten Proben sind die ermittelten Temperaturen bei der in Luft behandelten Probe sinnvoll. Demnach wird eine maximale Temperatur von etwa 900 K während der Laserbearbeitung erreicht. Bei der in Stickstoffatmosphäre behandelten Serie konnte die Temperatur der Cu₂O-Partikel im Laserfokus nicht berechnet werden. Grund hierfür ist, dass die exzitoner PL des Cu₂O ein zu starkes Untergrundsignal generiert. Die maximale Temperatur der CuO-Partikel beträgt etwa 630 K und gibt die untere Grenze der Temperatur vor der Umwandlung zu Cu₂O an.

Durch Homogenitätsuntersuchungen an einer bei 1000°C im Ofen getemperten Cu₂O-Probe bzgl. der strukturellen und elektronischen Eigenschaften mittels Raman- und PL-Rastermessungen konnte gezeigt werden, dass die strukturellen Eigenschaften bei Raumtemperatur deutlich geringere Variationen zeigen als die elektronischen Eigenschaften. Gerade im Bereich der PL-

Defektemission für $E < 1,8 \text{ eV}$ sind deutliche Variationen von unterschiedlichen Defektbanden, bzgl. deren Intensität, zu beobachten. Ein Zusammenhang zwischen der Intensität der Defektlumineszenz für $E < 1,8 \text{ eV}$ und der Intensität der exzitonischen Emission bei 2 eV konnte nicht hergestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Rekombinationskanäle von Defekten und Exzitonen bei Raumtemperatur unabhängig voneinander sind.

Durch PL-Messungen bei unterschiedlichen Laserleistungen an einer Cu_2O -Probe wurde gezeigt, dass die PL-Intensität der Exzitonen mit einer Potenz von 1,3 mit der Laserleistung steigt. Daraus lässt sich ein Idealitätsfaktor des Gesamtsystems bei Raumtemperatur von $\eta_{tot} = 1,3$ berechnen. Die Intensität der Emission für $E < 1,8 \text{ eV}$ steigt mit einer Potenz von 0,5 mit der Anregungslaserleistung und manifestiert damit die Interpretation, dass es sich um Defektlumineszenz handelt.

Das PL-Signal von Cu_2O bei 93 K zeigt einen ganzen Zoo von Emissionsbanden, welche unterschiedlichen Rekombinationszentren zugeordnet werden konnten. Da im Cu_2O das höchstes Valenzband und niedrigstes Leitungsband gleiche positive Symmetrie haben, sind direkte optische Übergänge Paritäts-verboten. Die primäre Bandkantenlumineszenz stammt daher von phononenunterstützter Rekombination des Ortho-Exzitons (X_O), welches bevorzugt an Γ_{12} -Phononen streut. Dabei können Phononen erzeugt oder vernichtet werden ($X_O \pm \Gamma_{12}$), was in zwei Emissionsbanden resultiert. Diese konnten bei einer Probentemperatur von 93 K mit Peakpositionen bei 2,016 eV und 2,041 eV aufgelöst werden. Auch der zweite und dritte angeregte Zustand der gelben Exzitonenserie (2p bzw. 3p) wurden detektiert. Zusätzlich konnten weitere Emissionsbande der Rekombination des Ortho-Exzitons mit Γ_{25} - und Γ_{15} -Phononen zugeordnet werden. Des Weiteren wurde ein schwacher Peak bei 1,887 eV als ein intrinsischer, exzitonischen Komplex identifiziert, bei dem das 1s-Exziton mit dem Defektzustand V_{Cu} kombiniert ist.

Auch die Defektstruktur von Cu_2O konnte durch PL-Messungen bei niedrigen Probentemperaturen analysiert werden. Zur Bestimmung der Position unterschiedlicher Emissionsbanden wurde die Defektemission für $E < 1,8 \text{ eV}$ durch fünf Gaußkurven nachgebildet. Die Emissionsbanden bei 1,35 eV, 1,49 eV und 1,71 eV wurden, in Bezug zu Daten der Literatur, der Emission von Kupfer- (V_{Cu}) sowie einfach (V_O) und zweifach (V_O^{2+}) positiv geladenen Sauerstofffehlstellen zugeordnet. Eine Bande bei 1,17 eV, welche gut durch die Überlagerung von zwei Gauß-Funktionen nachgebildet werden kann, wird als Übergang vom Donator- zum Akzeptorniveau interpretiert. Durch gezielte Anregung in die Defektzustände mit einem 752 nm Laser wurde eine weitere Emissionsbande bei 1,12 eV (98 K) identifiziert und als Übergang von tief in der Bandlücke sitzenden Zuständen zum Akzeptorniveau interpretiert.

Durch eine detaillierte Studie der exzitonischen Emission von Cu_2O zwischen 90 K und 290 K Probentemperatur konnten die Größe der exzitonischen Bandlücke und Halbwertsbreite (HWB) der exzitonischen Emission,

welche besonders durch Verspannungen des Kristallgitters und Defektkonzentration beeinflusst werden, mit Daten der Literatur von hochreinen Cu_2O -Volumenmaterial verglichen werden. Die exzitonische Emission wurde dafür durch zwei Maxwell-Boltzmann-Verteilungsfunktionen modelliert, welche mit einer Lorentz-Funktion gefaltet wurden. Die relative Intensität der beiden Maxwell-Boltzmann-Funktionen wurde dabei durch die Besetzung der Γ_{12} -Phononen bestimmt. Die sehr geringe quadratische Abweichung zwischen den Messdaten und der Anpassung zeigt, dass die physikalischen Ursachen gut beschrieben wurden. Bei niedrigen Temperaturen nimmt die Fitqualität jedoch ab und das obige Modell beschreibt die physikalischen Effekte nicht mehr vollständig. Die über die Anpassung erhaltenen Temperaturen stimmen im Bereich von 90 K bis 290 K gut mit der am Kaltfinger gemessenen Temperatur überein. Ein Wärmeeintrag in das Material durch den Laser wurde daher ausgeschlossen. Die exzitonische Bandlücke verschiebt von 2,022 eV (93 K) nach 1,956 eV (293 K) und verhält sich damit genau wie exzitonische Bandlücke von hochreinem Volumenmaterial. Bzgl. dieser Größe ist also kein Anzeichen für erhöhte Defektkonzentration oder Gitterverspannungen zu erkennen. Die HWB der Lorentz-Verbreiterungsfunktion nimmt von 2,3 meV (93 K) bis 4,4 meV (293 K) zu und liegt damit für Temperaturen > 240 K unter den entsprechenden Literaturwerten, wohingegen sie für $T < 240$ K größer ist. Da die HWB maßgeblich durch die Exzitonenlebensdauer bestimmt wird und diese z.B. von der Defektkonzentration abhängt, wird angenommen, dass in dem vorliegenden Material eine höhere Defektkonzentration herrscht als im hochreinen Volumenmaterial.

Um zu prüfen, ob es **Einflüsse durch Mikroverspannungen und lokale Defekte auf die exzitonische Emission** gibt, wurden PL-Messungen bei 100 K Probertemperatur mit einem 50-fach vergrößernden Objektiv und mit einem 10-fach vergrößernden Objektiv durchgeführt und verglichen. Die Spotgröße bei 50 $\times$ Vergrößerung beträgt etwa $1\text{ }\mu\text{m}^2$. Bei 10 $\times$ Vergrößerung ist sie 20 Mal größer. Auf diese Art wurde untersucht, ob Mikroverspannungen und lokale Defekte auf einer Skala $> 1\text{ }\mu\text{m}^2$ variieren. Die HWB der exzitonischen Emission ist bei der „großflächigen“ Anregung etwas größer. Es wurden auch Emissionsbanden in Form von schwach ausgeprägten Schultern detektiert und als Rekombination des Ortho-Exzitons mit longitudinal optischen Γ_{15} -Phononen interpretiert, welche bei der „kleinflächigen“ Anregung nicht beobachtet werden konnten. Insofern wurde gezeigt, dass es lokal ($> 1\text{ }\mu\text{m}$) zu Veränderungen der exzitonischen Emission kommt.

Auch die Defektlumineszenz zwischen 1,5 eV und 1,9 eV zeigt große Unterschiede, sowohl in der Intensität, als auch in dem spektralen Verlauf zwischen „groß-“ und „kleinflächiger“ Anregung. Es wurde jedoch evaluiert, dass ein Großteil der Unterschiede durch verschiedene Anregungsleistungsdichten hervorgerufen wird ($40 \times 10^6\text{ W/m}^2$ beim 50 $\times$ Objektiv und $2 \times 10^6\text{ W/m}^2$ beim 10 $\times$ Objektiv).

Durch Auswertung der **Temperaturabhängigkeit der PL-Intensität von Cu_2O** wurde gezeigt, dass die PL-Intensität der exzitonischen Emission von

Raumtemperatur bis etwa 150 K steigt, für kleinere Temperaturen jedoch wieder sinkt. Unterschiedliche Theorien für diesen Effekt wurden diskutiert, konnten jedoch nicht belegt werden. Aus dem Cu_2O -Energieschema (vgl. Abb. 3.5) ist bekannt, dass ein weiterer Zustand existiert, in den das $n=1$ Exziton involviert ist, der Exziton-Defekt-Komplex β . Ob strahlende Rekombination von diesem Zustand die exzitonische Emission reduziert, wurde überprüft, indem auch die Temperaturabhängigkeit der Emission der Übergänge $\beta \rightarrow \text{VB}$ ($E \approx 1,91 \text{ eV}$) und $\beta \rightarrow V_{\text{Cu}}$ ($E \approx 1,36 \text{ eV}$) untersucht und mit der exzitonischen Emission verglichen wurde. Beide Übergänge wurden im PL-Spektrum bei 1,89 eV und 1,35 eV beobachtet (vgl. Kapitel 4.4.1). Die Lumineszenz des Übergangs $\beta\text{-VB}$ zeigt qualitativ die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Emission der Exzitonen, ist jedoch drei Größenordnungen weniger intensiv. Auch ein Zusammenhang zwischen der Lumineszenz vom Übergang $\beta\text{-}V_{\text{Cu}}$ und der Emission $\text{X}_{\text{O}}\text{-}\Gamma_{12}$ konnte nicht hergestellt werden. Somit wurden weder der Übergang $\beta\text{-VB}$ noch der Übergang $\beta\text{-}V_{\text{Cu}}$ für die Intensitätsabnahme der exzitonischen Emission bei tiefen Temperaturen verantwortlich gemacht. Es wurde jedoch gezeigt, dass die Emission vom Übergang $\text{V}_{\text{O}}^{2+}\text{-VB}$ unterhalb einer Temperatur von 150 K stark zunimmt. Daher wurde diskutiert, inwiefern es für angeregte Ladungsträger im exzitonischen Zustand möglich ist, in das Defektniveau V_{O}^{2+} überzugehen. Mit Verweis zur Literatur wurde erklärt, dass der Zustand des exzitonischen Komplex β energetisch verschoben sein kann, sodass ein Energieaustausch mit dem Zustand V_{O}^{2+} wahrscheinlich ist. Durch die entsprechenden Emissionsbanden im PL-Spektrum der Cu_2O -Partikel konnte jedoch gezeigt werden, dass die beiden Zustände um etwa 170 meV zueinander verschoben sind und damit ein Energieaustausch zwischen ihnen sehr unwahrscheinlich ist. Auch wenn kein qualitativer Zusammenhang zwischen der Defektlumineszenz sowie der exzitonischen Rekombination hergestellt werden konnte, gibt es deutliche Indizien dafür, dass der Übergang $\text{V}_{\text{O}}^{2+}\text{-VB}$ an die Emission $\text{X}_{\text{O}}\text{-}\Gamma_{12}$ gekoppelt ist.

PL-Messungen bei niedrigen Probentemperaturen an den CuO -Nanopartikeln wurden durchgeführt, um die Defektstruktur des Materials zu charakterisieren und um insbesondere zu evaluieren, ob Rückstände dieses Materials in den Cu_2O -Proben Einfluss auf das PL-Spektrum haben. Bei Raumtemperatur wurde eine breite Emissionsbande mit Maximum bei 1,3 eV detektiert, welche als Bandkantenlumineszenz interpretiert wird. Mit abnehmender Temperatur verschiebt das Emissionsmaximum aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zu 1,37 eV und es ist eine zweite Emissionsbande bei niedrigen Energien zu erkennen. Durch die Anpassung von zwei Gaußkurven konnte das Maximum der zweiten Emissionsbande bei 0,94 eV bestimmt werden. In Bezug zur Literatur wird angenommen, dass diese Bande durch Sauerstofffehlstellen hervorgerufen wird.

Der Vergleich von PL-Spektren einer CuO -Probe mit einer Cu_2O -Probe bei 90 K Probentemperatur stellte heraus, dass die CuO -Bandkantenlumineszenz zwar im gleichen Energiebereich wie die Cu_2O -Defektlumineszenz auftritt, jedoch weniger

intensiv ist. Da durch Raman-Messungen an den Cu_2O -Proben keine Rückstände vom CuO nachgewiesen wurden, kann der CuO -Anteil in den Cu_2O -Proben nur wenige Prozent betragen. Die CuO -Bandkantenlumineszenz ist dementsprechend auch deutlich reduziert. Daher konnte gezeigt werden, dass in den PL-Spektren der Cu_2O -Probe keine CuO -Bandkantenlumineszenz durch evtl. vorhandene CuO -Rückstände detektiert wird.

Zum Ende dieser Arbeit wurde **die Morphologie einer Cu_2O -Probe** in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Bei der Probe handelt es sich wieder um CuO -Nanopartikel, welche auf einem Quarzsubstrat deponiert und durch eine Temperaturbehandlung bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre in Cu_2O umgewandelt wurden. Durch Raman-, PL- und PDS-Messungen konnte gezeigt werden, dass sich qualitativ hochwertiges Cu_2O gebildet hat. Auf diese Probe wurde eine 1-2 nm dicke Platinschicht gesputtert, damit die Probe leitfähig wird und somit im REM charakterisiert werden konnte. In Abb. 4.27 ist das REM-Bild der Probe gezeigt. Durch die Temperaturbehandlung haben sich einige Mikrometer große Cu_2O -Aggregate gebildet. Zusätzlich ist das Substrat rissig geworden. Die Temperaturbehandlung bei 1000°C führt also dazu, dass die Partikel versintern. Bei welcher Temperatur der Sinterprozess einsetzt, ob das Sintern durch größeren Abstand zwischen den Partikeln vermieden werden kann und ob die elektronischen Eigenschaften durch die Versinterung beeinflusst werden, muss in nachfolgenden Arbeiten z.B. mit Kathodolumineszenz untersucht werden.

Abbildung 4.27: REM-Bild einer Cu_2O -Probe, welche bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre getempert wurde. Die ehemals CuO -Nanopartikel sind versintert und es haben sich einige Mikrometer große Cu_2O -Aggregate gebildet.

5 Charakterisierung und Modifizierung von Kupfersulfid-Nanopartikeln

5.1 Kupfersulfid-Nanopartikel der Ruhr-Universität Bochum

Am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II von Prof. Dr. R. A. Fischer der Ruhr-Universität Bochum wurden Kupfersulfid-Nanopartikel mittels Mikrowellenreaktor in ionischer Flüssigkeit hergestellt. Die nominelle Größe der Partikel beträgt etwa 70 nm und sie sollen in der α -Chalkosin-Phase vorliegen. Um die Partikel von der ionischen Flüssigkeit zu trennen, wird die Lösung zentrifugiert, dekantiert und mit Toluol aufgefüllt. Dieser Prozess wird mehrmals wiederholt, bis die Partikel zum Großteil von der ionischen Flüssigkeit gereinigt sind. Da die ionische Flüssigkeit die Partikel auch stabilisiert, kann es durch den Reinigungsprozess zur Agglomeration kommen.

5.1.1 Charakterisierung der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel mit TEM und XRD

Abb. 5.1 zeigt TEM-Hellfeldbilder der Kupfersulfid-Nanopartikel¹. Im Hellfeldbild (a) ist zu erkennen, dass die Nanopartikel agglomeriert sind. Dies könnte am fehlenden Stabilisator liegen, welcher in Form der ionischen Flüssigkeit abzentrifugiert wurde. Die Größe der Nanopartikel variiert laut TEM zwischen 20 nm und einigen Hundert nm. Der mittlere Durchmesser beträgt etwa 70 nm. Abb. 5.1 (b) zeigt ein hochaufgelöstes Hellfeldbild in dem zu erkennen ist, dass die Partikel aus einem monokristallinen Kern mit einer etwa 2 nm dicken amorphen Hülle bestehen. Bei dieser Hülle könnte es sich um Reste des organischen Stabilisators handeln. Abb. 5.1 (c) zeigt das zu Abb. 5.1 (a) korrespondierende Dunkelfeldbild. Die Nanopartikel zeigen unterschiedliche kristallografische Orientierungen. Ein charakteristischer Bereich ist in beiden Bildern mit einem roten Kreis markiert. Die Nanopartikel in diesem Bereich

¹Die TEM-Messungen und Auswertungen wurden von Robert Imlau, Forschungszentrum Jülich GmbH, PGI-5 durchgeführt

Abbildung 5.1: (a) TEM-Hellfeldbild von Kupfersulfid-Nanopartikeln zeigt, dass die Partikel einen mittleren Durchmesser von 70 nm haben und agglomeriert sind. (b) Hochauflösendes TEM-Hellfeldbild von Kupfersulfid-Nanopartikeln. Die Partikel haben einen monokristallinen Kern und eine 2 nm dicke amorphe Hülle. (c) Das TEM-Dunkelfeldbild zeigt, dass benachbarte Partikel unterschiedliche kristallografische Orientierungen haben. Die Bilder (a) und (c) sind an der gleichen Position aufgenommen. Ein charakteristischer Bereich wurde mit einem roten Kreis markiert in dem zu erkennen ist, dass die Partikel planare Grenzen haben und somit versintert sein können. (d) Aus einem TEM-Beugungsbild erhaltenes Diffraktogramm der Kupfersulfid-Nanopartikel. Eine α -Chalkosin-Referenz ist eingezeichnet [93].

weisen planare Grenzschichten auf. Dies weist auf teilweises Versintern der Partikel hin. In Abb. 5.1 (d) ist ein Diffraktogramm abgebildet, welches durch Integration über den Azimutwinkel eines TEM-Beugungsbilds der Nanopartikel entstand. Eine α -Chalkosin-Referenz ist hinterlegt [93]. Zwar gibt es einige Übereinstimmungen zwischen den Messwerten und der Referenz, aber bedingt durch das komplexe Diffraktogramm und die stark verbreiterten Peaks durch das TEM ist eine eindeutige Phasenidentifikation nicht möglich.

Da, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, zahlreiche (teilweise sehr ähnliche) Kupfersulfid-Phasen existieren, wurden XRD-Messungen an den Nanopartikeln durchgeführt. Mit XRD kann eine deutlich größere Menge an Nanopartikeln untersucht werden als bei TEM-Messungen, sodass die Messung mit einem Pulverspektrum verglichen werden kann. Dabei liegt die Annahme zugrunde, dass die Anzahl der Kristallite auf der Probe sehr hoch und deren Orientierung gleich verteilt ist. Durch die bessere Statistik kann die dominante Phase der Nanopartikel bestimmt werden. In Abb. 5.2 (a) ist das aufgenommene Diffraktogramm abgebildet. Ebenfalls wurde eine α -Chalkosin-Referenz angepasst [93]. Die sogenannte Rietveld-Analyse wurde mit dem Programm TOPAS v4 von Bruker durchgeführt [148]. Evtl. vorhandene Verspannungen können zu Peakverschiebungen führen. Diese wurden bis zu 1% toleriert. Sowohl Mikroverspannungen, welche ein Maß für die Variation der Abweichung vom mittleren Netzebenenabstand sind, als auch die Kristallitgröße haben Einfluss auf die Peakbreite. Als zusätzlicher Freiheitsgrad wurden diese jedoch nicht in die Anpassung aufgenommen. In Abb. 5.2 sind jeweils die XRD-Messung, die Anpassung der Referenzphase an die Messung und ein Differenzdiffraktogramm von Messung und Referenz gezeigt. Wie unschwer zu erkennen ist, passt die α -Chalkosin-Referenz nicht gut zu dem gemessenen Diffraktogramm. Zwar lassen sich einige Reflexe der α -Phase zuordnen, doch scheint ein erheblicher Anteil des Nanopartikelpulvers in einer anderen Phase vorzuliegen.

