

Synthese von Zinkchalkogenid- Mischkristallen durch Anionenaustauschreaktionen an der fest/gas-Grenzfläche

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Hendrik Roth

geboren am 24. Februar 1980 in Hannover

März 2008

Referent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. Paul Heitjans

Tag der Promotion: 26.03.2008

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2004 bis Januar 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des interessanten Themas und sein immerwährendes Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hannover, danke ich für die Übernahme des Korreferats sowie die fruchtbaren Diskussionen.

Außerdem möchte ich mich herzlich bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Dr. Binnewies und Professor Dr. Umland bedanken. Das fröhliche und freundschaftliche Arbeitsklima hat viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle Frau Dr. Sonja Locmelis und Herrn Dr. Sebastian Hein für die ausdauernde Diskussionsbereitschaft und kritische Durchsicht des Manuskripts, sowie Frau Hilka Saal für die Einweisung in „Turbomole“.

Herrn Dr. Sylvio Indris danke ich u.a. für die Einführung in das Programm „Igor“, Herrn Dr. T. M. Gesing danke ich für die Durchführung der Rietveld-Analysen.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern, Birgit und Stephan Roth, für ihre ständige Unterstützung, die mir das Studium und die anschließende Promotion überhaupt erst ermöglicht hat.

Inhaltsübersicht

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Mischkristallbildung von Zinkchalkogeniden durch fest/gas-Reaktionen an den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$, $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ und $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ untersucht. Im Zuge dieser Reaktion findet an der Phasengrenze ein Anionenaustausch statt, die anschließende Diffusion der Fremdatome in den Kristall führt im untersuchten Zeitfenster zu einer Bildung von Mischkristallen mit einem Konzentrationsgradienten.

In den einzelnen Systemen wird die Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts von Reaktionszeit, -temperatur sowie von Druck und Zusammensetzung der Gasphase beschrieben. Anhand dieser Daten werden Diffusionskoeffizienten für die Chalkogen-Anionen in den Kristallen bestimmt und die Frage diskutiert, inwieweit Diffusionsprozesse im festen Zustand einen Anteil an der Mischphasenbildung bei chemischen Transportreaktionen haben können.

Es kann gezeigt werden, dass in der fest/gas-Reaktion von ZnSe-Kristallen mit Schwefeldampf die Bildung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischphasen mit einem definierten Konzentrationsgradienten gelingt. Für die Diffusion von Schwefelatomen in ZnSe wird ein temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient ermittelt, mit einem Vorfaktor $D_0 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Aktivierungsenergie $E_A = 2,2 \text{ eV}$. Mit diesen ermittelten Werten kann unter Bezugnahme auf die Kinetik des chemischen Transports ausgeschlossen werden, dass die Mischkristallbildung durch Diffusion im festen Zustand einen essentiellen Teilschritt des chemischen Transports darstellt.

Bei der Reaktion von ZnS mit Selendampf wird in den untersuchten Zeiträumen kein nennenswerter Einbau von Selenatomen in den Kristall beobachtet, sondern stattdessen ein Zerfall des Kristalls sowie eine Abscheidung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Partikeln. Für die Bildung dieser Partikel muss ein chemischer Transport über die Gasphase erfolgen.

Die Reaktion von ZnTe mit Schwefeldampf führt zu einer Zerstörung des Kristalls und der Entstehung von $\text{ZnTe}_x\text{S}_{1-x}$ - bzw. $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischkristallen.

Schlagwörter: Mischkristalle, Diffusion, chemischer Transport, Chalkogenide

Abstract

The formation of solid solutions of zinc chalcogenides by solid/gas-reactions in the reaction systems $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$, $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ und $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ are described in this dissertation. These phase interfaces go on by an anion exchange at the surface. In the observed timeframe, subsequent diffusion processes of the foreign atoms into the crystal lead to mixed crystals with a concentration gradient.

The reaction progress is characterized regarding the dependence of reaction time, -temperature as well as pressure and composition of the gas phase. The diffusion coefficients of the chalcogenides shall be determined on the basis of these data as well as the clarification whether solid state diffusion could be a partial reaction of the chemical transport or not.

In the solid/gas-reaction of ZnSe-crystals with sulphur vapour $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -mixed phases with a defined concentration gradient are obtained. Regarding the diffusion of sulphur atoms in ZnSe a temperature dependent diffusion coefficient with a prefactor of $D_0 = 7.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ and an activation energy of $E_A = 2.2 \text{ eV}$ is achieved. These values imply that solid state diffusion is not an essential reaction step of the chemical transport.

In the system $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ instead of an assembling of selenium atoms into the ZnS crystals a disaggregation of the crystals is found accompanying a separation of $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -particles. These particles must result from a chemical transport reaction.

The solid/gas-reaction reaction of ZnTe with sulphur vapour leads to a disintegration of the crystals into separated $\text{ZnTe}_x\text{S}_{1-x}$ - and $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -mixed crystals.

Key Words: mixed crystals, diffusion, chemical transport, chalcogenides

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	10
2	Ionische Mischkristalle: Eigenschaften und Anwendungsgebiete	12
2.1	Feste Lösungen	12
2.2	Halbleiter	14
3	Zinkchalkogenide	17
3.1	Kristallographische Eigenschaften	17
3.1.1	ZnS	18
3.1.2	ZnSe	19
3.1.3	ZnTe	20
3.1.4	ZnS/ZnSe	21
3.1.5	ZnS/ZnTe	21
3.2	Anwendungsgebiete	22
4	Diffusion in Festkörpern	24
4.1	Phänomenologische Beschreibung	24
4.2	Abhängigkeit der Diffusion von der Kristall-fehlordnung	26
4.2.1	Nulldimensionale Kristallfehler	26
4.2.2	Eindimensionale Kristallfehler	26
4.2.3	Zweidimensionale Kristallfehler	28
4.3	Diffusionsmechanismen in Kristallen	28
4.3.1	Direkte Diffusionsmechanismen	29
4.3.1.1	Direkter Zwischengittermechanismus (Interstitial Mechanism)	29
4.3.2	Indirekte Diffusionsmechanismen	30

4.3.2.1	Leerstellenmechanismus (Vacancy Mechanism)	30
4.3.2.2	Doppelleerstellenmechanismus.....	31
4.3.2.3	Indirekter Zwischengittermechanismus (Interstitialcy Mechanism)	32
4.3.3	Interstitiell-substitutionelle Mechanismen	32
4.3.3.1	Dissoziativer Mechanismus	33
4.3.3.2	Verdrängungsmechanismus (Kick-Out-Mechanism)	33
4.4	Atomistische Betrachtung der Diffusion	33
4.4.1	Der Korrelationsfaktor	34
4.4.2	Temperaturabhängigkeit des Diffusionsprozesses.....	35
4.4.3	Diffusion an Grenzflächen.....	36
4.5	Spezielle mathematische Lösungen der Diffusions-gleichung	37
4.5.1	Diffusion aus einer Dünnschicht.....	37
4.5.2	Diffusion in eine halb-unendliche Probe bei konstanter Konzentration an der Oberfläche	38
5	Analytische Methoden	40
5.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	40
5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	42
5.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	42
6	Experimenteller Teil.....	44
6.1	Durchführung der fest/gas-Reaktionen	44
6.2	Untersuchte Stoffsysteme	47
6.2.1	Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche im System ZnSe(s)/S _x (g).....	47
6.2.2	Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche im System ZnS(s)/Se _x (g).....	49
6.2.3	Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche im System ZnTe(s)/S _x (g)	50
7	Ergebnisse und Diskussion	51
7.1	Die Reaktion im fest/gas-System ZnSe(s)/S _x (g).....	51
7.1.1	Die Zeitabhängigkeit der Schwefeldiffusion	57
7.1.2	Auswirkungen des Drucks des Schwefels in der Gasphase auf die Diffusionsgeschwindigkeit.....	59