Wie in Kapitel 3.3.2 erklärt wurde, tendiert Chalkosin dazu Kupferfehlstellen zu bilden und damit in das thermodynamisch stabilere Djurleit überzugehen [103, 104]. Für Nanopartikel könnte dieser Prozess sogar beschleunigt werden [99]. Aus diesem Grund wurde in Abb. 5.2 (b) die Djurleit-Phase an das Diffraktogramm angepasst [93]. Die Djurleit-Referenzdaten passen etwas besser an die Messung als α -Chalkosin-Referenz, dennoch können viele Reflexe nicht zugeordnet werden. Auch eine Mischung aus α -Chalkosin und Djurleit bringt keine Übereinstimmung mit der Messung, da z.B. die Reflexe bei 30° und $32,4^\circ$ in beiden Phasen nicht auftreten. Um zu untersuchen, welche weiteren Phasen in dem Material vorhanden sind, wurde mit dem Programm *HighScore Plus* von *PANalytical* nach weiteren Reflexübereinstimmungen gesucht. Zur Vereinfachung wurden die Elemente angegeben, welche in dem Material vorliegen sollen, also Kupfer und Schwefel. Als Resultat erhält man eine Mischung aus drei Materialien Namens Djurleit (50%) [93], tetragonales Chalkosin (10%) [149] und *high* Digenit (40%) [150]. Die Anpassung an das Diffraktogramm

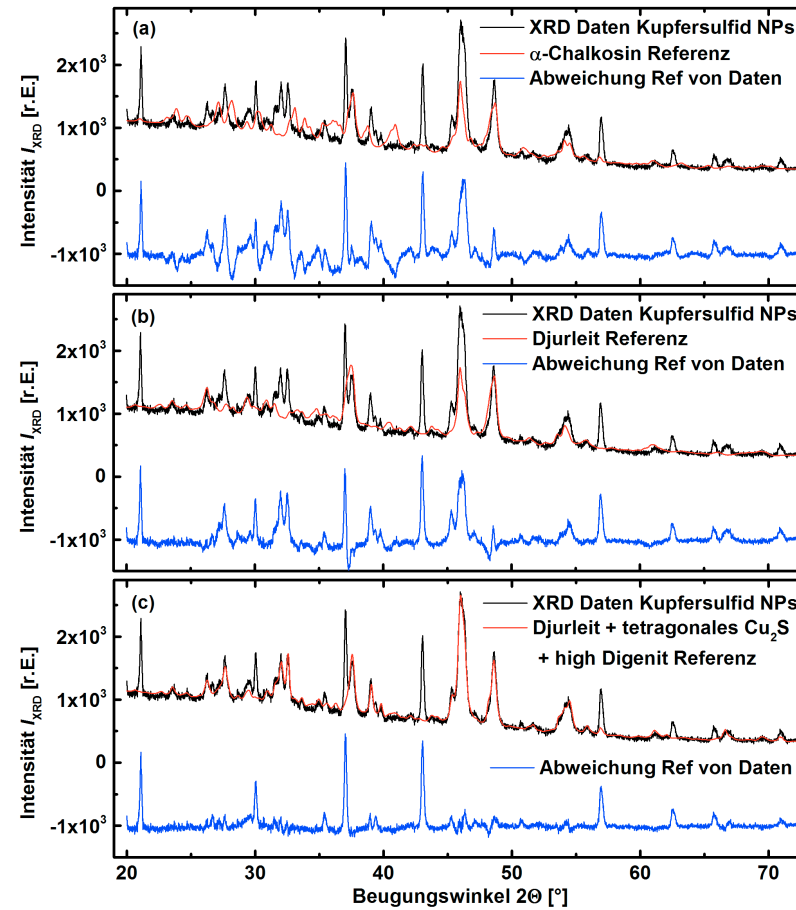


Abbildung 5.2: XRD-Diffraktogramm von Kupfersulfid-Nanopartikeln mit einer angepassten α -Chalkosin-Referenz (a) [93], einer angepassten Djurleit-Referenz ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) (b) [93] und einer Anpassung von einer Mischung aus tetragonalem Chalkosin [149], Djurleit [93] und *high* Digenit [150] (c), sowie die Abweichungen zwischen Referenzen und Messung, welche jeweils um 1000 r.E. in den negativen Bereich verschoben sind.

und die Abweichung von diesem ist in Abb. 5.2 (c) gezeigt. Viele der Reflexe können durch die Diffraktogramme der drei Materialien beschrieben werden. Das Differenzdiffraktogramm passt sehr gut zu dem Diffraktogramm von kristallinem

Quarz. Allerdings wurde die Probe auf amorphem Quarz präpariert und keiner Temperaturbehandlung ausgesetzt, welche das Material kristallisieren könnte. In der Literatur sind Informationen zu finden, wonach sich tetragonales Chalkosin aufgrund seiner kubischen Kristallstruktur nicht in monoklines Djurleit umwandelt, sondern in das ebenfalls kubische Digenit [99]. Daraus lässt sich ableiten, dass die Nanopartikel nach der Synthese als α -Chalkosin und tetragonales Chalkosin vorliegen. Mit der Zeit kommt es zur Umwandlung zum Djurleit bzw. *high* Digenit und somit zu dem gemessenen Diffraktogramm.

Ob unterschiedliche Partikel verschiedene Phasen aufweisen oder vereinzelte Partikel aus einem Phasengemisch bestehen, kann anhand der TEM-Bilder evaluiert werden. In Abb. 5.1 (b) ist zu erkennen, dass einzelne Partikel monokristallin und somit phasenrein sind. Wie in Kapitel 3.3.1 erklärt, haben α -Chalkosin und Djurleit die gleiche Kristallstruktur und sehr ähnliche Stöchiometrien. Das Gleiche gilt für tetragonales Chalkosin und *high* Digenit. Aus diesem Grund sind die Phasen auch im TEM schwer unterscheidbar. Zwischen den Gruppen Chalkosin/Djurleit und tetragonales Chalkosin/Digenit sollte jedoch unterschieden werden können.

Aufgrund der TEM-Bilder kann somit geschlussfolgert werden, dass einzelne Kupfersulfid-Nanopartikel monokristallin sind. Die Partikel sind teilweise agglomeriert und der durchschnittliche Partikeldurchmesser beträgt 70 nm. Aufgrund des Fit-Ergebnisses der XRD-Messungen ist davon auszugehen, dass die Nanopartikel in mehreren Phasen vorliegen, welche bis dato nicht vollständig identifiziert werden können.

5.1.2 Absorption der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel

In Abb. 5.3 (a) ist der Absorptionsverlauf der Kupfersulfid-Nanopartikel einer PDS-Messung aufgetragen. Die Absorption hat ein Maximum bei 0,64 eV und ein Minimum bei 1,5 eV. Zwischen 1,5 eV und 2,4 eV steigt die Absorption an und fällt zu höheren Energien leicht ab. Durch Reflexionsmessungen an dieser Probe mit einem Fourierspektrometer (FTIR) ist bekannt, dass die Reflexion von hohen Energien (Messung ab etwa 2 eV) bis etwa 0,4 eV abnimmt. Dieses Ergebnis konnte jedoch nicht quantifiziert werden. Es wird daher vermutet, dass das PDS-Signal sowohl für Energien $> 2,5$ eV als auch für Energien $< 0,7$ eV in Sättigung ist. Es wird drauf hingewiesen, dass der relative Unterschied der Signale an den Maxima nur etwa 15% beträgt, eine Änderung der Reflexion in diesem Energiebereich um 15% somit ausreicht, um die Sättigung sowohl im nahen infraroten Bereich als auch bei hohen Energien zu erklären. Auch die Abnahme der Absorption oberhalb von 2,5 eV lässt sich auf diese Art durch eine Änderung der Reflexion erklären.

Der Absorptionsverlauf zwischen 1,5 eV und 2,4 eV wird als fundamentale Absorption der Nanopartikel interpretiert. Der Anstieg zu kleinen Energien für

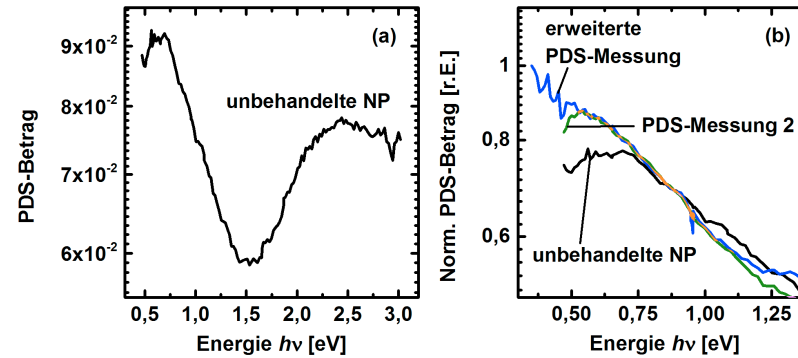


Abbildung 5.3: (a) PDS-Messung an unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln. (b) PDS-Messung der Probe aus (a) im erweiterten Spektralbereich (Erweiterte PDS-Messung). Das Spektrum wurde auf das Maximum normiert. An die Absorption wurde das Spektrum aus (a) (Unbehandelte NP) sowie ein Spektrum, welches an der gleichen Probe in einer weiteren PDS-Apparatur gemessen wurde (PDS-Messung 2), angepasst.

$E < 1,5 \text{ eV}$ könnte einerseits durch Absorption freier Ladungsträger erklärt werden. Dies beobachteten auch Partain et al. bei ihren Absorptionsmessungen an Chalkosin [107] (vgl. Abb. 3.11). Andererseits könnte die Absorption durch Anregung von lokalisierten Oberflächenplasmonen (LOP) stammen, welche bei Kupfersulfid-Nanopartikeln in jüngerer Vergangenheit nachgewiesen und untersucht wurden [104, 112, 116, 114, 117] (vgl. Kapitel 3.3.5). Kupfersulfid-Nanostrukturen können plasmonische Resonanzfrequenzen im nahen infraroten Energiebereich (NIR) zeigen, wodurch das Maximum der Absorption bei 0,6 eV erklärt werden könnte. Es ist jedoch zu beachten, dass das PDS-Signal sehr schwach ist (die Dynamik zwischen Maximum und Minimum nur etwa 35% beträgt) und die Abnahme der Absorption unterhalb von 0,6 eV nur wenige Prozent beträgt. Einerseits absorbiert in diesem Energiebereich bereits die Quarzlinse des verwendeten PDS-Aufbaus, andererseits nimmt auch die Intensität der verwendeten Anregungslampe stark ab, wodurch eine sorgfältige Korrektur der Daten notwendig ist. Aus diesem Grund wurde das Material ein weiteres Mal in einem vergleichbaren PDS-Aufbau im NIR gemessen. In Abb. 5.3 (b) ist das Spektrum dieser Messung gezeigt (PDS-Messung 2) und wird mit dem Spektrum aus Abb. 5.3 (a) verglichen. Die Spektren wurden so verschoben, dass sie übereinander liegen. Der qualitative Verlauf des PDS-Signals ist vergleichbar mit dem vorherigen. Das Absorptionsmaximum im NIR liegt nun jedoch bei 0,54 eV und ist damit etwas zu niedrigen Energien verschoben. Die Abnahme des PDS-Signals für Ener-

gien $< 0,54 \text{ eV}$ ist auch hier nicht signifikant. Um die Absorption gezielt im NIR zu untersuchen, wurde eine Probe mit Nanopartikeln auf einem Suprasil-Substrat präpariert. Hierbei handelt es sich um ein Quarzsubstrat, welches nur sehr geringe Absorption durch H_2O -Banden aufweist. Zusätzlich wurden die Quarzlinsen der PDS durch Kalziumfluoridlinsen ersetzt, sodass eine Absorptionsmessung bis etwa $0,35 \text{ eV}$ möglich wurde. Die normierten Daten der Messung sind ebenfalls in Abb. 5.3 (b) zu sehen (erweiterte PDS-Messung). Auch hier ist die Zunahme der Absorption im NIR deutlich zu erkennen und es wird kein Maximum erreicht. Somit wird das Maximum bei $0,64 \text{ eV}$ in Abb. 5.3 (a) als Messartefakt interpretiert.

Eine weitere Erklärung für den beobachteten Absorptionsverlauf aus Abb. 5.3 (a) wäre eine spektrale Änderung der Reflektivität. Bei der Messung wurde ebenfalls die Transmission und die Reflexion des Anregungslichtes gemessen und es konnte keine signifikante Änderung beobachtet werden. Somit kann eine Änderung der Reflektivität ausgeschlossen werden. Eine überlagerte Interferenz auf dem PDS-Signal, z.B. durch geringe Schichtdicke der Nanopartikel auf dem Quarzsubstrat, wird ebenfalls ausgeschlossen, da die Nanopartikel keine glatten Schichten, sondern Mikrometer dicke Agglomerate bilden. Somit sind Interferenzen und kohärente Streuung des Anregungslichtes sehr unwahrscheinlich.

Mit den beschriebenen Ergebnissen wird die Zunahme der Absorption für Energien $< 1,5 \text{ eV}$ in Abb. 5.3 (a) als Absorption von freien Ladungsträgern interpretiert und als solche behandelt. Dafür wird an die ansteigende Flanke der Absorption zwischen $0,7 \text{ eV}$ und $1,5 \text{ eV}$ eine polynomiale Funktion $\propto \lambda^n$ angepasst, wobei λ die Wellenlänge repräsentiert und n für die Absorption freier Ladungsträger Werte zwischen 1,5 und 3,5 annehmen kann (vgl. Kapitel 3.3.5). In Abb. 5.4 (a) ist diese Anpassung mit einem Wert von $n = 2,64$ abgebildet.

Um die Absorption freier Ladungsträger von der fundamentalen Absorption der Nanopartikel zu trennen, wurde die Anpassung über den gesamten Energiebereich von dem PDS-Signal subtrahiert. Das Ergebnis wurde normiert und ist als Absorbanz in Abb. 5.4 (b) gezeigt (unbehandelte NP - Fit) (rechte Achse). Auf der linken Achse sind in Abb. 5.4 (b) die Absorptionskoeffizienten von Chalkosin, Djurleit und Digent aufgetragen [113]. Die Ordinate umfasst, sowohl für die linke als auch für die rechte Achse, einen Wertebereich von drei Größenordnungen, was einen Vergleich von Absorbanz und Absorptionskoeffizient erleichtert. Da das PDS-Signal proportional zur Absorbanz ist und für Energien $> 2,3 \text{ eV}$ in Sättigung geht, ist ein Vergleich mit dem Absorptionskoeffizienten in diesem Energiebereich nicht möglich. Auch im Bereich starker Absorption (also wenig unterhalb der Sättigung) darf die Absorbanz nicht mit einem Absorptionskoeffizienten verglichen werden, da nicht-lineare Effekte dominieren. Das korrigierte PDS-Signal steigt zwischen $1,4 \text{ eV}$ und 2 eV um über eine Größenordnung an und sättigt für höhere Energien. Die korrigierte Absorption der Nanopartikel und die Absorption von Djurleit zeigen zwischen $1,3 \text{ eV}$ und 2 eV einen ähnlichen Verlauf. Zwar deuten die XRD-Daten aus Abb. 5.2 (c) darauf hin, dass ein beträchtlicher

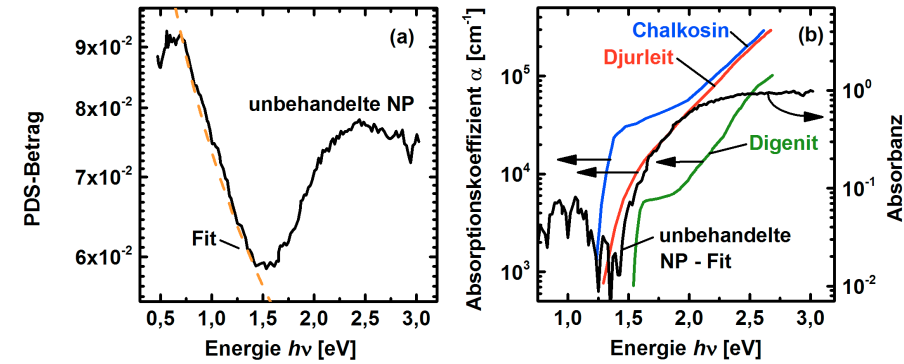


Abbildung 5.4: (a) PDS-Messung an unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln. An die Flanke zwischen 0,7 eV und 1,5 eV wurde eine polynomiale Funktion angepasst (Fit) und diese von dem PDS-Signal der Nanopartikel subtrahiert (unbehandelte NP - Fit in (b)). (b) Absorptionskoeffizient von α -Chalkosin, Djurleit und Digenit nach Mulder (linke Achse) [113]. Korrigiertes und normiertes PDS-Signal der unbehandelten Nanopartikel (rechte Achse). Die Ordinate deckt, sowohl links wie rechts, einen Bereich von drei Größenordnungen ab.

Anteil *high* Digenit in dem Material vorhanden sein kann, da der Absorptionskoeffizient von Digenit über den gesamten Spektralbereich aber deutlich kleiner ist als der von Djurleit (vgl. Abb. 3.11), erklärt dies, warum diese Phase nicht das PDS-Signal dominiert. Mit den gleichen Überlegungen kann der Anteil an Chalkosin in dem Material abgeschätzt werden, denn die Absorption von Chalkosin ist unterhalb von 1,4 eV fast eine Größenordnung höher als die von Djurleit. Dennoch zeigt das korrigierte PDS-Signal keine Übereinstimmung mit dem Absorptionsverlauf von Chalkosin. Der Anteil an Chalkosin im Ausgangsmaterial muss also sehr gering sein.

5.1.3 PL- und Raman-Signale der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel

Um die elektronischen Eigenschaften des Materials zu evaluieren, werden an unterschiedlichen Stellen der Probe PL-Messungen durchgeführt. Oxidation wird vermieden, indem die Probe in Stickstoffatmosphäre gemessen wird. Die Messungen werden mit einem Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 532 nm (2,3 eV) durchgeführt. Der Absorptionskoeffizient von Chalkosin wie auch von

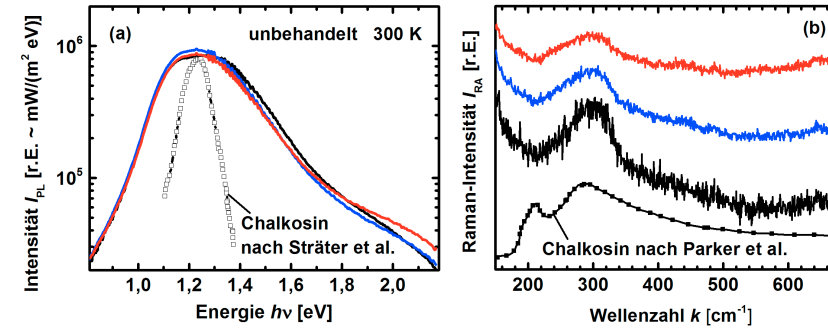


Abbildung 5.5: (a) PL-Messungen an unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur, welche an drei unterschiedlichen Positionen auf der Probe mit einer Leistung von 20×10^6 W/m² bzw. 200×10^6 W/m² durchgeführt wurden. Die Spektren sind auf eine Leistung von 10×10^6 W/m² normiert. Eine PL-Messung an einer α -Chalkosin-Schicht (500 nm) bei 300 K wurde an das Maximum der PL der Nanopartikel angepasst (nach Sträter et al. [110]). (b) Raman-Messungen an unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln, welche an den gleichen Positionen wie die PL-Messungen aus (a) aufgenommen wurden sowie ein Raman-Spektrum von natürlich gewachsenem Chalkosin nach Parker et al. [125].

Djurleit beträgt für diese Energie etwa 10^5 cm⁻¹ (vgl. Abb. 3.11). Gemäß dem Beer'schen Gesetz beträgt die Eindringtiefe in das Material somit etwa 100 nm. Da der Absorptionskoeffizient von Digenit deutlich niedriger ist als der von Chalkosin und Djurleit, ist die Eindringtiefe für dieses Material entsprechend größer. D.h. ganze Nanopartikel werden durchstrahlt.

Drei PL-Messungen sind in Abb. 5.5 (a) gezeigt. Sie wurden mit einer Anregungsleistung von 20×10^6 W/m² bzw. 200×10^6 W/m² bei Raumtemperatur aufgenommen und sind auf eine Leistung von 10×10^6 W/m² normiert. Bei allen Spektren ist ein breiter PL-Peak (Halbwertsbreite etwa 360 meV) mit Maximum bei etwa 1,23 eV zu erkennen. Die Emission nimmt vom Maximum bis etwa 1,7 eV um eine Größenordnung ab. Zu hohen Energien wird der Signalverlauf bei allen Spektren flacher.

In Abb. 5.5 (a) ist ebenfalls ein PL-Spektrum einer α -Chalkosin-Schicht (500 nm α -Cu₂S) gezeigt, welches bei Raumtemperatur aufgenommen wurde [110]. Das Spektrum wurde an die maximale PL der Nanopartikel angepasst. Auch das PL-Spektrum der Dünnschicht zeigt ein Emissionsmaximum bei 1,23 eV, ist aber deutlich schmaler als die PL der Nanopartikel (Halbwertsbreite etwa 112 meV).

In Bezug zu dem Absorptionskoeffizienten von Chalkosin und Djurleit (vgl. Abb. 3.11), wird für Djurleit ein breiteres PL-Signal als für Chalkosin erwartet, da die Absorption von Djurleit keine steile Absorptionskante, sondern einen konvexen Verlauf zeigt und über einen weiten Energiebereich ansteigt. Auch in der korrigierten PDS-Messung der Nanopartikel ist kein steiler Anstieg der Absorption zu beobachten (vgl. Abb. 5.4 (b)). Da auch die XRD-Messungen zeigen, dass die Nanopartikel aus mehreren Kupfersulfid-Phasen bestehen, kann das breite PL-Signal auch durch eine Überlagerung der Emission von unterschiedlichen Phasen entstehen. Die relativ intensive Emission für Energien $> 1,6\text{ eV}$ ist sehr ungewöhnlich für Halbleiter mit einer Bandlücke zwischen $1,2\text{ eV}$ und $1,5\text{ eV}$ (z.B. Chalkosin und Digenit). Eine Erklärung für das Signal in diesem Energiebereich ist, dass die Emission von der Organik, welche die Partikel umgibt, hervorgerufen wird. Generell sind die PL-Spektren konsistent mit dem Absorptionsverhalten der Nanopartikel, was maßgeblich als Absorption von Djurleit interpretiert wird.

In Abb. 5.5 (b) sind die zu den PL-Messungen aus Abb. 5.5 (a) korrespondierenden Raman-Messungen an den Kupfersulfid-Nanopartikeln gezeigt. In den drei Spektren sind schwache Signale mit jeweils einem breiten Peak bei etwa 300 cm^{-1} zu erkennen. Zu kleinen Wellenzahlen steigen die Signale wieder an. Dies wird durch den Untergrund vom Anregungslaser erklärt. Wie in Kapitel 3.3.7 diskutiert wurde, weisen sowohl Chalkosin wie auch Digenit wahrscheinlich keine Raman-Moden auf [123, 127]. In der Literatur sind ebenfalls keine Raman-Spektren von Djurleit zu finden, weshalb ein Vergleich mit Referenzdaten dieses Materials nicht möglich ist. Es gibt jedoch eine Veröffentlichung, in der von einem breiten und schwachen Raman-Signal von natürlich gewachsenem Chalkosin bei etwa 290 cm^{-1} berichtet wird [125]. Dieses Spektrum ist ebenfalls in Abb. 5.5 (b) abgebildet. Es ist ein breiter Peak bei etwa 290 cm^{-1} sowie ein etwas schmalerer Peak bei 212 cm^{-1} zu erkennen. Der breite Peak der Referenz ist vergleichbar mit dem Peak der Raman-Signale der Nanopartikel. Das Raman-Signal bei 212 cm^{-1} kann bei den Nanopartikeln, wahrscheinlich wegen des starken Untergrundsignals durch den Laser, nicht detektiert werden. Generell sind in den Raman-Spektren der Nanopartikel keine Raman-Moden zu erkennen, welche auf Verunreinigungen (z.B. durch Kupferoxid oder Covellit) hindeuten. Dennoch kann sowohl durch die PL- als auch durch die Raman-Messungen nicht ausgeschlossen werden, dass Chalkosin im vorliegenden Ausgangsmaterial vorhanden ist.

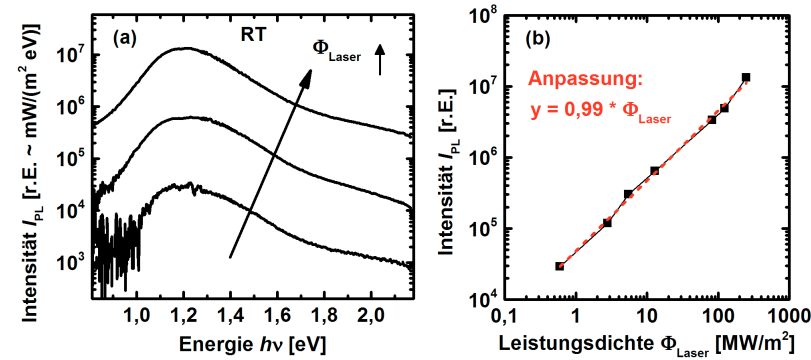


Abbildung 5.6: (a) PL-Messungen an unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln in Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur, welche mit einer Leistung von $0,6 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$, $13 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ und $250 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ durchgeführt wurden. (b) Intensität des PL-Signals der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel im Maximum in Abhängigkeit von der Anregungsleistungsdichte. An die Daten wurde eine Ausgleichsgerade angepasst.

5.1.4 Leistungsabhängigkeit des PL-Signals von unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln

Im Folgenden wird geprüft, welche Abhängigkeit die gemessene PL von der Laserleistung zeigt. Dazu werden PL-Messungen an einer Probe unter Stickstoffatmosphäre mit Anregungsleistungsdichten von $0,6 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ bis $250 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ durchgeführt. Sollte das PL-Signal aus unterschiedlichen Emissionsbanden bestehen, kann die Kinetik dieser Banden (falls sie sich unterscheidet) untersucht werden. In Abb. 5.6 (a) sind exemplarisch drei Spektren gezeigt, welche mit Leistungen von $0,6 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$, $13 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ und $250 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Der qualitative Verlauf der Spektren ist bereits aus Abb. 5.5 (a) bekannt. Die Intensität im Maximum nimmt mit steigender Laserleistung um fast drei Größenordnungen zu. Bei der Messung mit $0,6 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ Anregungsleistung ist das Signal unterhalb von 1,05 eV sehr schwach, sodass das Rauschen des Detektors überwiegt. Da alle Spektren eine sehr ähnliche Form haben, können unterschiedliche Emissionsbanden anhand dieser Messungen nicht identifiziert werden.

In Abb. 5.6 (b) ist die Intensität der PL im Maximum gegen die Anregungsleistungsdichte doppellogarithmisch aufgetragen. Alle Werte liegen auf einer Geraden mit Steigung eins, was zu einem Idealitätsfaktor von eins führt und ein Indiz für einen Band-Band-Übergang ist (vgl. Kapitel 4.3.2). Das PL-Signal skaliert somit

linear mit der Anregungsleistung.

Die Peakposition E_{PL} verschiebt mit zunehmender Anregungsleistung von $E_{\text{PL}} = 1,228 \text{ eV}$ ($0,6 \times 10^6 \text{ W/m}^2$) nach $E_{\text{PL}} = 1,246 \text{ eV}$ ($123 \times 10^6 \text{ W/m}^2$), wahrscheinlich aufgrund von zunehmender quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung. Bei $250 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ Anregungsleistung verschiebt der Peak wieder nach $E_{\text{PL}} = 1,226 \text{ eV}$. Diese Verschiebung kann durch erhöhte Temperatur im Laserfokus erklärt werden. Die Auswertung der Halbwertsbreite (HWB) dieser Messreihe zeigt eine Zunahme der HWB von etwa 320 meV bei Anregung mit $0,6 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bis etwa 380 meV bei $80 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ und mit zunehmender Anregungsleistung wieder eine Abnahme bis etwa 320 meV . Die Zunahme der HWB kann ebenfalls durch einen Temperaturanstieg erklärt werden. Die erneute Abnahme der HWB deutet auf die Einleitung eines Phasenübergangs zum Chalkosin hin, welcher in dem folgendem Kapitel beschrieben wird.

5.2 Temperaturbehandlung der Kupfersulfid-Nanopartikel

Um die elektronische Struktur der Kupfersulfid-Nanopartikel zu verbessern, werden in diesem Teil der Arbeit Versuche beschrieben, die Nanopartikel durch eine Temperaturbehandlung zu modifizieren. Hohe Temperaturen können dazu führen, dass Defekte in dem Material ausgeheilt werden. Zusätzlich sollte organisches Material aus der Ausgangslösung sowie die organische Hülle, welche die Partikel umgibt, bei wenigen hundert Grad Celsius verdampfen.

Die Kupfersulfide neigen sehr stark zur Oxidation. Erste Temperaturbehandlungen in Stickstoffatmosphäre haben gezeigt, dass es bereits bei einer Temperaturbehandlung von 300°C und einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-2} mbar teilweise zur Oxidation von Kupfersulfid und damit zur Bildung von Kupferoxid kommt. Aus diesem Grund ist es für eine zielführende Temperaturbehandlung sehr wichtig, in sauerstoffarmer Umgebung zu arbeiten (z.B. im Vakuum oder mit reinen, inerten Gasen (Stickstoff, Argon, etc.)).

5.2.1 Laserbearbeitung der Kupfersulfid-Nanopartikel

Eine relativ einfache Methode, welche die oben genannten Punkte berücksichtigt, ist eine Laserbehandlung der Partikel. Es wurde beobachtet, dass die umgebende Atmosphäre einen großen Einfluss auf die PL der Partikel hat. So kann z.B. teilweise bei PL-Messungen, welche im Vakuum durchgeführt werden, ein sehr intensives Signal detektiert werden, welches im gemessenen Spektralbereich von $0,8 \text{ eV}$ bis $2,2 \text{ eV}$ um mehrere Größenordnungen abnimmt. Ein solcher Signalverlauf ist sehr untypisch für einen Halbleiter wie Kupfersulfid mit einer Bandlücke zwischen $1,2 \text{ eV}$ und $1,5 \text{ eV}$. Eine Interpretation der Ursache für den Signalverlauf ist, dass sich die Nanopartikel durch die Laserbestrahlung stark aufheizen, da die

umgebende organische Hülle und das Vakuum als thermische Isolatoren dienen und somit die thermische Strahlung detektiert wird. Die Laserbearbeitung der Partikel wird dementsprechend in Stickstoffatmosphäre und im Vakuum durchgeführt.

In Abb. 5.7 sind PL-Messungen dargestellt, welche jeweils *vor*, *während* und *nach* einer 10-minütigen Laserbehandlung in Stickstoff (a) und Vakuum (b) durchgeführt wurden. *Vor* der Behandlung wurde die PL der unbehandelten Nanopartikel mit einer Laserleistung von $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (in N_2) bzw. $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (in Vakuum) detektiert. *Während* der Laserbehandlung mit $800 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (in N_2) bzw. $180 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (in Vakuum) wurde ebenfalls das PL-Signal aufgezeichnet und anschließend, mit reduzierter Leistung, wieder die gleiche Stelle auf der Probe vermessen. Das PL-Spektrum der unbehandelten Partikel zeigt sowohl bei Messung in Stickstoffatmosphäre als auch in Vakuum den schon aus dem vorherigen Kapitel bekannten Verlauf der breiten Emission mit Maximum bei etwa 1,2 eV. *Während* der Laserbehandlung in Stickstoff ist der PL-Peak bei 1,21 eV deutlich intensiver geworden und die Halbwertsbreite ist auf 228 meV reduziert. *Nach* der Laserbehandlung hat sich die PL, im Vergleich zu dem Spektrum der unbehandelten Partikel, stark verändert. Das PL-Signal ist im Maximum bei 1,224 eV über eine Größenordnung intensiver geworden. Zusätzlich ist die Halbwertsbreite auf 128 meV reduziert. Für Energien $> 1,7 \text{ eV}$ hat sich der spektrale Verlauf kaum verändert. Um die Temperatur der Partikel während der Laserbehandlung abzuschätzen, wurde an die hochenergetische Flanke des entsprechenden PL-Spektrums die Emission eines Planckschen Strahlers angepasst. Auf dieses Art und Weise kann bei bestimmten Voraussetzungen (keine Überlagerung von Emissionsbanden und konstante Zustandsdichte im Bereich der Anpassung) die Temperatur des Materials im Laserfokus bestimmt werden. Es wird darauf hingewiesen, dass der Verlauf der Zustandsdichte im Bereich der Anpassung Einfachheit halber vernachlässigt wird. Diese Anpassung ergibt eine Temperatur von 730 K. Auch an die hochenergetische Flanke des PL-Spektrums, welches *nach* der Laserbehandlung aufgenommen wurde, ist die Emission eines Planckschen Strahlers angepasst und ergibt eine Temperatur von 440 K.

Wird das PL-Spektrum betrachtet, welches *während* der Laserbehandlung in Vakuum aufgenommen wurde, so ist zu erkennen, dass auch hier der PL-Peak mit einer HWB von 166 meV schmaler geworden ist und nun ein Maximum bei 1,229 eV zeigt. Unterhalb von 0,9 eV steigt das Signal wieder an. Wird *nach* der Behandlung wieder mit einer Leistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ angeregt, ist ein sehr intensiver PL-Peak mit Maximum bei 1,244 eV und HWB von 113 meV zu detektieren. Im Vergleich zu dem Signal der unbehandelten Partikel hat die Intensität im Maximum um mehr als eine Größenordnung zugenommen. Die Temperaturabschätzungen mittels Anpassungen eines Planckschen Strahlers ergeben 560 K *während* der Laserbehandlung und 390 K *nach* der Behandlung. Bei den Temperaturabschätzungen durch die Anpassung eines Planckschen Strahlers muss berücksichtigt werden, dass nur eine Durchschnittstemperatur der Partikel im La-

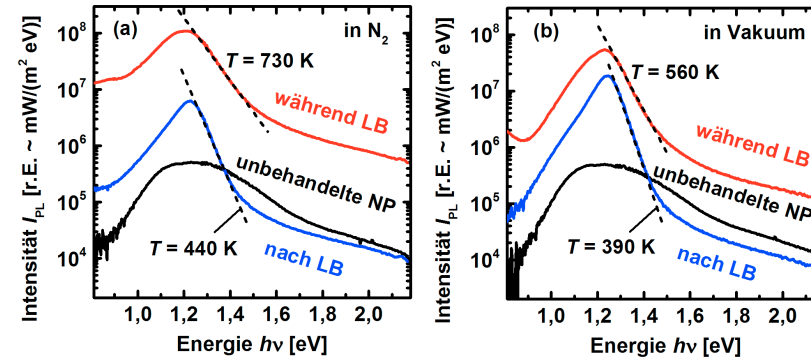


Abbildung 5.7: PL-Messungen an Kupfersulfid-Nanopartikeln in Stickstoffatmosphäre (a) und Vakuum (b). Die Proben wurden mit einer Anregungsleistung von $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (N_2) bzw. $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (Vakuum) gemessen. Anschließend wurde dieselbe Stelle mit einer Laserleistung von $800 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (N_2) bzw. $180 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (Vakuum) für 10 Minuten bearbeitet und währenddessen die PL detektiert (*während LB*). *Nach* der Laserbehandlung (*nach LB*) wurde die Laserleistung wieder reduziert und erneut PL-Messungen mit Leistungen von $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (N_2) bzw. $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (Vakuum) an den zuvor behandelten Stellen durchgeführt. An die gestrichelt markierten Bereiche wurde die hochenergetische Flanke eines Planckschen Strahlers angepasst, um die Temperatur im Laserfokus abzuschätzen.

serfokus angegeben werden kann. Die Temperatur einzelner, thermisch isolierter Nanopartikel wird von dieser Temperatur stark abweichen. Gerade im Vakuum kann dieser Effekt sehr große Auswirkungen haben, da die thermische Isolation besonders gut ist. Der Anstieg des Spektrums *während* der Laserbehandlung im Vakuum unterhalb von $0,9 \text{ eV}$ wird somit durch die Emission vereinzelter sehr heißer Nanopartikel erklärt.

Sollte die Emission der unbehandelten Partikel aus einer Mischphase von unterschiedlichen Kupfersulfiden bestehen, was die breite Lumineszenz zwischen $1,2 \text{ eV}$ und $1,8 \text{ eV}$ erklären würde, so könnten diese sich durch die hohe Temperatur *während* der Laserbehandlung zum Chalkosin umgewandelt haben. Hwang et al. machten diese Erkenntnis auch bei ihren Experimenten [120]. Sie temperierten Digenit im Vakuum und beobachteten die Umwandlung zum Chalkosin. Sie belegten ihre Erkenntnis durch XRD- und CL-Messungen (vgl. Kapitel 3.3.6). Evtl. kommt es bei den hohen Temperaturen zum Abdampfen von Schwefel, wodurch nicht stöchiometrisches Cu_xS in Cu_2S umgewandelt wird. In Abb. 5.8 sind

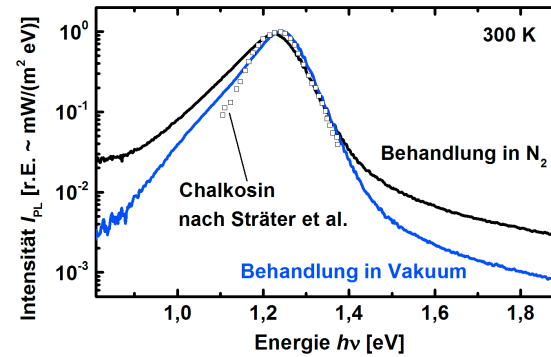


Abbildung 5.8: PL-Messungen an Kupfersulfid-Nanopartikeln nach einer Laserbehandlung bei $800 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Stickstoffatmosphäre und $180 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Vakuum. Die Anregungsleistung beträgt $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in N_2 und $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Vakuum. Die PL einer α -Chalkosin-Dünnschicht von Sträter et al. ist ebenfalls abgebildet [110]. Alle Spektren wurden bei RT aufgenommen und sind auf eins normiert.

die beiden PL-Messungen, welche *nach* den Laserbehandlungen aufgenommen wurden, zusammen mit der PL einer α -Chalkosin-Dünnschicht von Sträter et al. abgebildet [110]. Alle Spektren sind auf eins normiert. Zwischen 1,16 eV und 1,37 eV zeigen das PL-Spektrum der Dünnschicht und das Spektrum der in Vakuum behandelten Partikel sehr gute Übereinstimmung. Die niederenergetische Flanke des Spektrums der Messung in Vakuum verläuft unterhalb von 1,16 eV etwas flacher als das Spektrum der Dünnschicht. Das Spektrum der in Stickstoffatmosphäre behandelten Probe ist im Gegensatz zum Spektrum der Dünnschicht etwas zu niedrigen Energien verschoben und unterhalb von 1,2 eV deutlich intensiver. Dennoch bestätigt auch dieser Vergleich die Interpretation, dass sich das Ausgangsmaterial größtenteils in Chalkosin umgewandelt hat.

Werden die Steigungen der hochenergetischen Flanken der Spektren verglichen, so ist auch hier, insbesondere bei der in Vakuum behandelten Probe, eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der Dünnschicht zu erkennen. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Temperatur der Proben tatsächlich bei Raumtemperatur liegt. Da die Temperaturabschätzung über die Anpassung des Planckschen Strahlers somit 100°C zu hoch ist, ändert sich also die Zustandsdichte in diesem Bereich. Da die Steigung der hochenergetischen Flanke bei dem Spektrum der in Stickstoffatmosphäre behandelten Probe etwas flacher verläuft und die ausgewertete Temperatur um 50 K höher ist als bei den anderen Spektren, könnte die Vergrößerung der HWB sowie die Peakverschiebung zu kleinen Energien durch

erhöhte Temperatur begründet werden. Eine weitere Erklärung ist, dass das Material wegen der wahrscheinlich hohen Temperatur während der Behandlung in Stickstoffatmosphäre teilweise in die hexagonale oder sogar, bei Temperaturen oberhalb von 708 K, in die kubische Phase des Chalkosins umgewandelt wurde (vgl. das Phasendiagramm in Abb. 3.10 (a)). Lukashev et al. haben berechnet, dass die Bandlücke von monoklinem (α) Chalkosin über hexagonalem (β) zu kubischem (γ) Chalkosin kleiner wird [8]. Experimentelle Daten hierzu gibt es von Mulder [98]. Somit könnte eine zusätzliche Rotverschiebung der Emission, ebenso wie eine Vergrößerung der HWB durch partielle Phasenumwandlung zum hexagonalen bzw. kubischen Chalkosin hervorgerufen werden. Im folgenden Kapitel wird evaluiert, dass der Chalkosin-PL-Peak aus einer Überlagerung von zwei Emissionsbanden besteht, wobei die niederenergetische Bande weniger intensiv als die hochenergetische Bande ist. Unter der Annahme, dass auch bei den hier vorliegenden PL-Spektren der Peak aus zwei Emissionsbanden besteht, kann auch eine etwas intensivere niederenergetische Bande die Unterschiede in der PL erklären. Es besteht noch die Unsicherheit, dass sich die Probe zwischen den PL-Messungen bewegt hat, und demnach nicht exakt die gleichen Positionen untersucht wurden. Um diese Unsicherheit zu umgehen und um die Auswirkungen einer Temperaturbehandlung auch auf die Absorption zu untersuchen, wurden globale Temperexperimente in einem Ofen durchgeführt und im Folgendem beschrieben.

5.2.2 Temperaturbehandlung der Kupfersulfid-Nanopartikel im Ofen

In diesem Kapitel werden experimentelle Ergebnisse der Kupfersulfid-Nanopartikel vorgestellt, nachdem sie in einer Vakuumkammer einer Depositionsanlage getempert wurden. Tempern in einer Vakuumkammer hat den Vorteil, dass die Proben nur sehr geringer Sauerstoffexposition ausgesetzt sind, da das Vakuum im Bereich von $10^{-7} - 10^{-6}$ mbar liegt. In der Kammer befindet sich ein Heizer etwa 2 cm oberhalb des Substrates. Dementsprechend ist die Substrattemperatur, insbesondere im Vakuum, deutlich geringer als die eingestellte Heizertemperatur. Durch Extrapolation von Daten aus Temperaturkalibrierungsmessungen, welche mit Heizertemperaturen von 50°C bis 325°C durchgeführt wurden, wird ermittelt, dass bei einer maximalen Heizertemperatur von 500°C eine Substrattemperatur von etwa 370°C im Vakuum erreicht wird. Wird ein Kontaktgas während der Temperaturbehandlung in die Kammer eingelassen, so wird die Temperatur der Probe noch deutlich erhöht. Zusätzlich steigt jedoch auch der Sauerstoffpartialdruck, da die Kontaktgase nicht vollständig sauerstofffrei sind. Unter diesen Berücksichtigungen werden zwei Temperexperimente durchlaufen. Zum Einen im Vakuum und zum Anderen in Argonatmosphäre (1 mbar). Im Vakuum beträgt der Sauerstoffpartialdruck etwa $2 \times 10^{-8} - 2 \times 10^{-7}$ mbar. Das verwendete Ar-

gon hat einen Restsauerstoffgehalt von $< 0,5 \text{ ppm}^2$. Bei 1 mbar Druck ergibt das einen Sauerstoffpartialdruck von $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ zuzüglich dem Restgehalt, welcher auch im Vakuum vorhanden ist.

Um die Temperatur der Probe bei dem Tempersschritt mit 1 mbar Argonatmosphäre und 500°C Heizertemperatur abzuschätzen, wurde bei diesen Bedingungen eine CuO Probe getempert. Der Phasenübergang vom CuO zum Cu_2O liegt bei dem genannten Sauerstoffpartialdruck bei etwa 450°C (siehe das Cu-O-Phasendiagramm in Abb. 3.1). Nach dem Tempern konnte mittels Raman- und PL-Messungen verifiziert werden, dass CuO teilweise in Cu_2O umgewandelt wurde. Somit wird gefolgert, dass die Probe einer Temperatur von etwa 450°C ausgesetzt war.

5.2.3 Absorption der getemperten Kupfersulfid-Nanopartikel

In Abb. 5.9 (a) sind die auf das Maximum normierten PDS-Messungen gezeigt, welche nach den Temperaturbehandlungen bei 370°C bzw. 450°C in den unterschiedlichen Atmosphären an den Kupfersulfid-Nanopartikeln durchgeführt wurden. Zusätzlich ist das PDS-Signal der unbehandelten Nanopartikel hinterlegt, welches auf den in Sättigung befindlichen Bereich für $E > 2,4 \text{ eV}$ normiert ist. Das PDS-Signal der getemperten Proben hat sich, im Gegensatz zu dem Signal der unbehandelten Partikel, stark verändert. Zwar ist der qualitative Verlauf der gleiche, so ist z.B. immer noch eine Zunahme der Absorption im NIR zu verzeichnen, die fundamentale Absorptionskante, welche bei den unbehandelten Partikeln zwischen $1,6 \text{ eV}$ und $2,4 \text{ eV}$ detektiert wurde, ist nun jedoch zu niedrigeren Energien nach $1,16 \text{ eV}$ bis 2 eV verschoben. Nachdem das Signal bei beiden Spektren bei etwa 2 eV in Sättigung ist, fällt es zu großen Energien wieder ab. In der vorliegenden Darstellung der PDS-Spektren ist deutlich zu erkennen, dass die Absorption im NIR mit zunehmender Tempertemperatur abnimmt. Wie im vorherigen Kapitel beschrieben (Kapitel 5.2.1), kann eine Temperaturbehandlung nicht-stöchiometrisches Kupfersulfid (Cu_xS $1,8 < x < 2$) in Chalkosin (Cu_2S) umwandeln [120]. Da stöchiometrisches Chalkosin keine Kupferfehlstellen hat, ist die Konzentration der freien Ladungsträger auch nicht erhöht und somit Absorption freier Ladungsträger stark reduziert (vgl. Kapitel 3.3.2). Somit kann der Rückgang der Absorption im NIR in Abb. 5.9 (a) als Umwandlung des Materials zu Chalkosin interpretiert werden.