7.1.3	Die Temperaturabhängigkeit der Schwefeldiffusion	60
7.1.3.1	Vergleich der Schwefeldiffusion in Zinkselenid-Polykristallen und -Einkristallen	62
7.1.3.2	Berechnung des Diffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Schwefelatomen in Zinkselenid-Einkristallen	65
7.2	Die Reaktion im fest/gas-System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x\text{(g)}$	67
7.2.1	Konzentrationsverlauf des Selen im Kristall	74
7.2.1.1	Temperatur- und Druckabhängigkeit	75
7.2.2	Mechanismus des Seleneinbaus	79
7.3	Vergleich der Austauschvorgänge in den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x\text{(g)}$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x\text{(g)}$	81
7.3.1	Thermodynamik des Anionenaustauschs	81
7.3.2	Einfluss und Zusammensetzung der Gasphase	82
7.3.2.1	Zusammensetzung an der Oberfläche der Mischkristalle	87
7.3.3	Mögliche Gründe für die nicht-erfolgende Volumendiffusion von Selenatomen in ZnS	89
7.4	Frühere Untersuchungen zur Festkörperdiffusion in den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x\text{(g)}$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x\text{(g)}$	91
7.4.1	Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit	95
7.5	Der Diffusionsmechanismus von Schwefel- und Selenatomen in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ - Mischkristallen	97
7.6	Die Reaktion im fest/gas-System $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x\text{(g)}$	99
8	Zusammenfassung und Ausblick	105
Anhang	107
A.1	Weitere exemplarische Konzentrationsprofile zu den Versuchen im fest/gas- System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x\text{(g)}$	107
A.2	Verwendete Geräte	112
A.3	Verwendete Chemikalien	112
A.4	RIETVELD-Analysen der Polykristalle	113

A.4.1	ZnSe	113
A.4.2	ZnS	114
A.5	Berechnung der Dampfdrücke	116
A.5.1	Schwefel.....	116
A.5.2	Selen.....	116
A.6	Berechnung der Fehlerbalken durch „IGOR“	116
A.7	Schwefel/Selen-Gasphasenspezies.....	117
A.8	Abkürzungsverzeichnis	120
Literaturverzeichnis		122

1 Einleitung und Zielsetzung

Feste Lösungen sind unter den Festkörpern eine Gruppe mit besonders vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten. Über ihre Zusammensetzung können die physikalischen Eigenschaften den technischen Anforderungen individuell angepasst werden. In der Halbleitertechnik gelingt mit Hilfe fester Lösungen die Fertigung von Bauelementen mit passgenauen Bandlücken, z.B. für Dioden oder Transistoren. Dotierte Mischkristalle sind als Leuchtmittel z.B. in LEDs oder hochauflösenden Displays allgegenwärtig.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Mischkristallen von Zinkchalkogeniden, die im Bereich der Halbleiter- und Leuchtstofftechnik eine besonders wichtige Rolle einnehmen. Sie finden beispielsweise in optischen Prismen und in Infrarot-Bauelementen Anwendung. $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle gehören zu den meistverwendeten II-VI-Halbleitern und kommen in UV-Photodioden und in medizinischen Instrumenten zum Einsatz. Die Bandlücke [1] und die Gitterkonstante [2, 3] lassen sich in diesem System direkt über die Zusammensetzung ($0 \leq x \leq 1$) einstellen.

Über das Verfahren des chemischen Transports können verschiedenste Mischkristalle synthetisiert werden. Die Ausgangsstoffe werden in der gewünschten Zusammensetzung in einer Ampulle vorgelegt und mit Hilfe eines Transportmittels gasförmig in einem Temperaturgradienten transportiert. Im Arbeitskreis BINNEWIES wurde mit dieser Methode eine Vielzahl von Mischphasen dargestellt [4, 5, 6, 7]. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, auf welche Art und Weise die Bildung der Mischkristalle abläuft: Scheiden sich diese direkt als homogene Mischphase ab, oder lässt sich die Mischkristallbildung

formal in verschiedene Reaktionsschritte unterteilen, derart, dass sich zunächst unterschiedlich zusammengesetzte Mischphasen bilden und anschließend die statistische Verteilung der Atome durch Diffusion im Festkörper erfolgt?

Im Rahmen ihrer Dissertationsarbeit führte HOTJE Modellversuche für die Austauschreaktion an der Phasengrenze fest/gasförmig der Systeme $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ in Anlehnung an den chemischen Transport durch. Sie konnte zeigen, dass auf diesem Weg die Synthese von Mischkristallen mit einem Konzentrationsgradienten gelingt [8, 9]. Die treibende Kraft bei diesem Vorgang ist die Diffusion der Fremdatome im Kristallgitter. Durch ähnliche Versuche wurden von HALL et al. schon einige optische Wellenleiter erfolgreich dargestellt [10, 11]. Die Diffusion in den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ wurde von ASAMI et al. untersucht [12]. Die Experimente wurden jedoch unter zeitlich nicht konstanten Reaktionsbedingungen durchgeführt, sodass die Ergebnisse fehlerbehaftet sein können.

In dieser Arbeit soll das von ASAMI und HOTJE angewandte Verfahren modifiziert werden; Ziel ist eine allgemeingültige Beschreibung der Austausch- und Diffusionsvorgänge in den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ bzw. $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$. Durch eine Versuchsanordnung, die während der gesamten Versuchsdauer möglichst konstante Reaktionsbedingungen gewährleistet, soll eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erreicht werden. Die Ermittlung elementarer Reaktionsgrößen wie dem Diffusionskoeffizienten soll die Anwendung des Verfahrens zur Produktion maßgeschneiderter Mischkristalle mit Konzentrationsgradient erleichtern.

2 Ionische Mischkristalle: Eigenschaften und Anwendungsgebiete

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Eigenschaften sogenannter „Fester Lösungen“, zu denen ionische Mischkristalle zählen, gegeben. Anschließend werden allgemein die für Mischkristalle wichtigen Anwendungsgebiete in der Halbleitertechnik beschrieben. Im folgenden Kapitel wird im Anschluss die Gruppe der Zinkchalkogenide vorgestellt, deren Mischphasenbildung im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist.

2.1 Feste Lösungen

Als Lösung bezeichnet man ein homogenes Mehrstoffsystem, in dem die Teilchen auf atomarer bzw. molekularer Skala statistisch verteilt sind. Sie besteht aus dem Lösungsmittel, dem Majoritätsbestandteil und einem oder mehreren gelösten Stoffen. Lösungen zeichnen sich durch variable Zusammensetzungen aus.

Feste Lösungen treten vor allem bei Metallen und Ionenverbindungen auf. Das Ausmaß der Löslichkeit zweier Feststoffe hängt von den Größenverhältnissen der Gitterbausteine und von der chemischen und strukturellen Ähnlichkeit der Stoffe ab. Ein wichtiges Merkmal ist der Größenquotient der Atomradien. Als Regel kann gelten, dass eine vollständige Mischbarkeit dann beobachtet wird, wenn die sich die Atomradien in der Größe um weniger als 15% unterscheiden.

Feste Lösungen sind in Form von Legierungen und ionischen Mischkristallen für technische Anwendungen von großer Bedeutung. Sie stellen Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften dar. So lässt sich z.B. die Bandlücke in vollständig mischbaren Systemen wie ZnS/ZnSe anhand der Zusammensetzung lückenlos variieren.

Mitunter lassen sich in Mischkristallen auch neue physikalische Eigenschaften erzeugen, welche die reinen Stoffe nicht zeigen. Dies wird z.B. bei Leuchtstoffen ausgenutzt, bei der ein Kristallgitter mit sog. Aktivatorionen in Größenordnungen von 1 Mol% und weniger dotiert wird.