Auch bei diesen beiden PDS-Messungen gibt es Evidenz zu der Annahme, dass es sich bei dem Absorptionsmaximum bei etwa $0,6 \text{ eV}$ um ein Messartefakt handelt. Grund dafür ist, dass die Absorption der Probe, welche bei 450°C in Argon behandelte wurde, zusätzlich im erweiterten Spektralbereich gemessen wurde und dort einen anderen spektralen Verlauf im NIR zeigt. Das Spektrum der Messung wurde normiert und ist in Abb. 5.9 (b) gezeigt. Unterhalb von $1,18 \text{ eV}$ nimmt die

²Linde Gas Deutschland; http://produkte.linde-gase.de/reingase_in.druckbehaltern/argon_6.0.html

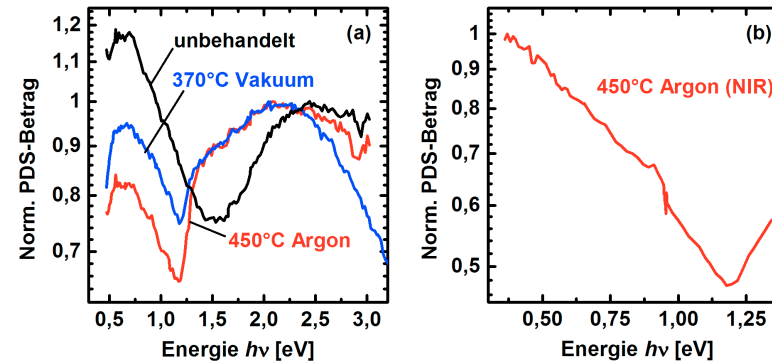


Abbildung 5.9: (a) Auf das Maximum für $E > 2\text{ eV}$ normierte PDS-Messungen an unbehandelten und bei 370°C in Vakuum bzw. 450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln. (b) PDS-Messung der bei 450°C in Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln im erweiterten Spektralbereich.

Absorption bis zum Ende des Messbereiches ($0,37\text{ eV}$) zu und es ist kein Absorptionsmaximum zu erkennen. Aus diesem Grund wird auch bei den vorliegenden Spektren der Anstieg der Absorption im NIR auf Absorption freier Ladungsträger zurückgeführt und plasmonische Effekte vernachlässigt.

Um auch bei den getemperten Proben die fundamentale Absorption der Nanopartikel von der Absorption freier Ladungsträger zu trennen, wird an die ansteigende Flanke der Absorption zwischen $0,71\text{ eV}$ und $1,18\text{ eV}$, wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, eine Funktion $\propto \lambda^n$ angepasst und über den gesamten Spektralbereich von den Daten subtrahiert. Die Anpassung ist in Abb. 5.10 (a) zu sehen. Der Exponent n beträgt bei beiden Funktionen $2,48$ und liegt damit im für Chalkosin erwarteten Bereich [107]. In Abb. 5.10 (b) sind die korrigierten und normierten PDS-Spektren der getemperten Proben auf der rechten Achse als Absorbanz abgebildet. Auf der linken Achse ist der Absorptionskoeffizienten von α -Chalkosin (nach Mulder [113]) aufgetragen. Beide Ordinaten decken einen Wertebereich von drei Größenordnungen ab, was einen Vergleich zwischen den Daten erleichtert. Bei den korrigierten PDS-Signalen ist ein Anstieg der Absorption von über einer Größenordnung zwischen $1,2\text{ eV}$ und $1,3\text{ eV}$ zu beobachten. Zu höheren Energien sind die Signale gesättigt und nicht aussagekräftig. Der spektrale Verlauf der korrigierten PDS-Spektren (Absorbanz) und des Absorptionskoeffizienten von α -Chalkosin ähneln sich für Energien $< 2\text{ eV}$ sehr stark. Die Absorptionskante der korrigierten PDS-Spektren ist im Vergleich mit dem Absorptionskoeffizient etwa 50 meV zu niedrigen Energien verschoben. Im Bereich starker Absorption können die Absorbanz und der Absorptionskoeffizient jedoch nicht miteinander verglichen

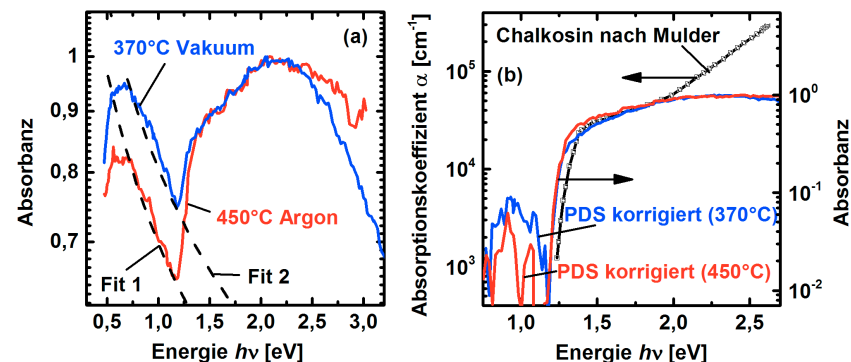


Abbildung 5.10: (a) Auf das Maximum normierte PDS-Messungen an Kupfersulfid-Nanopartikeln, welche bei 370°C in Vakuum bzw. 450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getempert wurden. An die Flanke zwischen 0,7 eV und 1,16 eV wurde eine polynomiale Funktion angepasst (Fit 1 und 2) und diese von dem PDS-Signal der Nanopartikel subtrahiert (PDS korrigiert in (b)). (b) Absorptionskoeffizient von α -Chalkosit nach Mulder [113]. An die Daten von Mulder wurde das korrigierte PDS-Signal der Nanopartikel, welche bei 370°C (PDS korrigiert (370°C)) bzw. 450°C (PDS korrigiert (450°C)) getempert wurden, angepasst.

werden, da nicht-lineare Effekte die Absorbanz dominieren. Es ist zu beachten, dass der Absorptionskoeffizient von Chalkosin für Energien < 2 eV höher ist als der von Djurleit (unterhalb von 1,4 eV bereits um fast eine Größenordnung) (vgl. Abb. 3.11). Je nach Phasengemisch der beiden Materialien wird für $E < 1,4$ eV die Absorption von Chalkosin dominieren (selbst bei einem geringeren Anteil an Chalkosin). Aus den PDS-Ergebnissen folgt also, dass die nicht-phasenreinen Kupfersulfid-Nanopartikel durch die Temperaturbehandlungen teilweise in Chalkosin umgewandelt wurden. Da die Absorption freier Ladungsträger aber noch sehr intensiv ist (vgl. Abb. 5.9 (a)), ist davon auszugehen, dass das Material viele Kupferfehlstellen aufweist bzw. ein Teil des Materials noch in einer nicht-stöchiometrischen Kupfersulfid-Phase (z.B. Djurleit) vorliegt. Gerade die Probe, welche bei 370°C in Vakuum getempert wurde, zeigt eine stärkere Absorption von freien Ladungsträgern, als die Probe welche bei 450°C in Argon getempert wurde, was zu der Annahme führt, dass ein größerer Teil des Materials z.B. in der Djurleit-Phase vorliegt.

5.2.4 PL der getemperten Kupfersulfid-Nanopartikel

Um zu ermitteln, ob auch die PL von der Emission des Chalkosin dominiert wird, werden an beiden Proben PL-Rastermessungen durchgeführt. Durch die Rastermessungen kann evaluiert werden, ob es lokale Unterschiede bzgl. der Emission gibt. Beide Proben werden in Stickstoffatmosphäre untersucht. Die Laserleistung beträgt $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bzw. $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bei den Messungen der bei 370°C bzw. 450°C getemperten Proben. Die Verwendung von stark unterschiedlichen Laserleistungen wurde erst spät verifiziert. Dennoch ist ein Vergleich zwischen den Messreihen möglich. Exemplarisch sind zwei repräsentative PL-Messungen in Abb. 5.11 (a) gezeigt. Zum Vergleich ist auch eine PL-Messung einer unbehandelten Probe abgebildet. Sie wurde mit einer Anregungsleistung von $20 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ in Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Alle Spektren sind auf eine Laserleistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ für bessere Vergleichbarkeit normiert. Sie werden von einem intensivem Peak bei etwa 1,2 eV dominiert. Die Peakpositionen (E_{PL}) sowie Halbwertsbreiten (HWB) liegen bei $E_{\text{PL}}=1,23 \text{ eV}$ und $\text{HWB} \approx 400 \text{ meV}$ bei der unbehandelten, $E_{\text{PL}}=1,22 \text{ eV}$ und $\text{HWB}=159 \text{ meV}$ bei der bei 370°C in Vakuum getemperten sowie $E_{\text{PL}}=1,18 \text{ eV}$ und $\text{HWB}=188 \text{ meV}$ bei der bei 450°C in Argon getemperten Probe. Das Emissionsmaximum der unbehandelten Probe ist damit deutlich breiter als das der getemperten Proben. Das PL-Signal der mit dem Laser behandelten Probe aus Abb. 5.7 hat nur eine Halbwertsbreite von etwa 113 meV und zeigt damit, dass hier noch nicht die optimale Bearbeitungstemperatur gefunden wurde. Ein großer Unterschied zwischen den Messungen ist das unterschiedlich intensive PL-Signal im Maximum, welches bei der bei 370°C getemperten Probe etwa sechs Mal und bei der bei 450°C getemperten Probe etwa eine Größenordnung intensiver ist als bei der unbehandelten Probe. Im Gegensatz dazu sind die PL-Signale der getemperten Proben für Energien $> 1,4 \text{ eV}$ weniger intensiv als das Signal der unbehandelten Partikel.

In Kapitel 5.1.3 wurde erklärt, dass die Emission für Energien $> 1,6 \text{ eV}$ teilweise vom organischen Material stammen kann, welches die Partikel umgibt. Durch die Temperaturbehandlung sollte die Organik zum größten Teil zerstört sein. Also erklärt dies die reduzierte Emission für hohe Energien bei den getemperten Proben.

Es ist bekannt, dass es beim Kupfersulfid beim Erhöhen der Ladungsträgerkonzentration vermehrt zu Auger-Rekombination kommt, sodass die PL-Intensität stark reduziert sein kann [114]. Die unterschiedlichen PL-Intensitäten im Maximum können somit durch verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen der Proben erklärt werden, denn wie aus den PDS-Spektren bekannt (vgl. Abb. 5.9 (a)), nimmt die Absorption freier Ladungsträger und damit die Ladungsträgerkonzentration mit zunehmender Tempertemperatur ab.

In den PL-Spektren der getemperten Proben ist bei etwa 2,13 eV ein sehr schwaches Signal zu erkennen. Ein ähnliches Signal wurde in Kapitel 4.2.2 detektiert und als Sauerstoff-Raman-Mode identifiziert. An den Kupfersulfid-Proben wur-

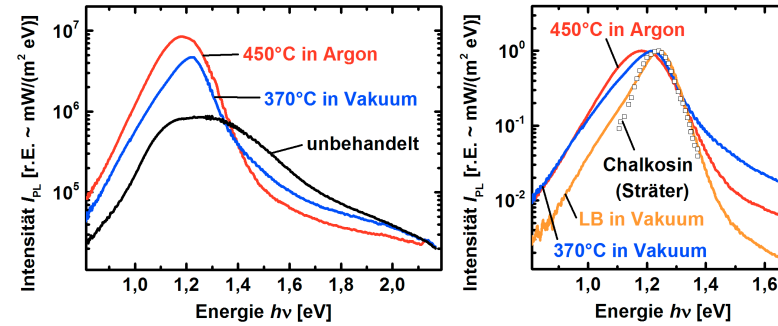


Abbildung 5.11: (a) Repräsentative PL-Spektren von Rastermessungen an unbehandelten, bei 370°C in Vakuum bzw. 450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln. Die Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre mit einer Laserleistung von $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (370°C), $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (450°C) und $20 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (unbehandelt) durchgeführt. Alle Spektren sind auf eine Laserleistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ normiert. (b) Die Spektren der getemperten Proben aus (a) wurden auf eins normiert. Ebenfalls abgebildet ist das PL-Spektrum der Messung nach der Laserbehandlung in Vakuum aus Abb. 5.7 (b) (LB in Vakuum) sowie das PL-Spektrum einer α -Chalkosin-Dünnschicht von Sträter et al. [110].

den jedoch keine weiteren Messungen durchgeführt, welche dieses Signal verifizieren könnten.

Aus den korrigierten PDS-Spektren ist bekannt, dass die Nanopartikel durch die Temperaturbehandlung zum Teil in Chalkosin umgewandelt wurden. Wegen des steileren Anstiegs der Absorption oberhalb von 1,16 eV im Vergleich zu dem Absorptionsanstieg der unbehandelten Partikel, wird ein schmaleres PL-Signal erwartet. Form und Position der PL sind daher konsistent mit den korrigierten PDS-Spektren aus Abb. 5.10 (b). In Abb. 5.11 (b) werden die PL-Spektren der getemperten Proben mit der PL einer α -Chalkosin-Dünnschicht von Sträter et al. verglichen [110]. Das PL-Spektrum der im Vakuum mit dem Laser behandelten Probe aus Abb. 5.7 (b) ist für einen Vergleich ebenfalls hinterlegt. Alle Spektren wurden auf eins normiert. In dieser Darstellung wird deutlich, dass die PL-Signale der im Ofen getemperten Proben eine deutlich größeren HWB haben, als das Spektrum der Dünnschicht. Wird die niederenergetische Flanke der PL-Spektren der in Vakuum getemperten und der mit dem Laser bearbeiteten Probe betrachtet, ist eine schwach ausgeprägte Schulter bei etwa 1,1 eV zu erkennen. Hierbei könnte es sich um eine weitere Emissionsbande handeln, wel-

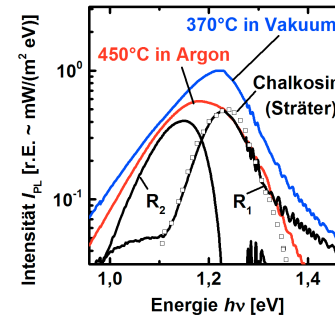


Abbildung 5.12: Das PL-Spektrum der bei 450°C in Argon getemperten Probe wurde skaliert und von dem PL-Spektrum der bei 370°C in Vakuum getemperten Probe subtrahiert (R_1). An das Spektrum R_1 wurde die PL einer α -Chalkosin-Dünnschicht angepasst [110]. Das Spektrum R_1 wurde von dem PL-Signal der in Argon getemperten Probe subtrahiert (R_2).

che die Spektren im Vergleich zum Spektrum von Sträter et al. verbreitert. Die Laserbearbeitung der Nanopartikel in Vakuum erzielt also eine deutlich bessere Materialqualität als das Tempern im Ofen.

Im Folgenden werden die PL-Spektren der getemperten Proben bzgl. der oben angesprochenen zweiten Emissionsbande genauer untersucht. In Abb. 5.11 (b) ist zu erkennen, dass eine entsprechende niederenergetische Emissionsbande bei dem Spektrum der in Argon getemperten Probe stärker ausgeprägt ist als bei dem Spektrum der in Vakuum getemperten Probe, da die Lumineszenz unterhalb von 1,2 eV intensiver ist. Aus diesem Grund wurde das Spektrum der in Argon getemperte Probe in Abb. 5.12 skaliert und von dem Spektrum der in Vakuum getemperten Probe subtrahiert. Das Ergebnis ist mit R_1 bezeichnet. An das erhaltene Spektrum wurde das PL-Signal der α -Chalkosin-Dünnschicht skaliert [110]. Beide Spektren zeigen zwischen 1,1 eV und 1,3 eV eine deutliche Übereinstimmung. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass die Lumineszenz von α -Chalkosin auch in den bei 370°C in Vakuum getemperten Nanopartikeln detektiert wird. Wird des Weiteren angenommen, dass auch die PL der in Argon getemperten Probe aus dem Signal R_1 und einer weiteren Emissionsbande zusammengesetzt ist, so kann diese berechnet werden, indem das Signal R_1 von dem Spektrum der in Argon getemperten Probe subtrahiert wird. Das Ergebnis (R_2) ist ebenfalls in Abb. 5.12 zu sehen. Die berechnete Emissionsbande R_2 hat ein Maximum bei etwa 1,15 eV und eine HWB von 118 meV. Damit ist sie ähnlich breit wie die Bande R_1 (HWB=103 meV).

Um die getemperten Proben auf lokale Fluktuationen der elektronischen Eigen-

schaften zu untersuchen, sind in Abb. 5.13 jeweils die Intensität im PL-Maximum (a) und die HWB (b) der einzelnen Spektren der Rastermessungen gegen die Peakposition E_{PL} für die bei 370°C in Vakuum und bei 450°C in Argon getemperte Probe aufgetragen. Bei der in Argon behandelten Probe ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Intensität und der Peakposition zu erkennen, welcher in Abb. 5.13 (a) durch eine unterbrochene Linie angedeutet ist. Die Intensität nimmt mit Verschiebung der Peakposition zu niedrigen Energien zu. Die Verteilung der HWB (Abb. 5.13 (b)) zeigt bei etwa $E_{\text{PL}} \approx 1,19 \text{ eV}$ ein Maximum und nimmt zu hohen und niedrigen Energien ab (Trend gestrichelt markiert). Ein solches Verhalten ist konsistent mit der Interpretation, dass der PL-Peak im Spektrum der in Argon getemperten Probe aus einer Überlagerung von zwei Emissionsbanden mit Peakpositionen bei etwa 1,15 eV und 1,22 eV besteht, deren Intensitätsverhältnis lokal variiert. Je nach Intensitätsverhältnis zwischen der hochenergetischen und der niederenergetischen Bande, verschiebt der PL-Peak zu hohen oder niedrigen Energien und die HWB nimmt ab. Sind beide Banden gleich intensiv, ist die HWB der PL am größten. Zusätzlich ist es so, dass der PL-Peak zu niedrigeren Energien verschoben ist, je höher die Intensität der niederenergetischen Bande ist.

Bei der in Vakuum getemperten Probe ist sowohl die Verteilung der Intensität im PL-Maximum wie auch die HWB schmaler. Die Intensität im Maximum liegt im Mittel etwa um den Faktor zwei niedriger als bei der bei 450°C getemperten Probe (vgl. Abb. 5.13 (a)). Im Rahmen der Messgenauigkeit sind für diese Probe keine Auffälligkeiten oder Zusammenhänge zwischen den betrachteten Parametern zu erkennen. Das Material hat damit sehr homogene elektronische Eigenschaften. Dennoch passen die Werte zu dem für die in Argon getemperte Probe beschriebenen Trend.

Um eine Abschätzung der globalen Lumineszenzeigenschaften zu erhalten und diese mit der Variation der lokal unterschiedlichen PL vergleichen zu können, wurden aus allen PL-Spektren, welche an der bei 450°C in Argon getemperten Probe aufgenommen wurden, der Mittelwert für die Intensität im Maximum und die HWB berechnet. Diese sind ebenfalls in Abb. 5.13 (a) und (b) gegen die Peakposition aufgetragen (als Sterne markiert). Dieser Vergleich zeigt, dass die makroskopische PL von den Stellen der Probe dominiert wird, welche ein intensives PL-Signal zeigen. Somit ist auch das PL-Maximum zu niedrigeren Energien verschoben (1,1794 eV) als der Durchschnitt der einzelnen Peakpositionen. Die HWB des gemittelten Spektrums ist mit 186 meV ebenfalls breiter als einzelne Spektren der mikroskopischen Messung.

Falls die Kinetik der beiden Emissionsbanden unterschiedlich ist, können sie durch PL-Messungen bei unterschiedlichen Laserleistungen separiert werden. Darum wird die PL der bei 450°C getemperten Probe mit Anregungsleistungen zwischen $2,5 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ und $240 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ gemessen. Diese Messung wurde acht Monate nach dem Temperschnitt bei 450°C in Argon durchgeführt. Die Proben sind in dieser Zeit gealtert, was sich z.B. in reduzierter PL-Effizienz niederschlägt. Die

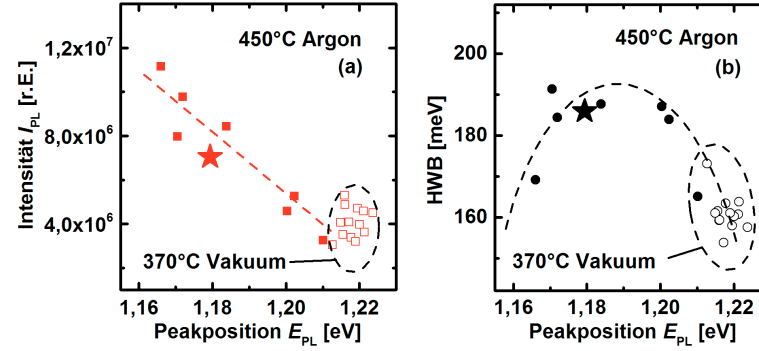


Abbildung 5.13: Intensität im PL-Maximum (a) und HWB (b) der einzelnen Spektren der Rastermessungen aus Abb. 5.11 (a), aufgetragen gegen die Peakposition E_{PL} für die bei 370°C in Vakuum und für die bei 450°C in Argon getemperte Probe. Alle PL-Spektren der in Argon getemperten Probe wurden gemittelt und aus dem gemittelten Spektrum ebenfalls die Intensität im Maximum, HWB und Peakposition bestimmt (markiert als Sterne).

Messungen werden in Abb. 5.14 (a) gezeigt. Bei Anregung mit $2,5 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ ist ein Peak mit Maximum bei $E_{PL} = 1,222 \text{ eV}$ und HWB von 152 meV zu erkennen. Mit steigender Leistung wird das PL-Signal intensiver. Der Peak verschiebt nach $1,199 \text{ eV}$ und die HWB erhöht sich auf 192 meV . In Abb. 5.14 (b) ist die Intensität im PL-Maximum gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Eine Anpassung an die Daten zeigt, dass die PL linear mit der Laserleistung zunimmt. Es gilt also $I_{PL}(\Phi) \propto \Phi^k$ mit $k = 1$, was ein Indiz für einen Band-Band-Übergang ist.