2.2 Halbleiter

Nach dem Energiebändermodell spalten sich die äquivalenten überlappenden Atomorbitale in einem Festkörper in energetisch unterschiedliche Molekülorbitale (MO's) auf. Die verschiedenen Energien entstehen durch unterschiedliche bindende, antibindende und nicht-bindende Anteile. Durch N Atome werden N verschiedene MO's gebildet, die alle in einem bestimmten Energiebereich liegen. Für eine große Anzahl an Atomen liegen diese MOs sehr nah beieinander, sie bilden ein nahezu kontinuierliches Band von Energiezuständen. Ein solches Energieband, das durch überlappende s-Orbitale entsteht, wird als s-Band bezeichnet; durch p-Orbitale entsteht analog ein p-Band. Bei unterschiedlichen Energien von s- und p-Orbitalen kann zwischen den Bändern ein Bereich ohne Molekülorbitale existieren, diesen bezeichnet man als Bandlücke.

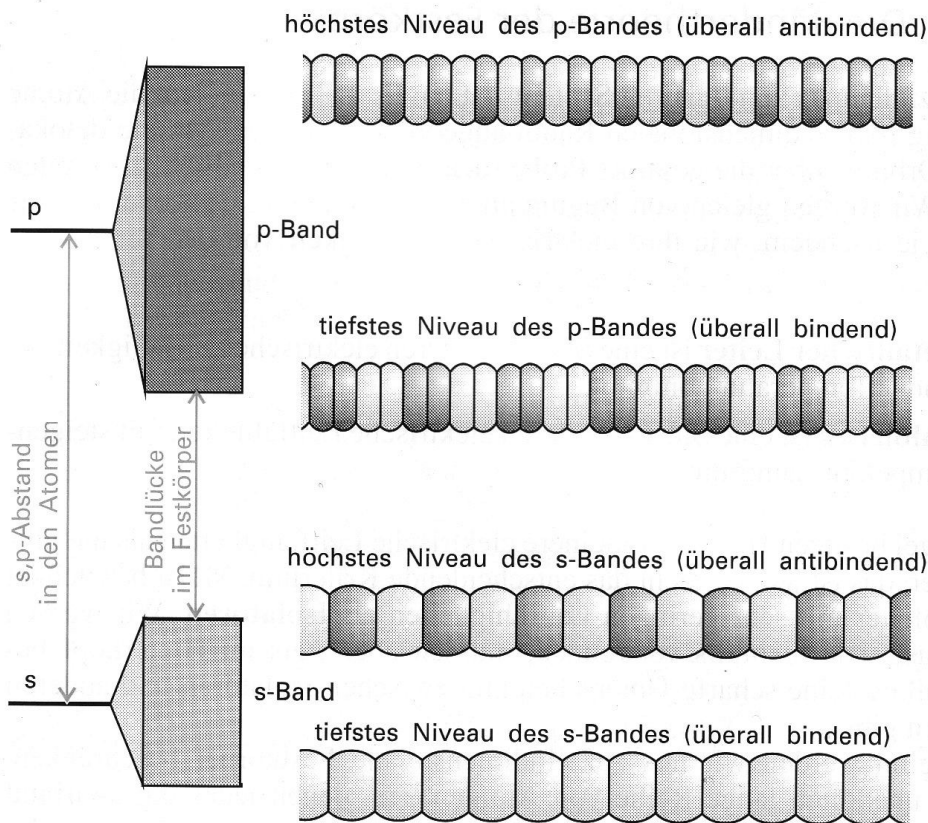


Abb. 2.1: s- und p-Band mit Bandlücke [13]

Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt wird die Population P der Orbitale durch die FERMI-DIRAC-Verteilung beschrieben:

$$P = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.1)$$

k_B ist die BOLTZMANN-Konstante und E_F die FERMI-Energie. Sie beschreibt den Energiewert des höchsten besetzten Energieniveaus (Highest Occupied Molecular Orbital = HOMO) am absoluten Nullpunkt der Temperatur.

Ist das energieärmere Band in einem Festkörper vollständig mit Elektronen besetzt, so ist in diesem Band keine elektrische Leitung möglich, da für die Bewegung von Elektronen keine freien Quantenzustände vorhanden sind. Mit steigender Temperatur werden auch energiereichere Bänder mit Elektronen besetzt. In diesen sind sie beweglich, der Festkörper wird elektrisch leitend. Das Band höherer Energie wird daher auch als Leitungsband bezeichnet, das energieärmere Band als Valenzband. Ein Stoff, dessen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, wird Halbleiter genannt. Halbleiter stehen damit im Gegensatz zu Metallen, deren Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

Je größer die Bandlücke ist, desto mehr Energie muss aufgewendet werden, um einen entsprechenden Teil von Elektronen über diese Lücke hinweg anzuregen. Bei einer sehr breiten Bandlücke, wie z.B. bei Diamant (Bandlückenenergie = 5,45 eV), spricht man von einem Isolator; der Übergang von Halbleiter zu Isolator ist fließend.

Um die Leitfähigkeit eines Halbleiters zu erhöhen, kann dieser auch mit Fremdatomen dotiert werden. Diese entziehen entweder dem Valenzband Elektronen (p-Halbleiter) oder geben eigene Elektronen ins Leitungsband des Halbleiters (n-Halbleiter).

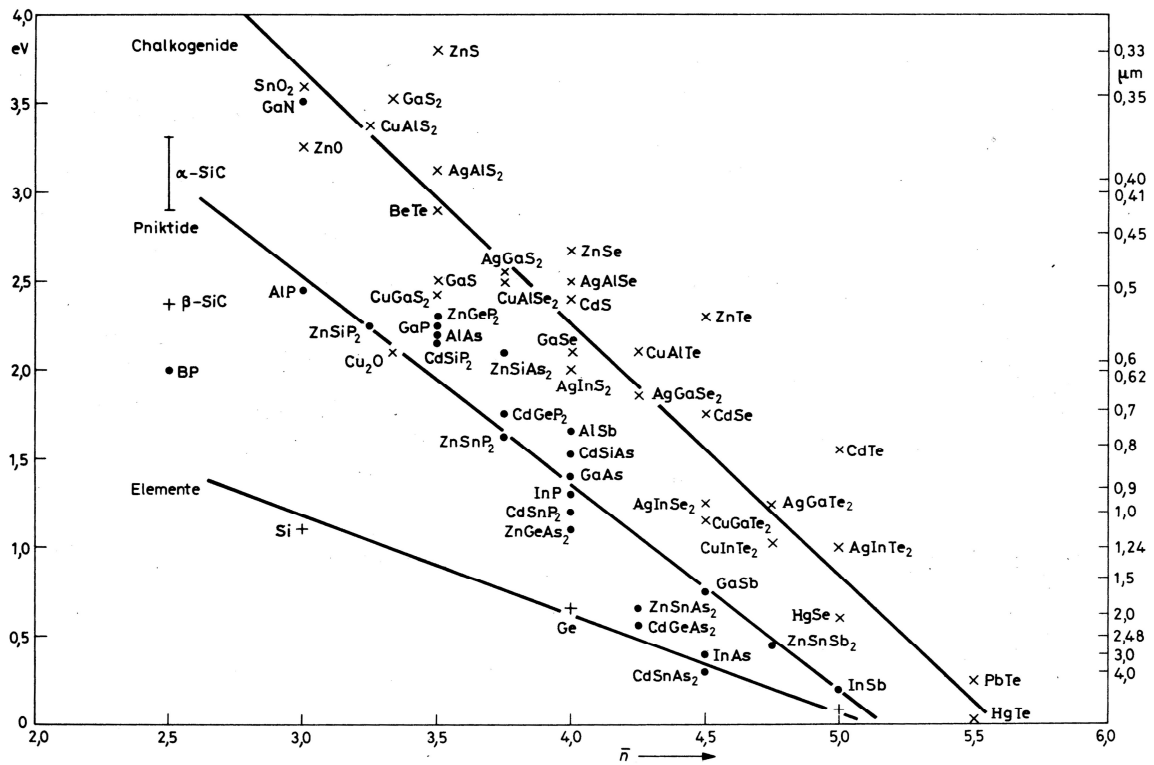


Abb. 2.2: Bandabstände wichtiger Halbleiter, aufgetragen gegen die gemittelte Hauptquantenzahl \bar{n} [14]

Halbleiter finden heutzutage u.a. Verwendung in Dioden (Si, Ge), Lasern (GaAs) und elektronischen Bauelementen (GaP, InAs) [14]. Der heute mit Abstand wichtigste Halbleiter ist Silicium, das vor allem in Solarzellen und Computerchips eingesetzt wird (Jahresproduktion 2006: ca. 37 000 t). Viele Verbindungshalbleiter sind aufgrund ihrer spezifischen Bandlücken für optoelektronische Bauelemente von Bedeutung.

3 Zinkchalkogenide

In der vorliegenden Arbeit wurden Mischkristalle mit Konzentrationsgradienten in den Systemen ZnS/ZnSe sowie ZnS/ZnTe synthetisiert. Dieser Abschnitt gibt eine kurze Übersicht der kristallographischen Eigenschaften der Zinkchalkogenide sowie über deren Mischbarkeit. Zuletzt werden wichtige Anwendungsgebiete der untersuchten Systeme umrissen.

3.1 Kristallographische Eigenschaften

Wie die Phasendiagramme (s. Abb. 3.1–3.3) verdeutlichen sind die binären Zinkchalkogenide so genannte „Strichphasen“, also Verbindungen mit einer exakten stöchiometrischen Zusammensetzung. Sie liegen bei Normalbedingungen in der Zinkblende-Modifikation vor. Von ZnS und ZnSe existiert zusätzlich eine hexagonal-dichteste Hochtemperatur-Modifikation. In beiden Strukturen bilden die Anionen eine kubisch dichteste Packung, die Zink-Kationen besetzen alternierend die Hälfte der Tetraederlücken.

3.1.1 ZnS

ZnS ist dimorph und wandelt sich bei 1020 °C von Sphalerit (α -ZnS) in Wurtzit (β -ZnS) um. Dieser schmilzt bei 1718 °C.

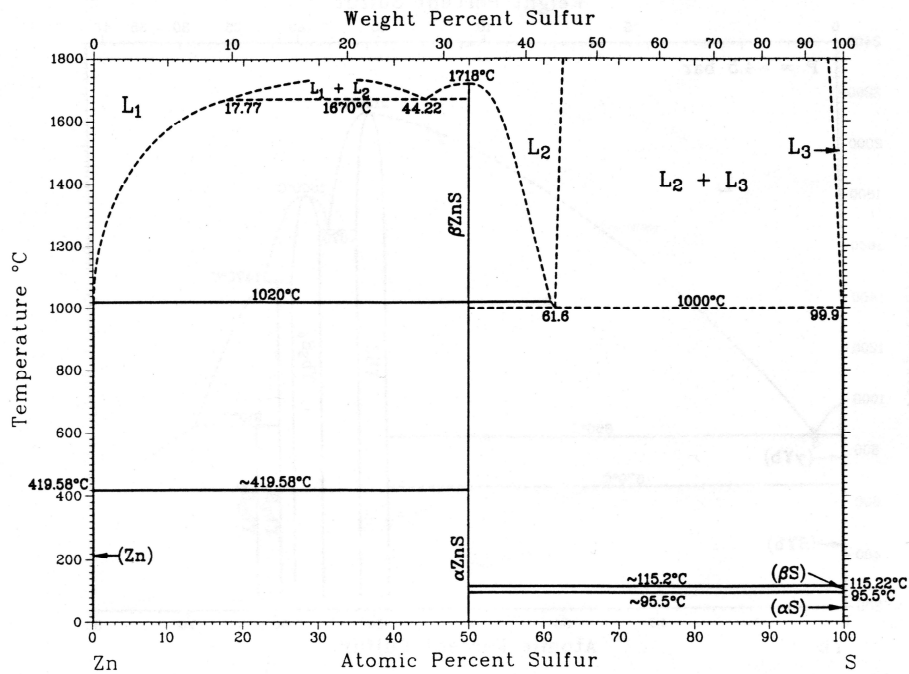


Abb. 3.1: Zn-S-Phasendiagramm [15]

3.1.2 ZnSe

Unter Normalbedingungen liegt ZnSe in der Zinkblende-Modifikation vor. Bei schnellem Abscheiden aus der Gasphase bildet sich eine metastabile hexagonale Modifikation. Die Schmelztemperatur von ZnSe liegt bei 1526 °C.

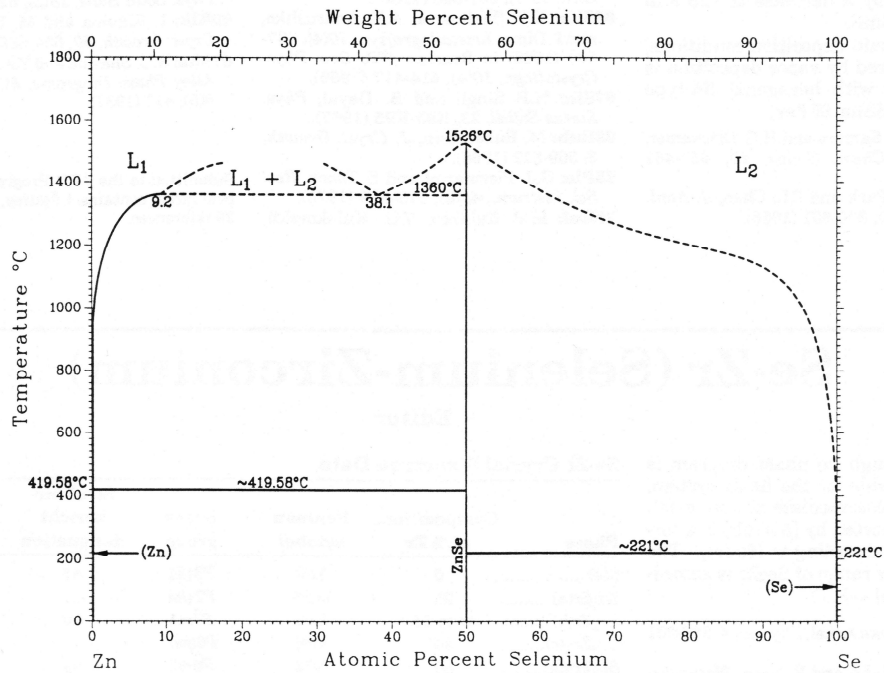


Abb. 3.2: Zn-Se-Phasendiagramm [15]

3.1.3 ZnTe

ZnTe kristallisiert bei Normaldruck ebenfalls in der Zinkblende-Struktur, es existiert jedoch keine Hochtemperatur-Modifikation. ZnTe schmilzt bei 1300 °C.