Die Verschiebung der Peakposition zu niedrigen Energien und Zunahme der HWB mit steigender Anregungsleistung kann durch erhöhte Temperatur im Laserfokus erklärt werden. In Abb. 5.15 wurde die Peakposition (a) und die HWB (b) gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Sowohl die Peakposition als auch die HWB erreichen konstante Werte für hohe Laserleistungen. Ein solches Verhalten lässt sich unter der obigen Annahme nur mit einer konstanten Temperatur für hohe Laserleistungen erklären. Unter der Berücksichtigung, dass der PL-Peak aus einer Überlagerung von zwei Emissionsbanden besteht und man annimmt, dass die niederenergetische Bande eine stärkere Anregungsleistungsabhängigkeit hat als die hochenergetische, lässt sich ebenfalls die Verschiebung des PL-Peaks zu niedrigen Energien und die Zunahme der HWB mit steigender Leistung erklären. Einen Hinweis dafür, dass die oben angesprochene niederenergetische Emissionsbande eine andere Kinetik zeigt als die hochenergetische Bande, geben die Steigungen der Flanken der PL-Peaks für Energien $< 1 \text{ eV}$ in Abb. 5.14 (a). Bei

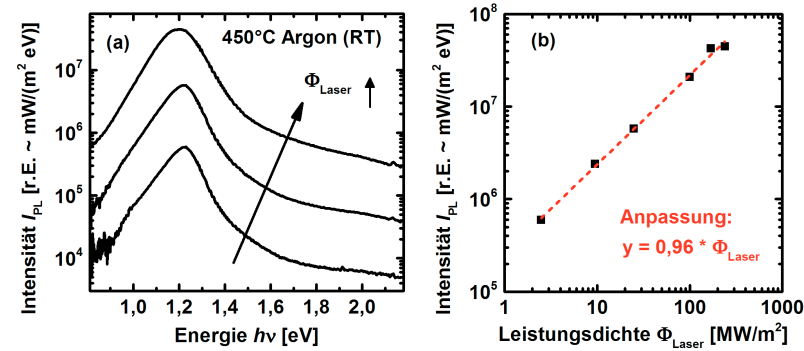


Abbildung 5.14: (a) PL-Messungen an der bei 450°C in Argon getemperten Probe mit Anregungsleistungen von $2,5 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$, $25 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ und $240 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$. Die Messungen wurden acht Monate nach dem Temperschnitt bei 450°C in Argon durchgeführt. Die Proben sind in dieser Zeit gealtert, was sich z.B. in reduzierter PL-Effizienz niederschlägt. (b) Intensität im Maximum der Spektren aus (a), aufgetragen gegen die Laserleistung.

Anregung mit $2,5 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ ist diese Steigung etwas steiler als bei Anregung mit $240 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$, was ein Anzeichen für eine etwas schwächere Überlagerung der beiden Peaks ist. Zusätzlich ist bei Anregung mit $2,5 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$ eine Schulter im Signal bei etwa 1,4 eV zu erkennen, welche bei Anregung mit $240 \times 10^6 \text{ W}/\text{m}^2$, evtl. aufgrund der starken Zunahme dieser Emissionsbande, nicht mehr aufgelöst werden kann. Die Verschiebung des Peaks und die Zunahme der HWB resultiert also möglicherweise aus zwei Effekten, der Temperaturzunahme und unterschiedlicher Kinetik der beiden Emissionsbanden.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass der Grund für die größere HWB und niedrigere Peakposition der PL-Peaks der bei 450°C in Argon getemperten Probe, im Gegensatz zu der bei 370°C im Vakuum getemperten Probe (vgl. Abb. 5.13 (b)), die höhere Anregungslaserleistung ist. Da die HWB, die Peakposition und die PL-Intensität im Maximum aber bei der bei 450°C getemperten Probe lokal stark variieren, bleiben die Argumente für lokal unterschiedliche elektronische Eigenschaften bestehen.

Anhand der Datenlage und im Hinblick auf sehr wenige Literaturbeiträge bezüglich der elektronischen Struktur von Chalkosin und insbesondere den Emissionseigenschaften, gibt es zwei Interpretationen für die beschriebenen Ergebnisse. 1. Eine Erklärung für die Verschiebung der PL der getemperten Proben zu kleinen Energien und die größere HWB im Vergleich mit der PL einer α -Chalkosin-Dünnschicht ist, dass sich durch die hohen Tempertemperaturen partiell β - bzw.

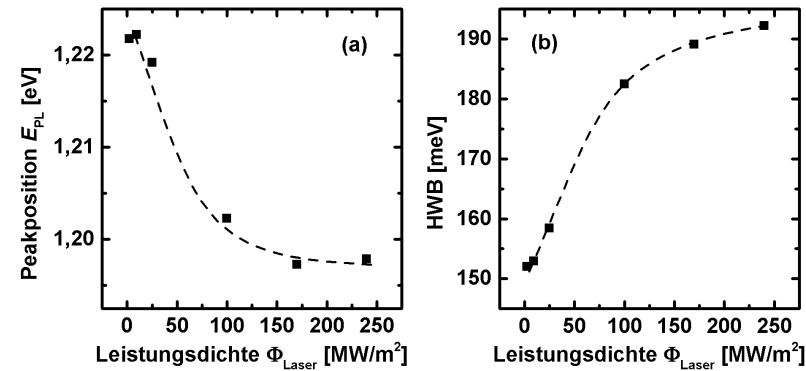


Abbildung 5.15: Peakposition (E_{PL}) (a) und Halbwertsbreite (HWB) (b) der PL-Messungen an der bei 450°C in Argon getemperten Probe aus Abb. 5.14 (a), aufgetragen gegen die Laserleistung.

γ -Chalkosin gebildet hat. Nach dem Phasendiagramm in Abb. 3.10 kommt es bei 376 K bzw. 708 K zum Übergang von α -Chalkosin zu β - bzw. γ -Chalkosin. Ein Übergang von der α - zur β -Phase nach der Behandlung bei 370°C in Vakuum und von der α - zur γ -Phase nach der Temperaturbehandlung bei 450°C in Argon ist also möglich. Wie bereits im Kapitel 5.2.1 erklärt, wird die Bandlücke von monoklinem (α) über hexagonalem (β) bis kubischem (γ) Chalkosin kleiner. Somit ist es möglich, dass die beobachtete zweite Emissionsbande von der Emission der β - oder γ -Phase stammt. Da entsprechende Literatur bzgl. der Lumineszenz der unterschiedlichen Chalkosin-Phasen fehlt, können diese Argumente nicht hinreichend belegt werden. Darum wird die zweite Interpretation präferenziert.

2. Sträter et al. konnten durch temperaturabhängige Messungen der PL von α -Chalkosin zeigen, dass das Material bei niedrigen Temperaturen neben der Emission des Band-Band-Übergangs eine weitere niederenergetische Emissionsbande zeigt, welche sie für $T < 20$ K als Übergang von einem freien zu einem gebundenen Zustand und für $T > 20$ K als Donator-Akzeptor-Übergang interpretieren [110]. Aus den PL-Daten für $T < 20$ K berechneten sie, dass ein Donator- oder Akzeptor-Niveau etwa 125 meV in die Bandlücke verschoben ist. Für den Donator-Akzeptor-Übergang bestimmten sie zwei Ionisierungsenergien von 0,3 meV und 11 meV. Gerade bei Raumtemperatur konnten Sträter et al. den niederenergetischen Peak nicht mehr beobachten. Im Hinblick auf ihre Erkenntnisse ist es also auch möglich, dass es sich bei der niederenergetischen Emissionsbande in den PL-Spektren der Nanopartikel auch um einen Donator-Akzeptor-Paar-Übergang handelt. Dies impliziert natürlich, dass die elektronische Struktur des Materials etwas verändert ist, so z.B. mehr Donator- und Akzeptorzustände vorhanden sind und diese andere Ionisierungsenergien haben, da die niederener-

getische Bande auch bei Raumtemperatur detektiert werden kann. Zusammenfassend konnte durch PDS-Messungen an den getemperten Proben gezeigt werden, dass die Absorption durch freie Ladungsträger im NIR, im Vergleich zu der Absorption des Ausgangsmaterial, deutlich reduziert wurde. Korrigieren der Daten um die Absorption freier Ladungsträger zeigt, dass sich die Phase des Ausgangsmaterials durch die Temperaturbehandlungen bei 370°C in Vakuum und 450°C in Argon geändert hat, und die Absorption nun Ähnlichkeit mit der Absorption von Chalkosin hat. Die Absorptionskante ist im Vergleich zu einer α -Chalkosin-Referenz etwa 50 meV zu niedrigen Energien verschoben. Es gibt Evidenz dafür, dass neben Chalkosin auch noch Djurleit in dem Material vorhanden ist, da die Absorption freier Ladungsträger immer noch stark ist. Die PL-Intensität der getemperten Probe hat im Vergleich zu der PL des Ausgangsmaterials stark zugenommen und die HWB ist kleiner geworden. PL-Rastermessungen geben Hinweis darauf, dass sich die PL der getemperten Probe aus zwei Emissionsbanden zusammensetzt. Während die hochenergetische Bande als α -Chalkosin-Bandkantenlumineszenz interpretiert wird, gibt es in der Literatur Hinweise dafür, dass die niederenergetische Bande durch einen Donator-Akzeptor-Paar-Übergang entsteht.

5.3 Temperaturabhängigkeit der PL von Kupfersulfid-Nanopartikeln

Um mehr über die elektronische Struktur der Kupfersulfid-Nanopartikel zu erfahren, werden in diesem Kapitel PL-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen zuerst an unbehandelten und weiter unten an den temperaturbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln vorgestellt, welche zwischen 83 K und 293 K im Vakuum durchgeführt wurden.

5.3.1 Temperaturabhängigkeit der PL von unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln

In Abb. 5.16 (a) sind exemplarisch drei PL-Spektren gezeigt, welche bei einer Kaltfingertemperatur (T_{Kr}) von 293 K, 183 K und 88 K an unbehandelten Partikeln mit einer Laserleistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ aufgenommen wurden. Bei allen Spektren dominiert zwischen 1 eV und 1,6 eV ein breiter Peak, dessen Form vergleichbar mit den Spektren aus Abb. 5.5 (a) ist. Die Spektren zeigen größere Unterschiede nur unterhalb von 0,9 eV und oberhalb von etwa 1,6 eV. Die Emission der Messung bei 293 K steigt für $E < 0,9 \text{ eV}$ wieder an. Bei 183 K nimmt die Emission in diesem Energiebereich jedoch wieder ab und wird bei 88 K noch schwächer. Oberhalb von 1,6 eV wird der Signalverlauf flacher, je niedriger die Temperatur ist.

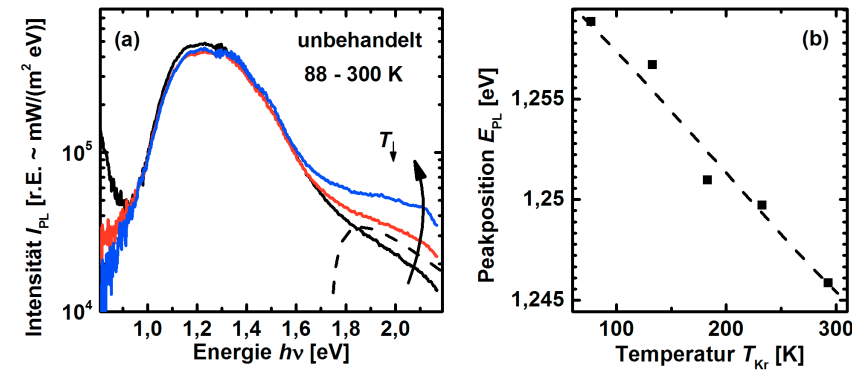


Abbildung 5.16: (a) PL-Messungen an unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln mit einer Anregungsleistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bei einer Proben temperatur T_{Kr} von 293 K, 183 K und 88 K. Für Energien $> 1,7 \text{ eV}$ ist die Emission des direkten Bandübergangs ($1,8 \text{ eV} < E_g < 2,5 \text{ eV}$) von Kupfersulfid schematisch angedeutet (gestrichelt). (b) Peakposition E_{PL} , aufgetragen gegen die Kaltfingertemperatur T_{Kr} .

Da diese Messungen in Vakuum durchgeführt wurden und die Partikel somit durch den Laser leichter erhitzt werden können (vgl. Kapitel 5.2.1), kann die Zunahme des Signals für $E < 0,9 \text{ eV}$ durch einen Temperatureffekt erklärt werden. Insgesamt sind nur sehr wenige temperaturabhängige Effekte zu beobachten, z.B. verändert sich die Steigung der hochenergetischen Flanke des PL-Peaks bei den Spektren kaum. Auch eine Zunahme der PL-Intensität, wie sie mit abnehmender Temperatur zu erwarten wäre, kann nicht verifiziert werden. Stattdessen schwankt die Intensität im Maximum etwa 10% um den maximalen Wert der Messung bei 293 K und es ist kein temperaturabhängiger Zusammenhang festzustellen (weitere Messungen, welche bei 133 K und 233 K durchgeführt wurden, die nicht in Abb. 5.16 (a) gezeigt sind, wurden berücksichtigt). Somit bleibt als deutlichstes Merkmal für eine Temperaturveränderung zwischen den Messungen der spektrale Verlauf für Energien $> 1,6 \text{ eV}$. Um ausschließen zu können, dass die Partikel durch den Energieeintrag des Lasers (auch bei $T_{Kr} = 83 \text{ K}$) aufgeheizt werden, wurden weitere Messungen bei 293 K und 83 K mit $1/4$ der Anregungsleistung durchgeführt. Die Spektren zeigen jedoch keine Veränderung bzgl. Peakposition, HWB und spektralem Verlauf, verglichen mit denen aus Abb. 5.16 (a) (einzig die Intensität ist um $3/4$ reduziert). Ein Temperatureinfluss durch den Laser wird somit ausgeschlossen.

In Abb. 5.16 (b) ist die Peakposition E_{PL} gegen die Kaltfingertemperatur aufgetragen. Die Peakposition wurde ermittelt, indem die energetische Position der

zwei Punkte gemittelt wurde, an denen $2/3$ der maximalen Intensität erreicht wird. Die Peakposition verschiebt mit zunehmender Temperatur von $E_{\text{PL}} = 1,259 \text{ eV}$ ($T_{\text{Kr}} = 83 \text{ K}$) nach $E_{\text{PL}} = 1,246 \text{ eV}$ ($T_{\text{Kr}} = 293 \text{ K}$) und folgt damit der Erwartung einer kleiner werdenden Bandlücke mit zunehmender Temperatur. Die Verschiebung der Bandlücke ist mit etwa $0,06 \text{ meV/K}$ aber sehr gering. Die Emission des Ausgangsmaterials zeigt damit für $E < 1,6 \text{ eV}$ nur sehr schwache Temperaturabhängigkeit. Für die Änderung der Emission für $E > 1,6 \text{ eV}$ gibt es folgende Interpretation: aus Absorptionsmessungen ist bekannt, dass einige Kupfersulfid-Phasen neben dem indirekten Bandübergang einen zweiten Bandübergang mit direktem Charakter zwischen $1,8 \text{ eV}$ und $2,5 \text{ eV}$ haben (vgl. Kapitel 3.3.4). Somit ist es möglich, dass die Emission für $E > 1,6 \text{ eV}$ aus strahlender Rekombination der angeregten Ladungsträger von dem hochenergetischen Bandübergang resultiert. Dieser Übergang zeigt eine stärkere Temperaturabhängigkeit als der niederenergetische und wird darum erst bei tiefen Temperaturen sichtbar. In Abb. 5.16 (a) ist die Emission des hochenergetischen Bandübergangs schematisch als gestrichelter Peak eingezeichnet.

Die PL-Messungen bei unterschiedlichen Probertemperaturen haben also ergeben, dass die PL der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zeigt. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann hier nicht gegeben werden. Es gibt Indizien dafür, dass für Energien $> 1,6 \text{ eV}$ die Emission von einem Bandübergang bei etwa 2 eV gemessen wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass dieser Bandübergang direkten Charakter hat.

5.3.2 Temperaturabhängigkeit der PL von getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln

In Abb. 5.17 sind PL-Spektren abgebildet, welche an bei 370°C in Vakuum und 450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln in Vakuum bei Raumtemperatur (a) und ca. 80 K (b) durchgeführt wurden. Die Anregungsleistung beträgt $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bzw. $8 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bei den Messungen der bei 370°C bzw. 450°C getemperten Proben. Alle Spektren sind für eine bessere Vergleichbarkeit auf eine Leistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ normiert. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Messungen kam es zu Problemen mit dem verwendeten Monochromator, wodurch es zu Verschiebungen der Spektren auf der Energieachse gekommen ist. Anhand des Raman-Signals der Sauerstoffschwingung bei etwa $2,13 \text{ eV}$ im Spektrum der bei 450°C in Argon getemperten Probe (vgl. Kapitel 5.2.4) und anhand von charakteristischen spektralen Verläufen durch die verwendeten Filter in den Daten der InGaAs Messungen, konnte die Position nachträglich korrigiert werden. Es wurde abgeschätzt, dass die Verschiebung nach der Korrektur im Bereich von $\pm 15 \text{ meV}$ liegt.

Die Form der Spektren, welche bei Raumtemperatur aufgenommen wurden (diese ist nicht von dem Problem mit dem Monochromator betroffen), ist im Vergleich

zu den Spektren aus Abb. 5.11 (a) etwas verändert. Die Peakposition der in Argon getemperten Probe liegt bei $E_{\text{PL}} = 1,205 \pm 0,015 \text{ eV}$ und die HWB beträgt 160 meV. Bei der in Vakuum getemperten Probe ist $E_{\text{PL}} = 1,203 \pm 0,015 \text{ eV}$ und die HWB=175 meV. Damit passen auch diese Messungen in die Statistik der Rastermessungen aus Abb. 5.13 (b). Der Unterschied zwischen den Messungen aus diesem und dem vorherigen Kapitel ist die unterschiedliche Atmosphäre. Alle PL-Messungen, welche in diesem Kapitel vorgestellt werden, wurden in Vakuum durchgeführt. Wie schon in Kapitel 5.2.1 erklärt wurde, können grade thermische Effekte (Peakverschiebung, Verbreiterung, etc.) im Vakuum bevorzugt auftreten. Ein Anzeichen für erhöhte Temperatur im Laserfokus der Partikel ist, dass das Signal der bei 370°C in Vakuum getemperten Probe für Energien $< 0,85 \text{ eV}$ wieder ansteigt. In Abb. 5.17 (b) sind die PL-Spektren der getemperten Proben bei einer Kaltfingertemperatur von etwa 80 K abgebildet. Das Spektrum der bei 370°C getemperten Probe ist deutlich schmaler geworden (HWB = 106 meV), sodass eine Schulter unterhalb von 1,2 eV zu erkennen ist. Zusätzlich ist der Peak zu hohen Energien verschoben $E_{\text{PL}} = 1,281 \pm 0,015 \text{ eV}$ und die Intensität im PL-Maximum hat zugenommen. Für $E > 1,6 \text{ eV}$ ist das Signal konstant. Das Signal der bei 450°C getemperten Probe zeigt ein ähnliches Spektrum. Die HWB ist auf 81 meV reduziert, die Peakposition ist nach $E_{\text{PL}} = 1,288 \pm 15 \text{ eV}$ verschoben und es ist ebenfalls eine Schulter im Signal unterhalb von 1,2 eV zu erkennen. Bei dieser Messung wurde der Siliziumdetektor warm, weshalb die Messdaten oberhalb von 1,35 eV verändert sein können und daher gepunktet in Abb. 5.17 (b) eingezeichnet sind. Auch hier ist das Signal für $E > 1,6 \text{ eV}$ konstant.

Die Verschiebung der Peaks zu hohen Energien kann durch die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke erklärt werden und ist ein Indiz dafür, dass es sich bei dieser Emissionsbande um Bandkantenlumineszenz handelt. Sie beträgt bei beiden Proben etwa 75 meV. Sträter et al. haben durch Absorptionsmessungen an α -Chalkosin gezeigt, dass die Urbach-Energie, welche ein Maß für die Fernordnung von Fehlstellen im Material oder auch die Exziton-Phonon-Kopplung sein kann, mit abnehmender Temperatur abnimmt [110]. Dieser Effekt führt dazu, dass die PL mit abnehmender Temperatur schmaler wird, was auch die Verschmälerung der Linienbreite der hier betrachteten PL-Spektren erklären kann. Die Schulter im Signal bei Energien $< 1,2 \text{ eV}$ könnte von der niederenergetischen Bande hervorgerufen werden, welche auch schon in Kapitel 5.2.4 in PL-Spektren der getemperten Proben bei Raumtemperatur identifiziert und als DAP-Übergang interpretiert wurde.

Die Zunahme des Signals für $E > 1,6 \text{ eV}$ bei der in Vakuum getemperten Probe von 290 K nach 80 K wurde auch bei den unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln beobachtet (vgl. 5.16) und als Emission vom direkten Bandübergang interpretiert. Auch Chalkosin hat zwischen 1,8 eV und 2,5 eV einen direkten Bandübergang, weshalb auch in diesem Fall die oben aufgestellte These gültig bleibt.

In Abb. 5.18 ist die Peakposition der PL-Spektren der bei 370°C in Vakuum bzw.

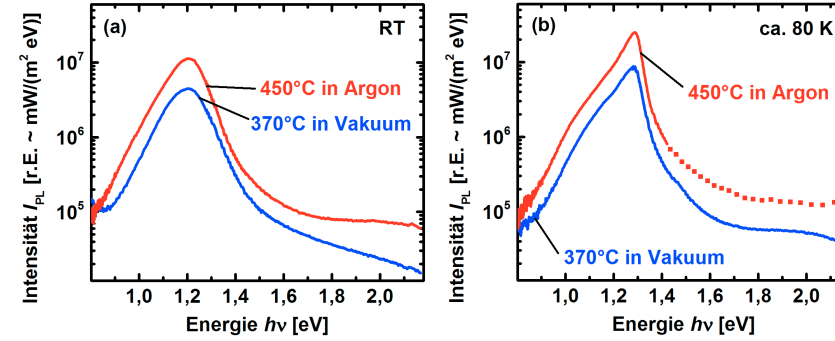


Abbildung 5.17: PL-Messungen bei Raumtemperatur (a) und bei ca. 80 K (b) an bei 370°C in Vakuum bzw. 450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln. Die Messungen der getemperten Proben wurden mit einer Laserleistung von $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (370°C) und $8 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ (450°C) durchgeführt. Alle Spektren wurden auf eine Laserleistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ zur besseren Vergleichbarkeit normiert und sind in Vakuum durchgeführt worden. Während der Messung der bei 450°C getemperten Probe (80 K) wurde der Si-Detektor warm und das Spektrum somit verändert. Der betroffene Teil des Spektrums ist gepunktet abgebildet.