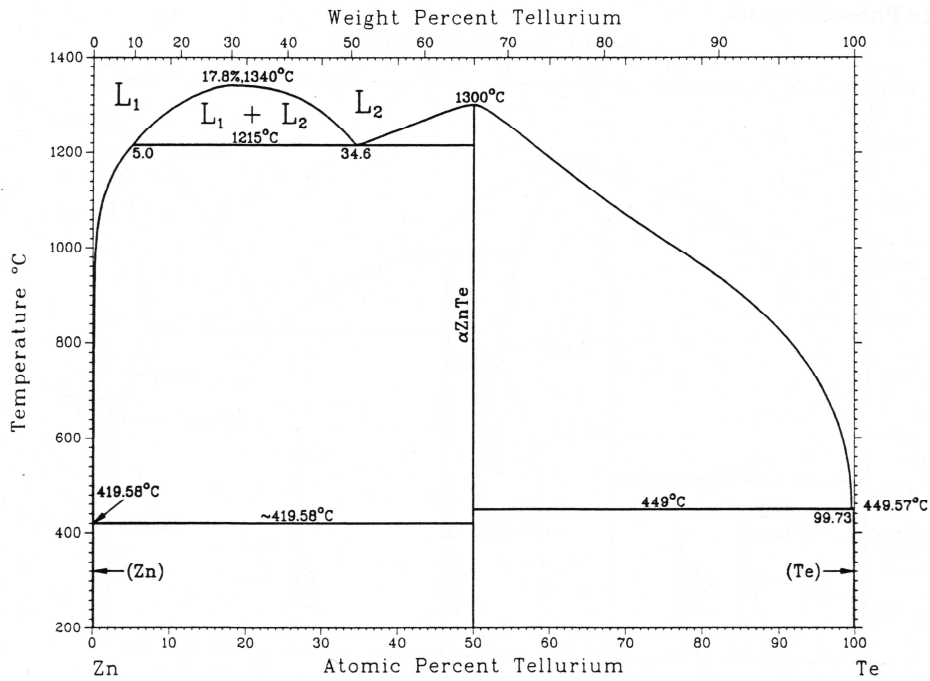


Abb. 3.3: Zn-Te-Phasendiagramm [15]

3.1.4 ZnS/ZnSe

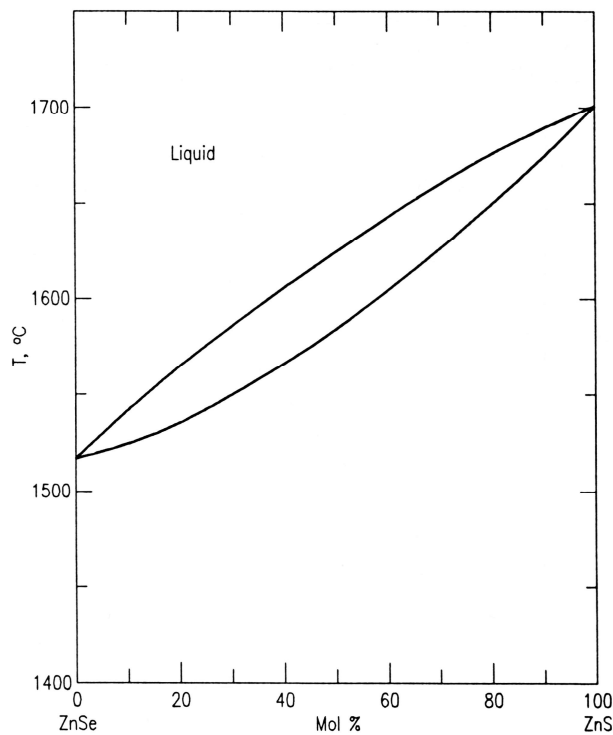


Abb. 3.4: Phasendiagramm des Systems ZnS/ZnSe [17]

Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit und der geringen Differenz der Anionenradien sind ZnS und ZnSe im festen und im flüssigen Zustand lückenlos mischbar. Das System folgt der VEGARD-schen Regel [16], zwischen der Zusammensetzung der Mischkristalle und deren Gitterkonstante besteht also ein linearer Zusammenhang [3].

3.1.5 ZnS/ZnTe

Die Größendifferenz der Atomradien von Schwefel und Tellur liegt weit über 15%. Daher ist keine vollständige Mischbarkeit im System ZnS/ZnTe zu erwarten. Es liegt dementsprechend eine breite Mischungslücke zwischen den Randphasen Zinksulfid und Zinktellurid vor.

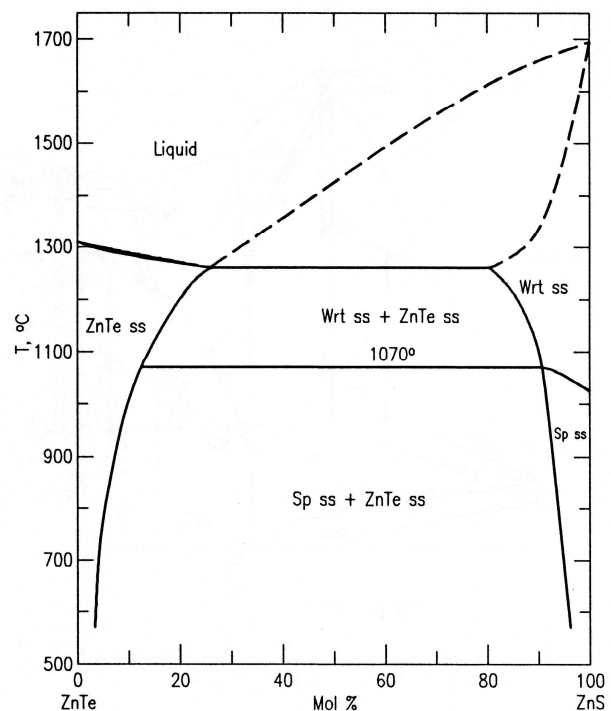


Abb. 3.5: Phasendiagramm des Systems ZnS/ZnTe [17]

3.2 Anwendungsgebiete

Die Zinkchalkogenide sind Teil der Gruppe der „II-VI-Halbleiter“. Sie gehören zu den am längsten bekannten lumineszenzfähigen Stoffen. Ein großer Vorteil gegenüber den klassischen Halbleitern wie Germanium oder Silicium ist die hohe Variabilität dieser Verbindungen, ermöglicht durch die Bildung von ternären Mischkristallen. Durch Variation der Kationen- (Zn^{2+} , Cd^{2+}) oder Anionenanteile (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) lassen sich physikalische Eigenschaften wie z.B. die Bandlücke gezielt einstellen.

Wie die spektrale Emissionsverteilung durch die Mischkristall-Zusammensetzung variiert werden kann, zeigen die Abbildungen 3.6 - 3.8 [18]:

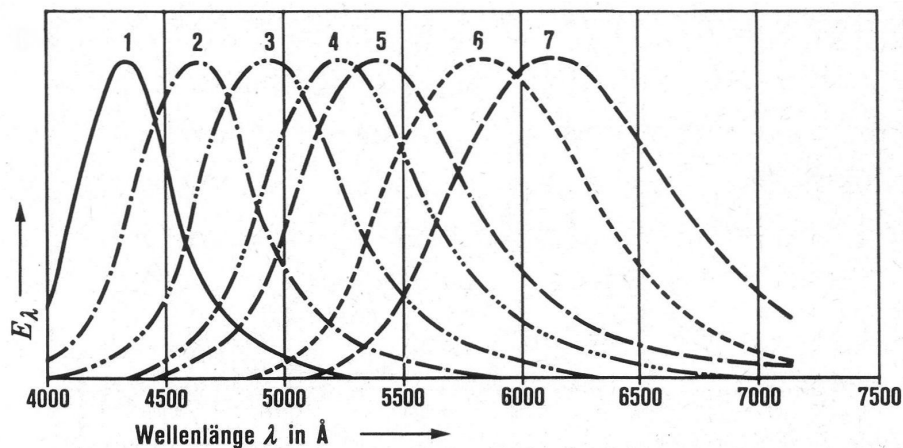


Abb. 3.6: $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}:\text{Ag}$ (Wurtzit) mit verschiedenem Cd-Gehalt; Kurven 1-7: $x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4$