450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln gegen die Kaltfingertemperatur des Kryostaten aufgetragen. Die Peakpositionen der in Argon und der in Vakuum getemperten Proben verschieben mit abnehmender Temperatur zu höheren Energien und zeigen im Rahmen der Fehler damit das gleiche Verhalten. Zum Vergleich ist die Peakposition von PL-Spektren, welche an einer α -Chalkosin-Dünnschicht aufgenommen wurden, gegen die Probentemperatur aufgetragen [110]. Die Position verschiebt ebenfalls mit abnehmender Temperatur zu hohen Energien. E_{PL} erreicht jedoch bei etwa 120 K ein Maximum und nimmt für $T < 120 \text{ K}$ wieder ab. Das Verhalten ist sehr ähnlich zu dem der in Vakuum getemperten Probe. Sträter et al. erklären die Rotverschiebung des Peaks alleine durch die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke und die Blauverschiebung für $T < 120 \text{ K}$ interpretieren sie als Eigenschaft eines DAP-Übergangs oder eines Übergangs von einem freien zu einem gebundenen Zustand [110].

Die Peakpositionen der Daten von Sträter et al. liegen im Schnitt etwa 25 meV höher als die der getemperten Nanopartikel. Hierfür gibt es zwei Erklärungen: entweder ist die Temperatur der Nanopartikel während den Messungen etwa 50 K

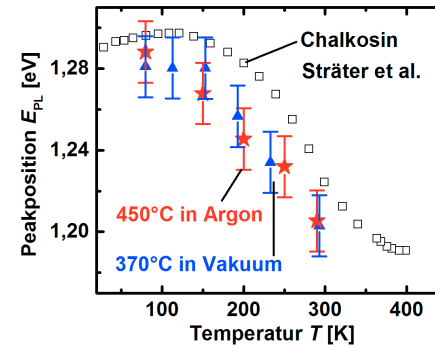


Abbildung 5.18: Peakposition E_{PL} der PL-Spektren der bei 370°C in Vakuum bzw. 450°C in 1 mbar Argonatmosphäre getemperten Kupfersulfid-Nanopartikel, aufgetragen gegen die Kaltfingertemperatur des Kryostaten. Zum Vergleich sind die Peakpositionen von PL-Spektren, welche an einer α -Chalkosin-Dünnschicht aufgenommen wurden, gegen die Proben temperatur aufgetragen [110].

höher als die Temperatur vom Kaltfinger, oder es ist zu einer Verschiebung der Bandlücke aufgrund von Fluktuationen, z.B. durch Verspannungen oder Defekten, gekommen. Aus dem Vergleich der Absorptionsmessung der getemperten Nanopartikel mit einer α -Chalkosin-Probe (vgl. Abb. 5.10) gibt es ebenfalls Hinweise, dass die Bandlücke des Materials etwas zu niedrigen Energien verschoben sein kann.

Die Temperaturabhängigkeit der PL der getemperten Proben hat gezeigt, dass bei beiden Proben die Peakposition mit abnehmender Temperatur zu hohen Energien verschiebt und damit Indizien für einen Band-Band-Übergang zeigt. In Bezug zur PL einer α -Chalkosin-Dünnschicht ist die Peakposition jedoch bei allen Temperaturen zu niedrigen Energien verschoben. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Temperatur der Nanopartikel durch den Laser aufgeheizt wird oder die Bandlücke der Nanopartikel, z.B. aufgrund von Fluktuationen, zu niedrigen Energien verschoben ist. Für Energien $< 1,2$ eV kann bei beiden Proben ein deutliche Schulter im PL-Spektrum bei 80 K detektiert werden. In Bezug zur Literatur wird dieses Signal als Emission von einem DAP-Übergang interpretiert.

5.4 Einbetten der Kupfersulfid-Nanopartikel in amorphes Silizium

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von Kupfersulfid-Nanopartikeln untersucht, welche in amorphes Silizium eingebettet wurden. Dazu wird die Partikellösung nach einer Ultraschallbehandlung auf ein Quarzsubstrat getropft und in Inertgasatmosphäre getrocknet. Auf diese Art bilden sich mehrere Mikrometer große Inseln, welche auf dem Substrat verteilt sind. Auf diese Schicht wird anschließend 50 nm intrinsisches amorphes Silizium (a-Si:H) mittels plasmaunterstützter-CVD (chemischer Gasphasenabscheidung) deponiert. Dafür muss die Probe auf etwa 220°C geheizt werden. Anschließend wird ein Wasserstoffplasma mit 4% Silan gezündet und das a-Si:H abgeschieden. Die Probe wurde zu keinem Zeitpunkt einer Sauerstoffexposition ausgesetzt. Die „extremen“ Depositionsbedingungen können die Kupfersulfid-Nanopartikel verändern. Die Analyse mittels PDS-, Raman- und PL-Messungen wird im Folgenden beschrieben.

In Abb. 5.19 (a) ist das normierte PDS-Signal abgebildet, welches an den in a-Si:H eingebetteten Partikeln gemessen wurde. Zwischen 1,8 eV und 2,7 eV nimmt die Absorption stark zu und geht für Energien > 2,8 eV in Sättigung. Für Energien < 1,2 eV nimmt die Absorption um ca. 20% ab und steigt bis etwa 1,3 eV wieder um 5% an. Die Zunahme der Absorption für Energien < 1,2 eV kann, wie in den vorherigen Kapiteln, durch die Absorption freier Ladungsträger erklärt werden. Zum Vergleich ist das PDS-Signal der bei 450°C in Argon getemperten Probe ebenfalls in Abb. 5.19 (a) abgebildet. Die Absorption durch freie Ladungsträger sind bei diesen Proben vergleichbar. Wie bereits ausführlich diskutiert, handelt es sich bei dem Maximum bei etwa 0,6 eV sehr wahrscheinlich um eine Messungenauigkeit und die Absorption nimmt zu niedrigen Energien weiter zu. Unter der Annahme, dass es sich bei der Absorption unterhalb von 1,2 eV um die Anregung lokalisierter Oberflächenplasmonen handelt, müsste die Resonanzfrequenz dieser Plasmonen bei den in a-Si:H eingebetteten Proben deutlich weiter in den infraroten Energiebereich verschoben sein, denn der Brechungsindex von a-Si:H liegt, im Gegensatz zu dem von CCl₄ ($n \approx 1,5$), bei etwa 3,5. In der Literatur wurde eine Verschiebung der Resonanzfrequenz in Abhängigkeit des Brechungsindex des umgebenden Materials bei Kupfersulfid-Nanopartikeln beobachtet und untersucht [112, 117]. Wie im PDS-Signal der im Ofen getemperten Partikel ist auch bei dem Spektrum der in a-Si:H eingebetteten Probe zwischen 1,2 eV und 1,3 eV ein Absorptionsanstieg zu erkennen, der zu der Bandlücke des Chalkosins passt. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass sich das Material auch beim Einbetten der Partikel in a-Si:H partiell in Chalkosin umgewandelt hat und die Ladungsträgerkonzentration reduziert wurde. Dieser Effekt kann durch die hohe Temperatur erklärt werden, welcher die Probe in der Depositionsanlage ausgesetzt war, aber auch durch das H-Plasma, welches z.B. organisches Material durch reaktive Wasserstoffradikale zerstören und ungesättigte Bindungen passivieren kann.

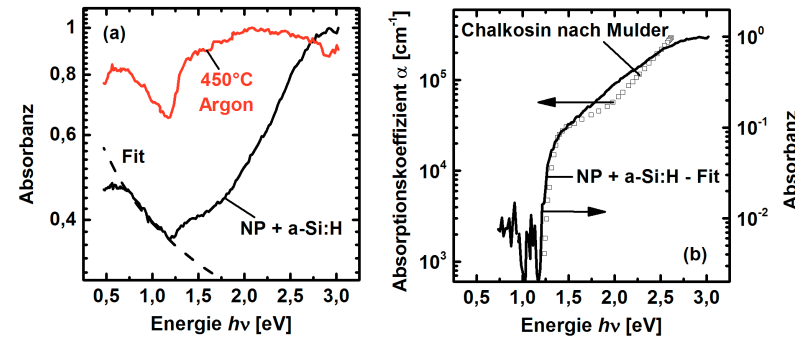


Abbildung 5.19: (a) Normierte PDS-Spektren von Kupfersulfid-Nanopartikel, welche in 50 nm a-Si:H eingebettet wurden und das PDS-Spektrum der bei 450°C in Argonatmosphäre getemperten Probe. An den Absorptionsverlauf der in a-Si:H eingebetteten Partikel wurde zwischen 0,7 eV und 1,2 eV eine polynomiale Funktion angepasst (Fit) und von dem PDS-Signal subtrahiert (NP + a-Si:H - Fit (b)). (b) Absorptionskoeffizient von α -Chalkosin [113] (linke Achse) und korrigiertes PDS-Signal (NP + a-Si:H - Fit) (rechte Achse). Beide Ordinaten decken einen Wertebereich von drei Größenordnungen ab.

Wie in den Kapiteln zuvor, wird auch bei diesem PDS-Spektrum versucht, die fundamentale Absorption des Kupfersulfids sowie des a-Si:H von der Absorption freier Ladungsträger zu trennen. Dazu wird in dem Energiebereich von 0,6 eV bis 1,16 eV eine Funktion $\propto \lambda^n$ angepasst (siehe Abb. 5.19 (a)) und über den gesamten Energiebereich von den PDS-Daten subtrahiert. Für die Anpassung erhält man einen Wert von $n = 2,48$. Das normierte Ergebnis ist in Abb. 5.19 (b) (rechte Achse) gezeigt. Das korrigierte PDS-Signal zeigt jetzt eine Zunahme der Absorption zwischen 1,2 eV und 1,3 eV von mehr als einer Größenordnung. Zu größeren Energien ist der Verlauf deutlich flacher und sättigt bei etwa 2,8 eV. Als Referenz ist der Absorptionskoeffizient von α -Chalkosin nach Mulder auf der linken Achse abgebildet [113]. Beide Ordinaten decken einen Wertebereich von drei Größenordnungen ab und können daher bedingt miteinander verglichen werden. Insbesondere im Bereich der Bandkante von Chalkosin passen die Spektren, bis auf eine geringe Verschiebung der PDS-Werte zu kleinen Energien, sehr gut zusammen. Oberhalb von 1,3 eV zeigen die Daten unterschiedliche Verläufe. Es ist gut möglich, dass das korrigierte PDS-Signal für $E > 1,3$ eV von dem Absorptionsverlauf des a-Si:H dominiert wird, welches erst bei hohen Energien stark absorbiert. Oberhalb von etwa 2 eV ist das PDS-Signal jedoch nicht mehr im Be-

reich schwacher Absorption, sodass die eintretende Sättigung einen Vergleich mit dem Absorptionskoeffizienten nicht mehr ermöglicht.

Da die Chalkosin-Referenz und das korrigierte PDS-Signal im Bereich der Bandlücke gut zusammen passen, ist davon auszugehen, dass das Ausgangsmaterial, zumindest partiell, in Chalkosin umgewandelt wurden. Die leichte Verschiebung der Absorptionskante des korrigierten PDS-Signals zu kleineren Energien im Vergleich mit der α -Chalkosin-Referenz wurde auch schon bei den getemperten Kupfersulfid-Proben aus Kapitel 5.2.3 beobachtet und diskutiert.

Mittels Raman-Messungen an den eingebetteten Partikeln wird untersucht, ob es zur Ausbildung von unerwünschten Phasen durch die Deposition gekommen ist. In Abb. 5.20 (a) sind repräsentative Raman-Messungen gezeigt, welche an den eingebetteten Partikeln (NP + a-Si:H) sowie an einem Quarzsubstrat gemessen wurden, auf das nur 50 nm a-Si:H deponiert wurde (a-Si:H). In beiden Spektren dominiert ein breiter Peak bei 480 cm^{-1} , welcher charakteristisch für a-Si:H ist und transversal optisch ähnlichen Phononen zugeordnet werden kann [151]. Bei etwa 300 cm^{-1} ist eine weitere Emissionsbande zu erkennen, welche bei der Probe mit Nanopartikeln etwas stärker ausgeprägt ist. Hierbei könnte es sich um die Anregung von longitudinal akustisch ähnlichen Phononen im a-Si:H handeln. Zusätzlich scheint diese a-Si:H-Raman-Bande von einem Chalkosin-Raman-Signal überlagert zu sein [125]. Es können keine Moden detektiert werden, welche auf Verunreinigung durch unerwünschte Materialien (wie Kupferoxid oder CuS) schließen lassen.

In Abb. 5.20 (b) sind PL-Spektren gezeigt, welche an den gleichen Positionen wie die Raman-Messungen aus Abb. 5.20 (a) mit einer Laserleistung von $150 \times 10^6\text{ W/m}^2$ aufgenommen wurden. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf eine Laserleistung von $10 \times 10^6\text{ W/m}^2$ normiert. Das PL-Spektrum der Messung, welche an den eingebetteten Nanopartikeln aufgenommen wurde (NP + a-Si:H), wird von einem breiten Emissionspeak mit Maximum bei 1,16 eV dominiert. Das PL-Spektrum der Probe, welche nur mit a-Si:H bedeckt ist (a-Si:H), bleibt zwischen 1,8 eV und 2,2 eV konstant und steigt zu kleinen Energien um zwei Größenordnungen an. Die Emission bei etwa 1,2 eV ist jedoch fast zwei Größenordnungen schwächer als die der Probe mit eingebetteten Partikeln. Zum Vergleich sind ebenfalls die auf eine Anregungsleistung von $10 \times 10^6\text{ W/m}^2$ normierten PL-Spektren der bei 450°C in Argon bzw. 370°C in Vakuum getemperten Proben abgebildet (450°C Argon bzw. 370°C Vakuum). Der spektrale Verlauf zwischen der in Argon getemperten Probe und der Probe mit eingebetteten Nanopartikeln ist sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich nur sehr gering in der Peakposition sowie im Bereich kleiner Energien zwischen 0,8 eV und 0,9 eV. Wird das PL-Signal der a-Si:H-Probe mit einem Faktor von 0,9 multipliziert und vom Signal der Probe mit eingebetteten Nanopartikeln subtrahiert (NP + a-Si - a-Si), so ist der Verlauf des korrigierten PL-Signals, bis auf die leichte Verschiebung der Peakposition, identisch mit dem Verlauf der PL der bei 450°C in Argon getemperten Probe. Aus diesem Grund kann auch aus den PL-Ergebnissen geschlossen werden,

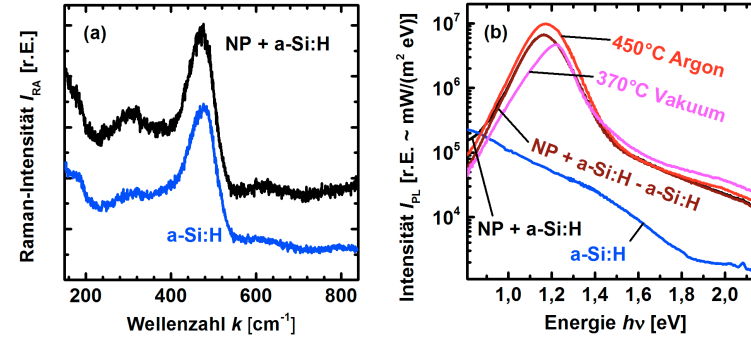


Abbildung 5.20: Raman- (a) und PL-Messung (b) an Kupfersulfid-Nanopartikel, welche in 50 nm a-Si:H eingebettet wurden (NP + a-Si:H) und an einer 50 nm dicken a-Si:H-Referenz-Probe (a-Si:H). Die Spektren wurden mit einer Laserleistung von $150 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ aufgenommen. In (b) ist ebenfalls das PL-Spektrum einer bei 450°C in Argon und einer bei 370°C in Vakuum getemperten Probe mit Anregungsleistung von $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bzw. $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ abgebildet. Die PL vom a-Si:H wurde mit einem Faktor von 0,9 multipliziert und von dem PL-Signal der eingebetteten Nanopartikel subtrahiert (NP + a-Si:H - a-Si:H). Alle PL-Spektren wurden auf eine Anregungsleistung von $10 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ normiert.

dass sich die Nanopartikel aus der ursprünglichen Phase größtenteils in Chalkosin umgewandelt haben. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den PDS-Ergebnissen. Die unterschiedliche Form der PL-Peaks und Peakpositionen zwischen der Probe, welche bei 370°C getempert wurde und den beiden anderen, kann durch die unterschiedlichen Laserleistungen erklärt werden. Diese ist bei der Messung der in Vakuum getemperten Probe etwa eine Größenordnung geringer. Wie in Kapitel 5.2.4 erklärt, nimmt die PL-Intensität im Maximum proportional zur Laserleistung zu und der PL-Peak wird breiter und verschiebt zu niedrigeren Energien. Zwei Ursachen erklären dieses Verhalten, erhöhte Temperatur und starke Zunahme der niederenergetischen Emissionsbande. Obwohl die in Vakuum getemperten Partikel einer deutlich höheren Temperatur ausgesetzt waren als die eingebetteten Partikel, ist deren PL-Intensität im Maximum geringer. Daher wird vermutet, dass die Veränderung kein reiner Temperatureffekt, sondern ebenso ein Effekt der Behandlung im H-Plasma ist.

Bei dem Vergleich der PL-Intensität in Abb. 5.20 (b) muss beachtet werden, dass der Anregungslaser teilweise im a-Si:H absorbiert wird, bevor er das Kupfersulfid erreicht. Genutzt wird ein Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Bei dieser

Energie (2,33 eV) ist der Absorptionskoeffizient von a-Si:H schon im Bereich von 10^5 cm^{-1} . Bei einer a-Si:H-Schichtdicke von 50 nm wird somit bereits die halbe Laserleistung im a-Si:H absorbiert, bevor sie die Nanopartikel erreicht. Um zu ermitteln, ob die Quantenausbeute der PL der Nanopartikel durch die Einbettung, z.B. durch Passivierung von Oberflächendefekten, erhöht wird, wurden PL-Messungen mit einer Anregungswellenlänge von 752 nm (1,65 eV) durchgeführt. Das a-Si:H ist in diesem Energiebereich transparent, während das Kupfersulfid wegen der Bandlücke von etwa 1,2-1,3 eV einen hohen Absorptionskoeffizient hat (vgl. Abb. 3.11). In Abb. 5.21 (a) ist der Vergleich zwischen der PL von unbehandelten Partikeln und der von in 50 nm a-Si:H eingebetteten Kupfersulfid-Nanopartikeln gezeigt. Die Anregungsleistung beträgt $300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ mit 752 nm. Das Spektrum der Probe mit eingebetteten Partikel ist ähnlich zu dem Spektrum, welches an unbehandelten Partikeln mit 532 nm Anregungswellenlänge aufgenommen wurde und zeigt einen sehr breiten PL-Peak mit Maximum bei etwa 1,21 eV (vgl. 5.5 (a)). Die PL der Probe mit eingebetteten Nanopartikeln hat ein Emissionsmaximum bei 1,16 eV und die Intensität im Maximum ist um fast zwei Größenordnungen intensiver.

In Abb. 5.21 (b) ist der Vergleich der PL-Messungen der bei 450°C in Argon bzw. 370°C in Vakuum getemperten Partikel bei Anregung mit 532 nm und $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bzw. $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ sowie die PL der in a-Si:H eingebetteten Partikel bei Anregung mit 752 nm und $300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ dargestellt. Alle Spektren sind für den Vergleich der PL-Intensitäten auf die gleiche Photonenflussdichte normiert. Auch bei diesen Messungen sind die PL-Spektren der bei 450°C in Argon getemperten Probe und der Probe mit eingebetteten Nanopartikeln sehr ähnlich (Intensitätsunterschied von einem Faktor drei), weshalb angenommen wird, dass die elektronische Struktur des Kupfersulfids vergleichbar ist. Die PL im Maximum ist bei der Probe mit eingebetteten Kupfersulfid-Nanopartikeln damit fast eine Größenordnung intensiver als die PL der bei 370°C in Vakuum getemperten Probe. Da die Probe während der Einbettung nur einer Temperatur von 220°C ausgesetzt war, wird in diesem Vergleich noch deutlicher, dass nicht nur eine Temperaturbehandlung die PL-Effizienz erhöhen kann, sondern auch das H-Plasma und das a-Si:H starken Einfluss (z.B. durch das Passivieren von ungesättigten Bindungen an der Oberfläche und somit Reduzierung der Defektdichte) auf die elektronischen Eigenschaften haben kann.

Generell zeigt die starke PL der Kupfersulfid-Nanopartikel nach der Einbettung in a-Si:H, dass die elektronischen Eigenschaften des Materials stark verbessert wurden. Durch Vergleich mit PL-Spektren, welche an getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln aufgenommen wurden, konnte gezeigt werden, dass die Erhöhung der PL-Effizienz kein reiner Temperatureffekt ist, sondern ebenso durch passivierende Eigenschaften des H-Plasma und des a-Si:H erklärt werden kann.

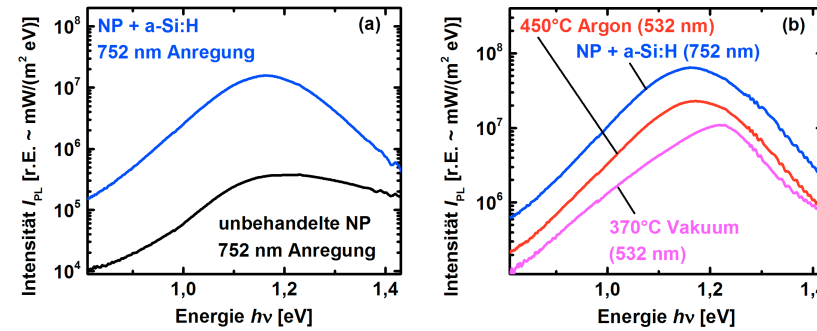


Abbildung 5.21: (a) PL-Messung an unbehandelten und an in 50 nm a-Si:H eingebetteten Kupfersulfid-Nanopartikeln mit einer Anregungsleistung von $300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ und 752 nm Anregungswellenlänge. (b) PL-Messung an in 50 nm a-Si:H eingebetteten Kupfersulfid-Nanopartikeln mit einer Anregungsleistung von $300 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ und 752 nm Anregungswellenlänge sowie PL-Messung an bei 450°C in Argon bzw. 370°C in Vakuum getemperten Kupfersulfid-Nanopartikeln mit Anregungsleistung von $220 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ bzw. $14 \times 10^6 \text{ W/m}^2$ und 532 nm Anregungswellenlänge. Alle Spektren wurden auf dieselbe Photonenflussdichte des jeweiligen Anregungslasers normiert.

5.5 Kupfersulfid Diskussion und Zusammenfassung

Die Kupfersulfid-Nanopartikel der Ruhr-Universität Bochum wurden in ionischer Flüssigkeit mittels Mikrowellenreaktor hergestellt und sollten in der α -Chalkosin-Phase mit einem Partikeldurchmesser von etwa 70 nm vorliegen. TEM-Hellfeldbilder belegen, dass der mittlere Durchmesser 70 nm beträgt, die Partikel aber teilweise agglomeriert sind. Zusätzlich ist zu erkennen, dass einzelne Partikel aus einem monokristallinen Kern mit einer etwa 2 nm dicken amorphen Hülle bestehen (vgl. Abb. 5.1 (a) und (b)). XRD-Messungen an diesen Nanopartikeln zeigen, dass die Nanopartikel in mehreren Kupfersulfid-Phasen vorliegen. Durch den Vergleich des aufgenommenen Diffraktogramms mit Pulverspektren von unterschiedlichen Kupfersulfid-Phasen wurde evaluiert, dass die Nanopartikel zum größten Teil in der Djurleit-Phase vorliegen. Als weitere Phasen wurden *high* Digenit sowie tetragonales Chalkosin identifiziert (vgl. Abb. 5.2). Absorptionsmessungen an den Nanopartikeln mittels PDS zeigen einen Anstieg der Absorption zwischen 1,6 eV und 2,4 eV, welcher als fundamentale Absorption der Nanopartikel interpretiert wird. Von 1,5 eV zu niedrigen Energien nimmt die Absorption wieder zu. Bei etwa 0,6 eV hat das PDS-Signal ein Maxi-

mum. Der Absorptionsverlauf im NIR passt zu der Absorption von lokalisierten Oberflächenplasmonen, welche bei Kupfersulfid-Nanopartikel beobachtet und untersucht worden sind (Partikeldurchmesser meistens < 10 nm). Durch weitere Absorptionsmessungen im NIR konnte gezeigt werden, dass die Absorption auch für Energien $< 0,6$ eV weiter zunimmt. Daher wird der Absorptionsanstieg im NIR als Absorption von freien Ladungsträgern interpretiert. Um die fundamentale Absorption der Nanopartikel von der Absorption freier Ladungsträger zu trennen, wurde an den Verlauf des PDS-Signals zwischen 0,6 eV und 1,5 eV eine polynomiale Funktion $\propto \lambda^n$ angepasst (λ entspricht der Wellenlänge) und über den gesamten Spektralbereich von den Daten subtrahiert. Das korrigierte PDS-Signal zeigt zwischen 1,3 eV und 2 eV gute Übereinstimmung mit dem Absorptionskoeffizient von Djurleit [113] (vgl. Abb. 3.11 (b)).

PL-Messungen an den unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikeln bei Raumtemperatur zeigen ein Spektrum mit breitem PL-Peak bei etwa 1,23 eV und einer Halbwertsbreite von etwa 360 meV (vgl. Abb. 5.5 (a)). Im Vergleich mit einem PL-Spektrum einer α -Chalkosin-Probe [110] ist zu erkennen, dass der Peak zwar an ähnlicher Position liegt, das PL-Signal der Vergleichsprobe jedoch deutlich schmaler ist. Das Ergebnis lässt vermuten, dass die PL von unterschiedlichen Kupfersulfid-Phasen detektiert wird (z.B. Djurleit, Chalkosin und Digenit). Der spektrale Verlauf des PL-Signals ist konsistent mit dem Absorptionsverhalten der Nanopartikel, welches aus PDS-Messungen bekannt ist und deckt sich auch mit den Erkenntnissen aus XRD-Messungen. Durch PL-Messungen bei unterschiedlichen Anregungsleistungen wurde gezeigt, dass die PL-Intensität proportional mit der Laserleistung zunimmt. Dies ist ein Indiz für einen Band-Band-Übergang. Unterschiedliche Emissionsbanden konnten durch dieses Experiment nicht identifiziert werden. Raman-Messungen an den Nanopartikeln zeigen ein sehr schwaches Raman-Signal, welches in Bezug zu Daten der Literatur teilweise dem Chalkosin zugeordnet werden kann (vgl. Abb. 5.5 (a)).

Durch eine Temperaturbehandlung der Nanopartikel wurde versucht, die elektronischen Eigenschaften des Ausgangsmaterials, z.B. durch das Ausheilen von Defekten, zu verbessern. Durch eine Laserbearbeitung der Nanopartikel in Stickstoffatmosphäre und in Vakuum konnte das Ausgangsmaterial stark modifiziert werden. Die PL-Intensität hat nach der Behandlung in Stickstoff um eine und nach der Behandlung in Vakuum um fast zwei Größenordnungen im Maximum zugenommen. Zusätzlich hat sich die HWB in beiden Fällen um zwei drittel reduziert. Es ist davon auszugehen, dass durch die Temperaturbehandlung nicht stöchiometrisches Cu_xS durch das Abdampfen von Schwefel in Cu_2S umgewandelt wurde. Im Vergleich der PL-Spektren nach den Laserbehandlungen mit der PL einer α -Chalkosin-Probe ist zu erkennen, dass die Peakpositionen vergleichbar sind, die HWB der mit dem Laser behandelten Proben jedoch etwas größer sind. Dennoch wird gefolgert, dass sich das Ausgangsmaterial durch die Laserbehandlung in α -Chalkosin umgewandelt hat.

Tempern des Ausgangsmaterials bei 370°C in Vakuum bzw. 450°C in 1mbar Argonatmosphäre hat die elektronischen Eigenschaften des Materials ebenfalls stark verändert. Durch PDS-Messungen an den getemperten Proben wurde gezeigt, dass die Absorption durch freie Ladungsträger stark reduziert wurde. Auch die fundamentale Absorption der Nanopartikel hat sich verändert und zeigt einen deutlichen Anstieg der Absorption zwischen 1,2 eV und 1,3 eV. Korrigieren der PDS-Spektren um die Absorption der freien Ladungsträger und anschließender Vergleich mit unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von Kupfersulfid zeigt, bis auf eine Verschiebung der Absorptionskante um 50 meV zu niedrigen Energien, gute Übereinstimmung mit dem Absorptionskoeffizient von Chalkosin (vgl. Abb. 5.10 (b)). Gerade die Probe, welche bei 370°C in Vakuum getempert wurde, zeigt durch die immer noch hohe Absorption freier Ladungsträger und Abweichungen von dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten von Chalkosin zwischen 1,3 eV und 1,6 eV, dass auch noch andere Phasen (z.B. Djurleit) im Material vorliegen. PL-Rastermessungen, welche an den getemperten Proben durchgeführt wurden, zeigen, dass die Peakintensität bei den getemperten Proben um etwa eine Größenordnung im Vergleich zu der PL der unbehandelten Partikel zugenommen hat (vgl. Abb. 5.11 (a)). Die Auswertung der HWB, Peakposition und Intensität im Maximum geben deutliche Hinweise dafür, dass die PL aus mindestens zwei Emissionsbanden besteht. Während die hochenergetische Bande als α -Chalkosin-Bandkantenlumineszenz interpretiert wird, gibt es in der Literatur Hinweise dafür, dass die niederenergetische Bande durch einen Donator-Akzeptor-Paar-Übergang entsteht.

PL-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen an den unbehandelten Nanopartikeln haben gezeigt, dass deren PL nur eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zwischen 80 K und 290 K zeigt. Eine leichte Verschiebung der Peakposition zu hohen Energien mit abnehmender Temperatur wurde verifiziert und als temperaturabhängige Verschiebung der Bandlücke interpretiert. Temperaturänderungen zeigen in der PL oberhalb von 1,6 eV größeren Einfluss auf den spektralen Verlauf als unterhalb von 1,6 eV. Aus diesem Grund wird angenommen, dass es sich bei der Lumineszenz für $E > 1,6$ eV um Emission vom direkten Bandübergang handelt, welcher bei einigen Kupfersulfid-Phasen zwischen 1,8 eV und 2,5 eV liegt, und eine andere Temperaturabhängigkeit zeigen kann als der indirekte Übergang bei 1,2 eV bis 1,3 eV.

Auch an den getemperten Proben wurde die PL in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Bei beiden Proben verschiebt der PL-Peak bei einer Temperaturänderung von 290 K nach 80 K um etwa 75 meV zu hohen Energien. Zusätzlich wird die HWB der Peaks etwa halbiert. Unterhalb von 1,2 eV konnte bei beiden Proben eine deutliche Schulter im Signal detektiert werden. Diese wird im Hinblick auf die Ergebnisse der vorherigen Kapitel als Emissionsbande eines DAP-Übergangs interpretiert. Die ermittelten Peakpositionen in Abhängigkeit von der Temperatur sind im Vergleich zu der Peakposition der

Bandkantenlumineszenz einer α -Chalkosin-Probe etwa 25 meV zu niedrigeren Energien verschoben, zeigen aber eine ähnliche Temperaturabhängigkeit. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass es sich bei dem PL-Peak der getemperten Proben um α -Chalkosin-Bandkantenlumineszenz handelt. Für die Verschiebung der Peaks zu niedrigen Energien gibt es zwei Erklärungen: der Anregungslaser könnte die Temperatur der Proben erhöhen und so die Bandlücke verschieben, oder es kommt zu einer Verschiebung der Bandlücke aufgrund von Fluktuationen, z.B. durch Gitterverspannungen oder Defekte.

Die Kupfersulfid-Nanopartikel wurden in 50 nm amorphes Silizium (a-Si:H) eingebettet, um zu untersuchen, ob die Depositionsmethode (PECVD) mit dem Material kompatibel ist und ob und inwiefern das Kupfersulfid modifiziert wird. Durch Raman-Messungen an den eingebetteten Nanopartikeln wurde gezeigt, dass amorphes Silizium auf den Nanopartikeln deponiert wurde. Raman-Moden von unerwünschten Materialien wurden nicht detektiert (vgl. Abb. 5.20 (a)). In den PDS-Spektren kann auch nach der Einbettung der Nanopartikel die Absorption von freien Ladungsträgern nachgewiesen werden. Die Zunahme der Absorption von 1,5 eV zu hohen Energien wird als Absorption vom a-Si:H interpretiert. Nach der Korrektur der Daten um die Absorption freier Ladungsträger zeigt die Absorption im Energiebereich von 1,2 eV bis 1,3 eV deutliche Übereinstimmung mit dem Absorptionskoeffizient von α -Chalkosin. Durch PL-Messungen mit einem 752 nm (1,65 eV) Anregungslaser, welcher selektiv im Kupfersulfid absorbiert wird, da a-Si:H bei dieser Energie transparent ist, wurde gezeigt, dass die Form des PL-Spektrums der eingebetteten Partikel sehr ähnlich zu dem Spektrum ist, welches an der bei 450°C in Argon getemperten Probe aufgenommen wurde. Somit wird gefolgert, dass sich das Material in α -Chalkosin umgewandelt hat. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die PL im Maximum fast eine Größenordnungen intensiver ist als die PL der bei 370°C in Vakuum getemperten Partikel. Da die Probe während der Einbettung nur einer Temperatur von 220°C ausgesetzt war und somit die Zunahme der PL-Intensität nicht alleine auf die Temperaturbehandlung zurückgeführt werden kann, wird vermutet, dass das Wasserstoffplasma während der a-Si:H-Deposition und das a-Si:H die Defektkonzentration der Nanopartikel reduziert hat, indem z.B. ungesättigte Bindungen an der Oberfläche passiviert wurden.

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden halbleitende Nanopartikel bezüglich ihrer Eignung als aktive Absorbermaterialien für die Photovoltaik untersucht. Die Materialien Kupferoxid (CuO und Cu_2O) und Kupfersulfid (Cu_2S) haben durch ihre Umweltverträglichkeit, hohe Verfügbarkeit und geringe Gewinnungskosten, gekoppelt mit optischen Eigenschaften, wie geeigneter Bandlücke und hohem Absorptionskoeffizient oberhalb der Bandlücke, das Potential, kostengünstige und qualitativ hochwertige Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen zu werden. Das vorgestellte Zell-Konzept hat den Vorteil, dass der Herstellungsprozess und die Optimierung der Absorbermaterialien von der Modulproduktion getrennt wird. Auf diese Art können Nanopartikel mit hoher elektronischer Qualität z.B. durch Hochtemperaturprozesse oder in chemisch reaktiver Umgebung hergestellt werden.

In **Kapitel 4** wurden die bereits abgeschlossenen Arbeiten an den CuO - und Cu_2O -Nanopartikeln zusammengefasst. Es hat sich herausgestellt, dass Tempern der Partikel unter den richtigen Bedingungen zu sehr hoher Materialqualität führt. Anschließend wurden beide Materialien bezüglich ihrer optoelektronischen und strukturellen Eigenschaften mittels Mikro-Raman- und PL-Spektroskopie analysiert. Besonderer Fokus wurde dabei auf die Defektstruktur und exzitoni-sche Struktur von Cu_2O gelegt.

CuO -Proben wurde bei unterschiedlichen Leistungen mit dem Laser in Luft und in Stickstoffatmosphäre behandelt und mittels Raman- und PL-Spektroskopie bezüglich der strukturellen sowie elektronischen Eigenschaften analysiert. Durch die Behandlung in Luft wurde die Mikrostruktur der CuO -Partikel verbessert und die Defektkonzentration verringert, was sich in einer starken Zunahme der CuO -Bandkantenlumineszenz bei 1,4 eV auswirkte. Die Behandlung der CuO -Nanopartikel in Stickstoffatmosphäre führte zu einer Phasenumwandlung zum Cu_2O . Dieser Phasenübergang wurde durch Cu_2O -Raman-Signale und Cu_2O -Bandkantenlumineszenz bei etwa 2 eV belegt. Intensive Defektlumineszenz für $E < 1,8$ eV von Kupfer- und Sauerstofffehlstellen zeigte jedoch, dass das Material eine hohe Defektkonzentration aufweist.

Die PL einer im Ofen bei 1000°C in Stickstoffatmosphäre behandelten Cu_2O -Probe zeigt intensive exzitoni-sche Emission bei 2 eV und sehr schwache Defektemission für $E < 1,8$ eV. Durch Mikro-Raman- und PL-Rastermessungen wurde festgestellt, dass die Variation der strukturellen Eigenschaften über der Probe sehr gering ist, während die Variation der elektronischen Eigenschaf-

ten, insbesondere der Defektstruktur, sehr groß ist. PL-Messungen bei tiefen Temperaturen zeigten, dass es auch leichte Variationen bzgl. der exzitonischen Struktur über der Probe gibt. Die Charakterisierung der Defektstruktur der Cu_2O -Probe wurde durch PL-Messungen bei einer Probertemperatur von 93 K realisiert. Es konnten Emissionsbanden bei 1,12 eV und 1,17 eV als Übergang von tief in der Bandlücke liegenden Defektzuständen zum Akzeptorniveau sowie Donator-Akzeptor-Paar-Übergang identifiziert werden. Weiterhin wurden Emissionsbanden bei 1,35 eV, 1,49 eV und 1,71 eV als Emissionen von Kupfer- sowie einfach und zweifach geladenen Sauerstofffehlstellen interpretiert. Einer Emissionsbande bei 1,89 eV konnte die Rekombination eines Exziton-Defekt-Komplexes zugeordnet werden.

Die Cu_2O -Bandkantenlumineszenz wurde als phononenunterstützte exzitonische Emission identifiziert. Durch PL-Messungen bei Temperaturen zwischen 90 K und 290 K konnte die Größe der exzitonischen Bandlücke und die Halbwertsbreite der exzitonischen Emission, welche besonders durch Verspannungen im Kristall und die Defektkonzentration beeinflusst werden, mit Literaturwerten von hochreinem Cu_2O -Volumenmaterial verglichen werden. Als Ergebnis wurde eine erhöhte Defektkonzentration bei dem vorliegenden Cu_2O -Material festgestellt. Ein Zusammenhang zwischen den Rekombinationskanälen der Defekte und der Exzitonen konnte quantitativ nicht hergestellt werden. Es gab jedoch qualitative Evidenz dafür, dass der Defektübergang der zweifach geladenen Sauerstofffehlstelle mit der exzitonischen Rekombination gekoppelt ist.

In **Kapitel 5** wurden Kupfersulfid-Nanopartikel bezüglich ihrer Phase, ihres Absorptionsverhaltens und der elektronischen Struktur untersucht. Durch thermische Behandlungen wurde das Material modifiziert und mittels Raman-, PL- und PDS-Messungen im Hinblick auf die optoelektronischen Eigenschaften charakterisiert. Letztlich wurde untersucht, inwiefern die optoelektronischen Eigenschaften modifiziert werden, wenn die Nanopartikel in amorphes Silizium eingebettet werden.

Durch TEM- und XRD-Messungen wurde gezeigt, dass die Kupfersulfid-Nanopartikel aus einem Phasengemisch von Djurleit ($\text{Cu}_{1,96}\text{S}$), *high* Digenit ($\text{Cu}_{1,8}\text{S}$) und tetragonalem Chalkosin (Cu_2S) bestehen. Das Ausgangsmaterial zeigt eine starke Absorption von freien Ladungsträgern unterhalb von 1,5 eV, welche insbesondere von den nicht-stöchiometrischen Cu_xS -Phasen ($1 < x < 2$) hervorgerufen wird. Die PL der unbehandelten Kupfersulfid-Nanopartikel ist sehr schwach und breit und wird als Emission von unterschiedlichen Kupfersulfid-Phasen interpretiert.

Durch eine Temperaturbehandlung konnte das Kupfersulfid in die α -Chalkosin-Phase (Cu_2S) umgewandelt werden. Die Absorption freier Ladungsträger hat deutlich abgenommen und es wurde eine Absorptionskante bei etwa 1,2 eV detektiert, welche als α -Chalkosin-Bandkante interpretiert wird. Zusätzlich konnte ein intensives PL-Signal mit Maximum bei 1,2 eV detektiert werden.

Es wurde herausgearbeitet, dass es sich bei dem Signal um eine Überlagerung von zwei Emissionsbanden handelt, welche bei Raumtemperatur bei etwa 1,15 eV und 1,23 eV liegen. Die hochenergetische Bande wurde als Chalkosin-Bandkantenlumineszenz und die niederenergetische als Donator-Akzeptor-Paar-Übergang interpretiert. PL-Messungen bei tiefen Temperaturen zeigten ebenfalls, dass die Bandkantenlumineszenz eine ähnliche Temperaturabhängigkeit aufweist wie die PL einer α -Chalkosin-Probe aus der Literatur. Auch die Emissionsbande des DAP-Übergangs wurde als niederenergetische Schulter in den PL-Spektren der getemperten Proben bei 80 K detektiert.

Mittels plasmaunterstützter-CVD wurden 50 nm amorphes Silizium (a-Si:H) auf eine Probe mit Kupfersulfid-Nanopartikeln deponiert und anschließend die Einflüsse der Depositionsbedingungen und des a-Si:H auf die optoelektronischen Eigenschaften der Nanopartikel untersucht. PL-Messungen mit partieller Anregung der Kupfersulfid-Nanopartikel zeigten, dass das Material in Chalkosin umgewandelt wurde und die PL-Effizienz im Vergleich zu den im Ofen getemperten Proben deutlich zugenommen hat. Die Verbesserung der Materialqualität konnte zum Teil durch passivierende Eigenschaften des Wasserstoff-Plasma und des a-Si:H erklärt werden.

Die Ergebnisse dieser und vorangegangener Arbeiten haben gezeigt, dass zur Optimierung von qualitativ hochwertigem Cu_2O eine Temperaturbehandlung von 1000°C in Stickstoffatmosphäre nötig ist. Somit ist bei diesem Material die Entkopplung von Materialoptimierung und Modulproduktion sehr wichtig. Da noch nicht vollständig geklärt ist, welche Dotierung CuO hat und eine n-Dotierung von Cu_2O bis heute nicht geglückt ist, sind vorerst nur Hetero- und Schottky-Barriere-Solarzellen mit den Materialien realisierbar. Gerade beim Einbettungsprozess von Kupferoxid-Nanopartikel in amorphes Silizium kann es zur Reduzierung des Materials zu elementarem Kupfer kommen. Die Depositionsprozesse müssen dementsprechend angepasst und optimiert werden.