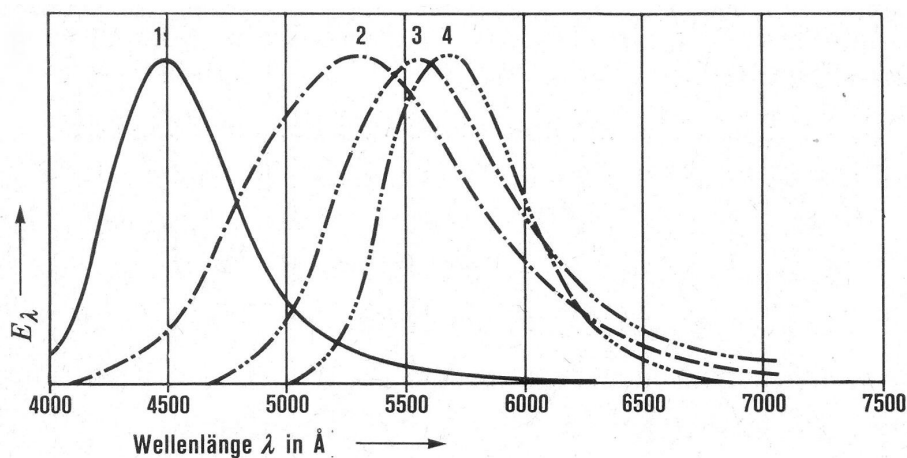


Abb. 3.7: $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Ag}$ (Sphalerit) mit verschiedenem Se-Gehalt; Kurven 1-4: $x = 1; 0,7; 0,3; 0$

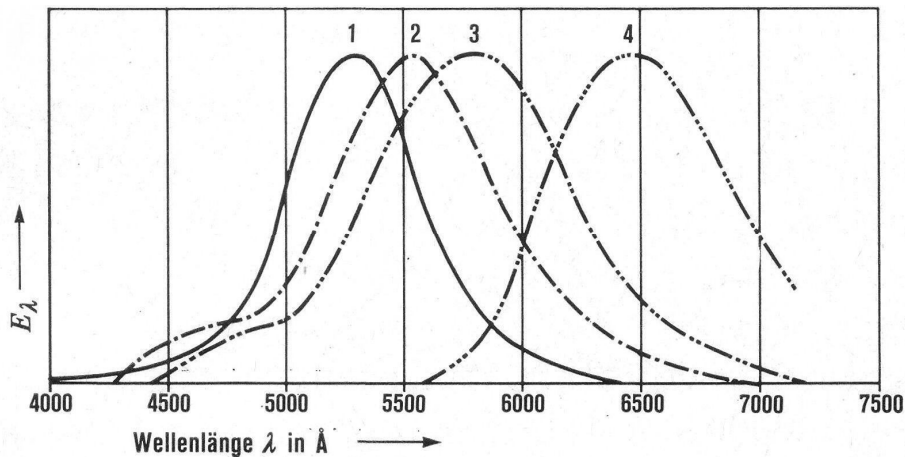


Abb. 3.8: $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}:\text{Cu}$ (Sphalerit) mit verschiedenem Se-Gehalt; Kurven 1-4: $x = 1; 0,7; 0,3; 0$

II-VI-Verbindungen kommen in vielen wichtigen Bereichen zum Einsatz. So werden z.B. $\text{ZnCdS}:\text{Ag}$ -Phosphore (s. Abb. 3.6) in Röntgen-Durchleuchtungsschirmen verwendet [19]. $\text{ZnS}:\text{Ag}$ ist aufgrund der kostengünstigen Produktion der bis heute wichtigste blaue Leuchtstoff, etwa für Fernseher und Displays [20]. Eine wichtige Anwendung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ist der Einsatz in UV-Photodioden [21].

Eine bedeutende Weiterentwicklung stellt die Synthese von nanokristallinen ZnSe-Halbleitern dar, die aufgrund von Quantengrößeneffekten größere Bandlücken aufweisen [22, 23]. Sie sind aus diesem Grund für die Anwendung in blauen LEDs von Interesse [24]. Auch die in den letzten Jahren entwickelte Synthese von ZnSe/ZnS-Core/Shell-Partikeln [25] erweitert die Einsatzmöglichkeiten von II-VI-Halbleitern, da derartige Partikel veränderte Eigenschaften [26, 27, 28, 29] wie z.B. eine höheres Lumenäquivalent, ein wichtiges Qualitätsmerkmal für die Farbsättigung, aufweisen.

Eine weitere vielversprechende Möglichkeit, die Anwendbarkeit von II-VI-Halbleitern auf größere Gebiete auszudehnen, ist die Darstellung von Mischkristallen mit Konzentrationsgradienten. In dieser Arbeit gelingt diese Darstellung durch eine fest/gas-Reaktion an der Kristalloberfläche. Der darauf folgende Diffusionsprozess im Kristall führt zur Bildung eines Konzentrationsgradienten in den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ - sowie $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischkristallen.

4 Diffusion in Festkörpern

Der bestimmende Reaktionsmechanismus der in dieser Arbeit untersuchten Mischphasenbildungen ist die Diffusion von Fremdatomen in einem Kristallgitter. In diesem Kapitel werden zunächst die Gründe für das Auftreten von Diffusion in Feststoffsystemen erläutert. Darauf folgend wird ein Überblick über die verschiedenen existierenden Diffusionsmechanismen in Festkörpern gegeben, sowie eine mikroskopische Betrachtung der Teilchenbewegung vorgenommen. Zuletzt werden wichtige mathematische Ansätze zur Erfassung von Diffusionsprozessen vorgestellt.

4.1 Phänomenologische Beschreibung

Als Diffusion (lat.: diffundere = sich ausbreiten) bezeichnet man den durch die statistische Bewegung der Teilchen in einem System hervorgerufenen Ausgleich von Konzentrationsunterschieden durch Stofftransport. Erste Beschreibungen zur Diffusion bei Gasen stellte GRAHAM im Jahre 1833 an [30]. 22 Jahre später leitete FICK aus FOURIERS Formeln zur Wärmeleitung die grundlegenden Gesetze der Diffusion ab [31].

Die BROWNSche Molekularbewegung eines einzelnen Teilchens ist ungerichtet; makroskopisch betrachtet wandern in einem System mit inhomogener Verteilung statistisch jedoch mehr Teilchen aus Bereichen hoher Konzentration in Bereiche niedrigerer Konzentration als umgekehrt. Dies führt zu einem Teilchenfluss im System, der einen Konzentrationsausgleich bewirkt.

Quantitativ wird die Abhängigkeit des Teilchenflusses J_i vom Konzentrationsgradienten c_i durch das 1. FICKSche Gesetz beschrieben:

$$J_i = -D\nabla c_i \quad (4.1)$$

D wird als Diffusionskoeffizient (seltener: Diffusivität) bezeichnet und ist allgemein ein Tensor 2. Stufe, da Teilchenfluss und Konzentrationsgradient nicht zwangsläufig antiparallel sind [32]. In einem isotropen Medium und kubischen Kristallgittern, wie bei den in dieser Arbeit behandelten Systemen, sind beide Größen antiparallel und D ist eine skalare Größe.

Durch die Anwendung der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla J_i \quad (4.2)$$

auf Gleichung (4.1) erhält man das 2. FICKSche Gesetz

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c_i), \quad (4.3)$$

das die Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung an einem bestimmten Punkt des Systems mit dem Konzentrationsgradienten an diesem Punkt in Verbindung setzt; es beschreibt folglich die zeitliche Änderung des Diffusionsvorgangs. Das 2. FICKSche Gesetz wird auch als Diffusionsgleichung bezeichnet. Ist die Diffusion ortsunabhängig und wird nur in eine Richtung x betrachtet, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right) \quad (4.4)$$

4.2 Abhängigkeit der Diffusion von der Kristallfehlordnung

In jedem Kristall treten Abweichungen vom idealen Kristallgitter auf. Der effektive Diffusionskoeffizient nimmt mit dem Fehlordnungsgrad des Kristallgitters zu. Kristallfehler werden nach ihrer räumlichen Ausdehnung unterteilt in:

- Nulldimensionale Baufehler: Punktfehlordnung
- Eindimensionale Baufehler: Versetzungen
- Zweidimensionale Baufehler: Korngrenzen und Stapelfehler

4.2.1 Nulldimensionale Kristallfehler

Punktfehlstellen treten in allen Kristallen auf. Sie werden unterteilt in: Leerstellen, Zwischengitter- und Substitutionsteilchen.

Leerstellen beschreiben unbesetzte Gitterplätze im idealen Kristallgitter. Zwischengitterteilchen sind besetzte Positionen, die im idealen Gitter unbesetzt wären. Man spricht hier auch von interstitiellen Positionen. Substitutionsteilchen sind Fremdatome, die an Stelle des ursprünglichen Atoms eine Position im Kristallgitter besetzen.

Die Bildung von Punktfehlstellen ist thermodynamisch bedingt. Ihre Konzentration wächst daher mit Zunahme der Temperatur nach der *ARRHENIUS*-Beziehung. Die Existenz von Punktfehlstellen ist Voraussetzung für die Diffusion im Kristallgitter (siehe Abschnitt 4.3).

4.2.2 Eindimensionale Kristallfehler

Eindimensionale Baufehler im Kristall sind Versetzungen. Sie werden in Stufen- und Schraubenversetzungen unterschieden. Stufenversetzungen entstehen, wenn eine Netzebene im Inneren eines Kristalls endet. Die Kante einer solchen Halbebene, die sog. Versetzungslinie, kann bis zu tausend Atomen lang sein.

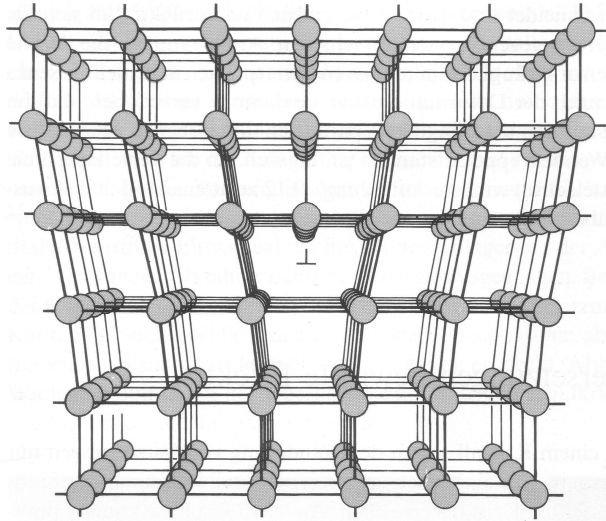


Abb. 4.1: Stufenversetzung [33]

Bei einer Schraubenversetzung wächst eine Atomschicht wie bei einer Wendeltreppe um eine senkrechte Versetzungslinie. Dies führt zu einem spiralartigen Wachstum des Kristalls. Haarfeine Kristalle, die nur an einer solchen Schraubenversetzung entlangwachsen, werden „Whiskers“ genannt.

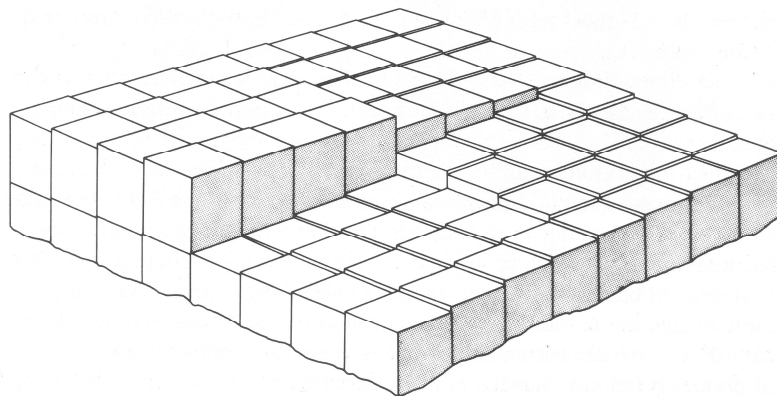


Abb. 4.2: Schraubenversetzung [33]

4.2.3 Zweidimensionale Kristallfehler

Die häufigsten zweidimensionalen Kristallfehler sind Korngrenzen, sie bezeichnen den Grenzbereich zwischen unterschiedlich orientierten Kristalliten in polykristallinem Material.

Stapelfehler sind zweidimensionale Baufehler, die durch Hinzufügen (intrinsische) oder Entfernen (extrinsische) einer Schicht im Kristallgitter erzeugt werden. Hierdurch entstehen örtlich neue Symmetrien im Kristall.

Versetzungen und Stapelfehler verursachen eine Aufweitung der Gitterkonstante im Kristall und erhöhen so die Beweglichkeit der Atome im Zwischengitter. Ihr Beitrag zur Diffusionsgeschwindigkeit in einem spezifischen System lässt sich jedoch nicht quantitativ ermitteln.

Die Diffusion an Phasengrenzen, zu denen bei Diffusionsbetrachtungen im Festkörper auch die Korngrenzen zählen, stellt einen bedeutenden Sonderfall dar; sie wird in Abschnitt 4.4.3 genauer behandelt.

4.3 Diffusionsmechanismen in Kristallen

Atome können in Kristallen Gitterplätze besetzen (substitutionelle Plätze) oder im Zwischengitter (interstitiell) gelöst sein. Sie sind nicht fest an einen bestimmten Punkt gebunden, sondern oszillieren um ihre Gleichgewichtsposition. Bei ausreichender Energie kann diese Oszillation zu einem Platzwechsel des Atoms und damit zu einem Beitrag zur Diffusion führen.

Der Platzwechsel kann je nach System auf verschiedene Arten erfolgen, über die im Folgenden ein kurzer Überblick gegeben wird. Die Kenntnis des Diffusionsmechanismus kann weitere Schlüsse auf die Kristallparameter wie z.B. die Fehlstellenbeweglichkeit ermöglichen. Ein wichtiges Ziel von Diffusionsuntersuchungen in einem System sollte daher sein, neben Kenngrößen wie dem Diffusionskoeffizient und der Aktivierungsenergie des Platzwechsels auch den vorliegenden Diffusionsmechanismus zu ermitteln. Eine

genaue Bestimmung ist in vielen Fällen jedoch schwierig und der Mechanismus kann nur durch Vergleiche mit ähnlichen Systemen eingegrenzt werden.

Bei den Diffusionsmechanismen wird in direkte und indirekte Abläufe unterteilt. Ein wichtiger Unterschied ist, dass bei den indirekten Mechanismen die Existenz von Eigenpunktdefekten erforderlich ist, bei den direkten Mechanismen jedoch nicht.

4.3.1 Direkte Diffusionsmechanismen

4.3.1.1 Direkter Zwischengittermechanismus (Interstitial Mechanism)

Fremdatome, die deutlich kleiner sind als das Kristallgitter besetzen meist dessen Oktaeder- und Tetraederlücken und bilden so eine interstitielle feste Lösung [34]. Im einfachsten Fall wandern die diffundierenden Teilchen direkt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. Die Energie E_A , die für einen solchen Platzwechsel aufgebracht werden muss, ist relativ klein ($E_A < 1$ eV), die Diffusion ist dementsprechend schnell. Beispiele für diesen Mechanismus sind die Diffusion von C in α - oder β -Fe [35] oder von Mn in GaAs [36].

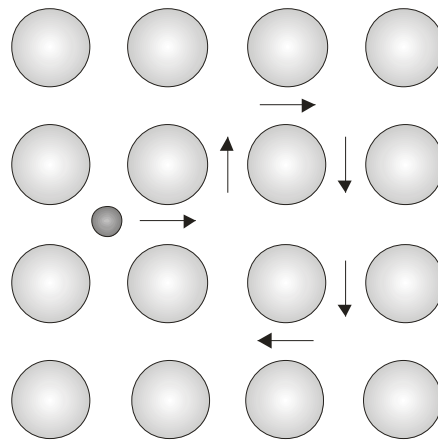


Abb. 4.3: direkter Zwischengittermechanismus

Der direkte Zwischengittermechanismus ist der einzig relevante direkte Austauschmechanismus in Festkörpern. Mechanismen wie ein direkter Platztausch oder ein Ringtauschmechanismus von substitutionellen Atomen werden häufig diskutiert, gelten aber als unwahrscheinlich und sind bis heute experimentell nicht nachgewiesen.