Die Kupfersulfid-Nanopartikel sind durch den hohen Absorptionskoeffizienten oberhalb der Bandlücke und die intensive Bandkantenlumineszenz (und der damit hohen quasi-Fermi-Energieaufspaltung) als Absorbermaterial für Solarzellen geeignet. Die starke Bandkantenlumineszenz der in a-Si:H eingebetteten α -Chalkosin-Nanopartikel ist ein vielversprechendes Indiz dafür, dass mit diesem Material eine „proof of concept“ Solarzelle hergestellt werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2013*, International Energy Agency, 2014.
- [2] Green, M., Emery, K., Hishikawa, K., Warta, W., and D., E., Progress in Photovoltaics Research and Applications **22** (2014) 1.
- [3] Wadia, C. N., *Establishing Iron Pyrite (FeS_2) and Chalcocite (Cu_2S) as a Novel Material Pair for Low Cost Photovoltaic Devices*, PhD thesis, University of California, Berkeley, 2008.
- [4] Li, L. et al., Energy & Environmental Science **4** (2011) 2586.
- [5] Shaban, M., Nakashima, K., Yokoyama, W., and Yoshitake, T., Japanese Journal of Applied Physics **46** (2007) L667.
- [6] Papadimitriou, L., Economou, N. A., and Trivich, D., Solar Cells **13** (1981) 73.
- [7] Herion, J., Niekisch, E., and Scharl, G., Solar Energy Materials **4** (1980) 101.
- [8] Lukashev, P., Lambrecht, W., Kotani, T., and van Schilfgaarde, M., Physical Review B **76** (2007) 195202.
- [9] Xu, Q. et al., Applied Physics Letters **100** (2012) 061906.
- [10] Nuys, M., *Characterization & Modification of Copper and Iron Oxide Nanoparticles for Application as Absorber Material in Silicon based Thin Film Solar Cells*, PhD thesis, RWTH Aachen, 2013.
- [11] Bergmann, J., Charakterisierung und Modifizierung von CuO und Cu₂O Nanopartikel für Dünnschichtsolarzellen, Master's thesis, RWTH Aachen, 2012.
- [12] Flohre, J., Charakterisierung und Modifizierung von Halbleitenden Nanopartikeln für Solarzellen, Master's thesis, RWTH Aachen, 2010.
- [13] Smekal, A., Die Naturwissenschaften **11** (1923) 873.

- [14] Finkbeiner, S., Daub, E., and Würfel, P., Maximum open-circuit voltage for solar cell silicon from absolute intensities of photoluminescence, in *Proceedings of the 11th E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference*, pages 320–324, 1992.
- [15] Rakhshani, A., Solid State Electronics **29** (1986) 7.
- [16] Coughlin, J. R., U.S. Bureau of Mines Bulletin **20** (1954) 542.
- [17] Wrigh, M. R., *The Hall Effect and Electrical Conductivity of Single Crystal Cuprous-Oxide*, PhD thesis, Wayne State University, Detroit, 1962.
- [18] O’Keeffe, M. and Moore, W. J., The Journal of Chemical Physics **36** (1962) 3009.
- [19] Grondahl, L. O., Unidirectional current carrying device, 1925.
- [20] Grondahl, L. O. and Geiger, P. H., Transactions Transactions of Institute of Electrical Engineers **46** (1927) 215.
- [21] Assimios, J. and Trivich, D., Jounal of Applied Physics **44** (1973) 1687.
- [22] Oslén, L. C. and Bohara, R. C., Experimental and theoretical studies of Cu_2O Schottky barrier solar cells, in *Proceedings of the 11th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, page 381, 1975.
- [23] Wang, E. Y., Trivich, D., Sawalha, H., and Thomas, G., Proceedings COM-PILES International Conference, Dhahran, Saudi Arabia (1976) 643.
- [24] Trivich, D., Wang, E. Y., Kom, R. J., and Ho, F., Cuprous oxide Schottky barrier photovoltaic chells, in *Procceedings of 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, page 875, 1976.
- [25] Noguet, C. et al., Cuprous oxide as a photovoltaic converter, in *Proceedings of the 1st European Community Photovoltaic Conference*, page 1170, D. Reidel Publishing C., 1978.
- [26] Olsen, L. C. and Bohara, R. C., Explanation of low barrier heights obtained for Cu_2O Schottky barrier solar cells, in *Proceedings of the 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, page 1251, 1978.
- [27] Toth, R., Kilkson, R., and Trivich, D., Journal of Applied Physics **31** (1960) 1117.
- [28] Rakhshani, A., Al Jassar, A., and Varghese, J., Thin Solid Films **148** (1987) 191.
- [29] Drobny, V. and Pulfrey, L., Thin Solid Films **61** (1979) 89.

- [30] Minami, T., Nishi, Y., and Miyata, T., Applied Physics Express **6** (2013) 044101.
- [31] Hulin, D. A., Mysyrowicz, C., and Benoit a la Guillaume, Physical Review Letters **45** (1980) 1970.
- [32] Snoke, D., Wolfe, J., and Mysyrowicz, A., Physical Review B **41** (1990) 171.
- [33] Snoke, D., Braun, D., and Cardona, M., Physical Review B **44** (1991) 2991.
- [34] Wouters, M. and Carusotto, I., Physical Review Letters **99** (2007) 140402.
- [35] Nikitine, S., Grun, J., and Sieskind, M., Journal of Physics and Chemistry of Solids **17** (1961) 292 .
- [36] Elliott, R., Physical Review **124** (1961) 340.
- [37] Ito, T., Yamaguchi, H., Masumi, T., and Adachi, S., Journal of the Physics Society of Japan **67** (1998) 2125.
- [38] Hodby, J. and Jenkins, T., Journal of Physics C: Solid State Physics **9** (1976) 1429.
- [39] Ito, T. and Masumi, T., Journal of the Physical Society of Japan **66** (1997) 2185.
- [40] Matsumoto, H., Saito, K., and Hasuo, M., Solid State Communicationst **97** (1996) 125.
- [41] Rakhshani, A. E. and Varghese, J., Physica Status Solidi (A) **101** (1987) 479.
- [42] Malerba, C. et al., Solar Energy Materials and Solar Cells **95** (2011) 2848.
- [43] Grün, J., Sieskind, M., and Nikitine, S., Journal of Physics and Chemistry of Solids (1961) 189.
- [44] Weichmann, F. and Reyes, J., Canadian Journal of Physics **58** (1980) 325.
- [45] Varshni, Y., Physica **34** (1967) 149.
- [46] Prevot, B., Carabatos, C., and Sieskind, M., Physica Status Solidi (A) **10** (1972) 455.
- [47] Zouaghi, M., Physica Status Solidi (A) **11** (1972) 219.
- [48] Zouaghi, M., Prevot, B., Carabatos, C., and Sieskind, M., Physica Status Solidi (A) **449** (1972).

- [49] Bloem, J., Philips Research Reports **13** (1958) 167.
- [50] Gorban, J. S., Gritsenko, Y. I., and Rudk, S. N., Soviet Phys. - Solid State **3** (1962) 1559.
- [51] Bloem, L., Van der Houven, A. J., and Kröger, F. A., Physica (1956) 1254.
- [52] Porat, O. and Riess, I., Solid State Ionics **74** (1994) 229.
- [53] Xue, J. and Dieckmann, R., Journal of Physics and Chemistry of Solids **51** (1990) 1263.
- [54] Peterson, N. and Wiley, C., Journal of Physics and Chemistry of Solids **45** (1984) 281.
- [55] Peterson, N. and Wiley, C., Journal of Physics and Chemistry of Solids **45** (1984) 295.
- [56] Harukawa, N., Murakami, S., and Tamon, S., Journal of Luminescence **89** (2000) 1231.
- [57] Birman, J., Solid State Communications **13** (1973) 1189.
- [58] Ito, T., Yamaguchi, H., Okabe, K., and Masumi, T., Journal of Materials Science **33** (1998) 3566.
- [59] Kaufman, R. G. and Hawkins, R. T., Journal of The Electrochemical Society **131** (1884) 385.
- [60] Meyer, B. K. et al., Physica Status Solidi (B) **249** (2012) 1487.
- [61] Reydellet, J., Balkanski, M., and Trivich, D., Physica Status Solidi (B) **175** (1972) 175.
- [62] Balkanski, M., Nusimovici, M., and Reydellet, J., Solid State Communications **7** (1969) 815.
- [63] Compaan, A. and Cummins, H., Physical Review B **6** (1972) 4753.
- [64] Chrzanowski, J. and Irwin, J., Solid state communications **70** (1989) 5.
- [65] Hagemann, H., Bill, H., Walker, E., and François, M., Solid state communications **73** (1990) 447.
- [66] Guha, S., Peebles, D., and Wieting, J., Bulletin of Materials Science **14** (1991) 539.
- [67] Sbrink, S. A. and Norrby, L. J., Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry **26** (1970) 8.

- [68] Roos, A. and Karlsson, B., Solar Energy Materials **7** (1983) 467.
- [69] Koffyberg, F. P., Journal of Applied Physics **53** (1982) 1173.
- [70] Marabelli, F., Physical Review B **52** (1995) 1433.
- [71] Suda, S., Fujitsu, S., Koumoto, K., and Yanagida, H., Japanese Journal of Applied Physics **31** (1992) 2488.
- [72] Peng, Y. et al., Journal of Applied Physics **111** (2012) 103708.
- [73] Suda, S., Fujitsu, S., Koumoto, K., and Yanagida, H., Journal of Applied Physics **37** (1966) 184.
- [74] Mukherjee, N. et al., Materials Letters **65** (2011) 3248 .
- [75] Al-Gaashani, R., Radiman, S., Tabet, N., and Daud, A. R., Journal of Alloys and Compounds **509** (2011) 8761.
- [76] Vila, M., Diaz-Guerra, C., and Piqueras, J., Journal of Physics D: Applied Physics **43** (2010) 125403.
- [77] Huang, C.-Y., Chatterjee, A., Liu, S., Wu, S., and Cheng, C.-L., Applied Surface Science **256** (2010) 3688 .
- [78] Dagher, S., Haik, Y., Ayesh, A. I., and Tit, N., Journal of Luminescence **151** (2014) 149 .
- [79] Chang, S. S., Lee, H. J., and Park, H. J., Ceramics International **31** (2005) 411.
- [80] Dumon, A., Lichanot, A., and Gromb, S., Journal de Chimie Physique **71** (1974) 407.
- [81] Cook, W., *Phase Changes in Cu₂S as a Function of Temperature*, PhD thesis, Case Western Reserve University, Cleveland, 1971.
- [82] Will, G., Hinze, E., and Abdelrahman, A. R. M., European Journal of Mineralogy **14** (2002) 591.
- [83] Morimoto, N., Koto, K., and Shimazaki, Y., American Mineralogist **54** (1969) 1256.
- [84] Morimoto, N. and Koto, K., American Mineralogist **55** (1970) 106.
- [85] Morimoto, N. and Gyobu, A., American Mineralogist **56** (1971) 1189.
- [86] Barton, P., Economic Geology **68** (1973) 455.

- [87] Potter, R., *Economic Geology* **72** (1977) 1524.
- [88] Chakrabarti, D. and Laughlin, D., *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **4** (1983) 253.
- [89] Evans, H., *Science* **203** (1979) 356.
- [90] Evans, H. T., *American Mineralogist* **66** (1981) 807.
- [91] Djurle, S., *Acta Chemica Scandinavica* **12** (1958) 1415.
- [92] Evans, H., *Nature Physical Science* **232** (1971) 69.
- [93] Evans, H., *Zeitschrift für Kristallographie* **150** (1979) 299.
- [94] Buerger, M. and Wuensch, B., *Science* **141** (1963) 276.
- [95] Wuensch, B. J. and Buerger, M. J., *Mineralogical Society of America* **1** (1963) 164.
- [96] Takeda, H., Donnay, J., and Roseboom, E., *Zeitschrift für Kristallographie* **125** (1967) 404.
- [97] Morimoto, N. and Kullerud, G., *American Mineralogist* **48** (1963) 110.
- [98] Mulder, B., *Physica Status Solidi (A)* **18** (1973) 633.
- [99] Machani, T., Rossi, D., and Golden, B., *Chemistry of Materials* **23** (2011) 5491.
- [100] Reynolds, D. C., Leies, B. M., Antes, L. L., and Marburger, R. E., *Physical Review* **96** (1954) 533.
- [101] Rastogi, A., Salkalachen, S., and Bhide, V., *Thin Solid Films* **52** (1978) 1.
- [102] Riha, S. C. et al., *ACS applied materials & interfaces* **5** (2013) 10302.
- [103] Lotfipour, M., Machani, T., Rossi, D. P., and Plass, K. E., *Chemistry of Materials* **23** (2011) 3032.
- [104] Zhao, Y. et al., *Journal of the American Chemical Society* **131** (2009) 4253.
- [105] Rastogi, A. and Salkalachen, S., *Thin Solid Films* **97** (1982) 191.
- [106] Marshall, R. and Mitra, S. S., *Juornal of Applied Physics* **36** (1965) 3882.
- [107] Partain, L. D. et al., *Journal of Applied Physics* **54** (1983) 6708.
- [108] Arjona, F., Elizalde, E., and Garcia-Camarero, E., *Solar Energy Materials* **1** (1979) 379.

- [109] Aperathitis, E., Bryant, F., and Scott, C., Solar Energy Materials **20** (1990) 15.
- [110] Sträter, H. et al., Journal of Applied Physics **114** (2013) 233506.
- [111] Nair, M., Guerrero, L., and Nair, P., Semiconductor science and Technology **13** (1998) 1164.
- [112] Luther, J. M., Jain, P. K., Ewers, T., and Alivisatos, a. P., Nature materials **10** (2011) 361.
- [113] Mulder, B., Physica Status Solidi (A) **13** (1972) 79.
- [114] Kriegel, I. et al., Journal of the American Chemical Society **134** (2011) 1583.
- [115] Pankove, J. I., *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall, Inc., 1971.
- [116] Kriegel, I. et al., Journal of the American Chemical Society Nano **7** (2013) 4367.
- [117] Xie, Y., Carbone, L., Nobile, C., and Grillo, V., Journal of the American Chemical Society (2013) 7352.
- [118] Hsu, S., Bryks, W., and Tao, A., Chemistry of Materials **24** (2012) 3765.
- [119] Loferski, J., Shewchun, J., and Mittleman, S., Solar Energy Materials **1** (1979) 157.
- [120] Hwang, H., Loferski, J., DeMeo, E., and Beaulieu, R., Journal of Crystal Growth **59** (1982) 425.
- [121] Al-Achkar, M. and Scott, C., Solar Energy Materials and Solar Cells **27** (1992) 253.
- [122] Siol, S. et al., Journal of Physics D: Applied Physics **46** (2013) 495112.
- [123] Mernagh, T. P. and Trudu, A. G., Chemical Geology **103** (1993) 113.
- [124] Ishii, M., Shibata, K., and Nozaki, H., Journal of Solid State Chemistry **105** (1993) 504.
- [125] Parker, G., Woods, R., and Hope, G., Proceedings of the Electrochemistry in Mineral and Metal Processing VI **6** (2003) 181.
- [126] Munce, C. G., Parker, G. K., Holt, S. A., and Hope, G. A., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **295** (2007) 152.

- [127] Li, J., Zhu, X., and Wadsworth, M., Raman spectroscopy of natural and oxidized metal sulfides, in *Proceeding of the Fourth Extraction and Processing Division Congress*, page 229, 1993.
- [128] Nuys, M., Flohre, J., Leidinger, C., Köhler, F., and Carius, R., Copper oxide nanoparticles for thin film photovoltaics, in *Symposium F Oxide Semiconductors and Thin Films*, volume 1494 of *MRS Proceedings*, pages 333–338, 2013.
- [129] Neuburger, M., *Zeitschrift für Physik* **67** (1931) 845.
- [130] Grün, J., Sieskind, M., and Nikitine, S., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **22** (1961) 119.
- [131] Dahl, P. and Switendick, A., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **27** (1966) 931.
- [132] Xu, J. F. et al., *Journal of Raman Spectroscopy* **30** (1999) 413.
- [133] Flohre, J., Nuys, M., Leidinger, C., Köhler, F., and Carius, R., CuO and Cu₂O Nanoparticles for Thin Film Photovoltaics, in *Symposium C Compound Semiconductors: Thin-Film Photovoltaics, LEDs and Smart Energy Controls*, volume 1538 of *MRS Proceedings*, pages 197–202, 2013.
- [134] Cooper, D. E., Bajaj, J., and Newman, P. R., *Journal of Crystal Growth* **56** (1988) 544.
- [135] Taguchi, T., Shirafuji, J., and Inuishi, Y., *Physica Status Solidi (B)* **68** (1975) 727.
- [136] Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 92. Auflage.*, Taylor & Francis, 2011.
- [137] Petroff, Y., *Physical Review B* **12** (1975) 2488.
- [138] Jolk, A. and Klingshirn, C., *Physica Status Solidi (B)* **206** (1998) 841.
- [139] Fröhlich, D., Kenkies, R., Uihlein, C., and Schwab, C., *Physical Review Letters* **43** (1979) 1260.
- [140] Petroff, Y., Yu, P., and Shen, Y., *Physical Review Letters* **29** (1972) 1558.
- [141] Gastev, S., Kaplyanskii, A., and Skolov, N., *Solid State Communications* **42** (1982) 389.
- [142] Duvvury, C., Kenway, D., and Weichman, F., *Journal of Luminescence* **10** (1975) 415.

- [143] Snoke, D., Shields, A., and Cardona, M., Physical Review B **45** (1992) 693.
- [144] Sun, Y., Wong, G., and Ketterson, J., Journal of Luminescence **110** (2004) 125.
- [145] Kreingold, F. and Makarov, V., Soviet Physics - Solid State **15** (1973) 890.
- [146] Papadimitriou, L., Solid State Electronics **36** (1993) 431.
- [147] Wu, D., Zhang, Q., and Tao, M., Physical Review B **73** (2006) 235206.
- [148] Bruker AXS. TOPAS V4, Journal of Physics and Chemistry of Solids (2008).
- [149] Janosi, A., Acta Crystallographica **17** (1964) 311.
- [150] Gasymov, G., Asadov, Y., Guseinov, G., Gezalov, M., and Belov, N., Doklady Akademii Nauk SSSR **239** (1978) 846.
- [151] Brodsky, M., Cardona, M., and Cuomo, J., Physical Review B **16** (1977) 3556.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Personen bedanken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ein besonderer Dank gilt dabei:

- meinem Erstgutachter und Institutsleiter Prof. Dr. U. Rau für die Begutachtung der Arbeit und die Möglichkeit, die Experimente am IEK-5 des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können
- Prof. Dr. S. Mantl für die Annahme der Aufgabe des Zweitgutachters
- Prof. Dr. R. Carius für die sehr gute Betreuung, viele interessante Diskussionen und Unterstützung besonders auch in der Endphase
- dem Nanopartikel Team bestehend aus Maurice Nuys, Christine Leidinger, Dr. Stefan Muthmann und Jan Mock für viele hilfreiche, anregende und lustige Diskussionen, für gute Zusammenarbeit sowie der partiellen Durchsicht dieser Arbeit
- Markus Hülsbeck für die Unterstützung und Hilfe bei dem experimentellen Aufbau und der Durchführung der Experimente
- Oliver Thimm und Josef Klomfaß für die Durchführung der PDS-Messungen
- Dr. Florian Köhler für einige XRD-Messungen sowie für die Durchsicht dieser Arbeit
- Dr. Thomas Christian Mathias Müller für einige FTIR-Messungen
- Dr. Martina Luysberg und Robert Imlau für die Durchführung der TEM-Messungen
- Prof. Dr. R. Fischer und seinem Team für die Synthese und Bereitstellung der Kupfersulfid-Nanopartikel
- Andrea Mülheims, Susanne Grieben und Petra Lorbach für die Hilfe bei allen administrativen Angelegenheiten
- der IEK-5 Kickerrunde für stets amüsante Mittagspausen
- meiner Frau Jessica für die Unterstützung Zuhause
- und allen anderen die es verdienen an dieser Stelle genannt zu werden.

Band / Volume 365

Automated Magnetic Divertor Design for Optimal Power Exhaust

M. Blommaert (2017), xxiv, 220 pp

ISBN: 978-3-95806-216-0

Band / Volume 366

PEM-Elektrolyse-Systeme zur Anwendung in Power-to-Gas Anlagen

G. Tjarks (2017), IV, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-217-7

Band / Volume 367

Fundamental Insights into the Radium Uptake into Barite by Atom Probe Tomography and Electron Microscopy

J. Weber (2017), IX, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-220-7

Band / Volume 368

Entwicklung von elektronenleitenden Schutzschichten gegen die anodische Auflösung von Stromsammlern in neuartigen „Dual-Ionen“-Energiespeichern

G. Teucher (2017), VIII, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-222-1

Band / Volume 369

Herstellung und Charakterisierung oxiddispersionsverstärkter Haftvermittlerschichten

J. Bergholz (2017), V, 133, II pp

ISBN: 978-3-95806-223-8

Band / Volume 370

Performance of Plasma Facing Materials under Thermal and Plasma Exposure

I. Steudel (2017), XVI, 150 pp

ISBN: 978-3-95806-226-9

Band / Volume 371

The Impact of Transient Thermal Loads on Beryllium as Plasma Facing Material

B. Spilker (2017), XII, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-227-6

Band / Volume 372

Analysis and Simulation of Macroscopic Defects in Cu(In,Ga)Se₂ Photovoltaic Thin Film Modules

B. Mistic (2017), iv, 147 pp

ISBN: 978-3-95806-228-3

Band / Volume 373

Chemical and physical properties of sodium ionic conductors for solid-state batteries

M. Guin (2017), ix, 126 pp
ISBN: 978-3-95806-229-0

Band / Volume 374

Prediction of Oxidation Induced Life Time for FCC Materials at High Temperature Operation

R. Duan (2017), vi, 180 pp
ISBN: 978-3-95806-230-6

Band / Volume 375

Microstructure Evolution of Laves Phase Strengthened Ferritic Steels for High Temperature Applications

J. K. Lopez Barrilao (2017), XVI, 134 pp
ISBN: 978-3-95806-231-3

Band / Volume 376

**Drying front formation in topmost soil layers as evaporative restraint
Non-invasive monitoring by magnetic resonance and numerical simulation**

S. Merz (2017), xxii, 108 pp
ISBN: 978-3-95806-234-4

Band / Volume 377

Low Temperature Thin-Film Silicon Solar Cells on Flexible Plastic Substrates

K. Wilken (2017), 194 pp
ISBN: 978-3-95806-235-1

Band / Volume 378

Dissolution Behaviour of Innovative Inert Matrix Fuels for Recycling of Minor Actinides

E. L. Mühr-Ebert (2017), xii, 164 pp
ISBN: 978-3-95806-238-2

Band / Volume 379

Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen

J. Flohre (2017), 141, ii pp
ISBN: 978-3-95806-241-2

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://wwwzb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Charakterisierung und Modifizierung von Kupferoxid- und Kupfersulfid-Nanopartikeln für Dünnschichtsolarzellen

Jan Flohre