4.3.2 Indirekte Diffusionsmechanismen

4.3.2.1 Leerstellenmechanismus (Vacancy Mechanism)

Der Leerstellenmechanismus ist der erste nachgewiesene Diffusionsmechanismus in Halbleitern. Entdeckt wurde er Mitte des vorigen Jahrhunderts von KIRKENDALL [37]. Er beobachtete, dass beim Tempern eines α -Messing/Kupfer-Paares eine Volumenverschiebung auftritt, die durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der Stoffe hervorgerufen wird.

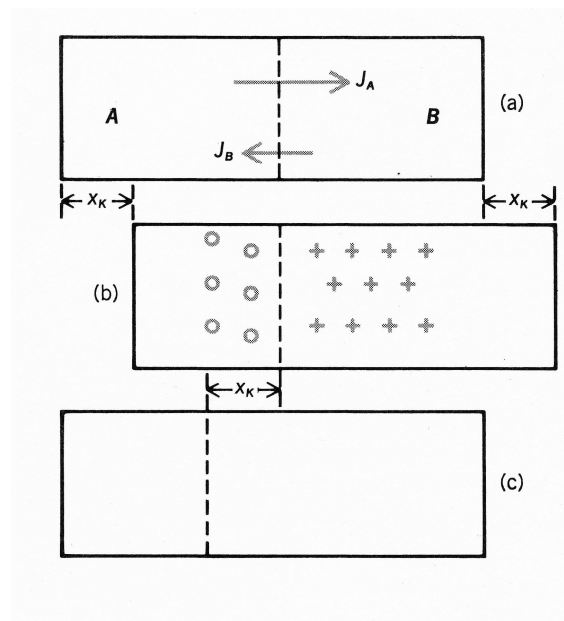


Abb. 4.4: KIRKENDALL-Verschiebung durch den unterschiedlichen Teilchenfluss von A und B [38] mit (a) Ausgangs- und (c) Endzustand

Die Diffusion über substitutionelle Leerstellen ist auch allgemein die am häufigsten beobachtete. Sie tritt beispielsweise bei Dotierungsmetallen in Legierungen und bei der Selbstdiffusion in Germanium auf [39].

Die Fremd- oder auch Eigenatome tauschen hierbei ihren Platz mit einer Leerstelle. Die Sprunghäufigkeit ist proportional zu der Wahrscheinlichkeit, eine Leerstelle auf einem benachbarten Gitterplatz zu haben. Bei der Selbstdiffusion ist der Tausch eines Atoms mit der Leerstelle unkorreliert, nicht jedoch für ein substitutionelles Fremdatom bzw. ein markiertes Tracer-Atom.

4.3.2.2 Doppelleerstellenmechanismus

Der Diffusionsprozess im Leerstellenmechanismus kann zusätzlich unter Beteiligung von Leerstellenpaaren ablaufen. Diese haben im kubisch-flächenzentrierten Kristall eine größere Mobilität als einfache Leerstellen [40]. Die Bildung dieser Leerstellenpaare erfordert eine größere Energie als die Bildung einfacher Leerstellen, daher haben sie erst bei höheren Temperaturen einen signifikanten Einfluss auf das Diffusionsverhalten, etwa ab $2/3$ der Schmelztemperatur eines Stoffes [41].

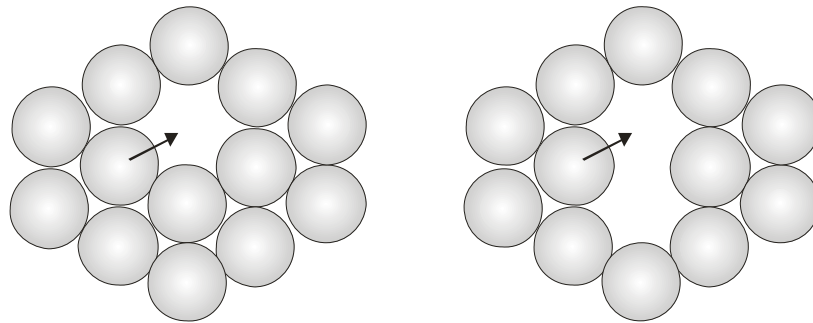


Abb. 4.5: Leerstellen- und Doppelleerstellenmechanismus

4.3.2.3 Indirekter Zwischengittermechanismus (Interstitialcy Mechanism)

Beim indirekten Zwischengittermechanismus nimmt ein interstitielles Fremdatom den Platz eines substitutionellen Gitteratoms ein. Dieses wird selbst ins Zwischengitter gedrängt und verdrängt wiederum ein benachbartes Gitteratom. Die Diffusion läuft nicht über eine Bewegung im Zwischengitter ab, sondern durch eine Kaskade von Verdrängungsreaktionen. Für den indirekten Zwischengittermechanismus ist daher nur eine kleine Zahl von interstitiellen Fremdatomen nötig. Die Diffusion von Dotierelementen und die Selbstdiffusion in Si bei Temperaturen über 1000°C erfolgt nach diesem Mechanismus [42].

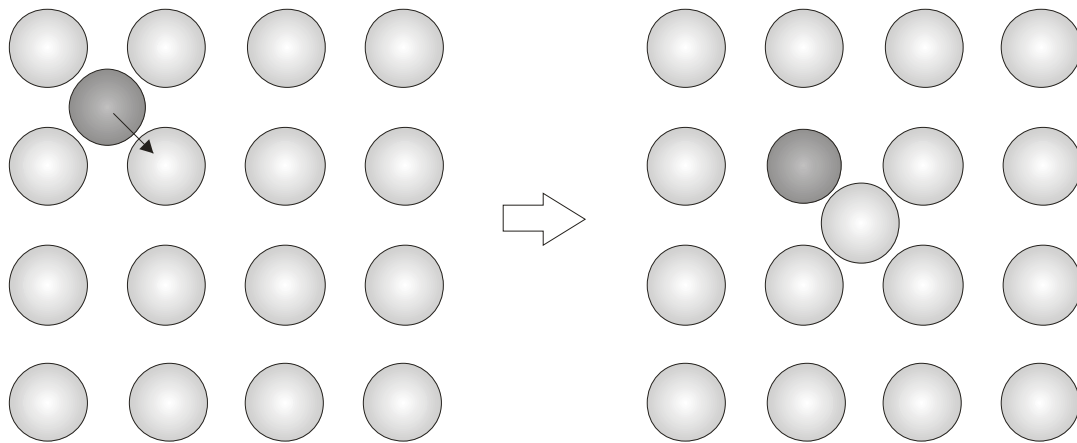


Abb. 4.6: indirekter Zwischengittermechanismus

4.3.3 Interstitiell-substitutionelle Mechanismen

Diese Mechanismen stellen eine Mischung aus dem direkten Zwischengittermechanismus und dem Leerstellenmechanismus bzw. dem indirekten Zwischengittermechanismus dar. Einige Elemente, die sogenannten „Hybride“, können sowohl im Zwischengitter als auch substitutionell im Kristall gelöst sein. Die Löslichkeit im Zwischengitter ist hierbei meist deutlich kleiner. Dennoch wird die Diffusionsgeschwindigkeit vom Zwischengitter dominiert, da die Bindungskräfte auf die Atome hier deutlich geringer sind.

4.3.3.1 Dissoziativer Mechanismus

Werden von den Zwischengitteratomen Leerstellen besetzt, spricht man von einer Dissoziativen Diffusion. FRANK und TURNBULL erklärten 1956 mit diesem Mechanismus die Diffusion von Kupfer in Germanium [43].

4.3.3.2 Verdrängungsmechanismus (Kick-Out-Mechanismus)

Verdrängt das Zwischengitteratom ein substitutionelles Gitteratom von seinem Platz, wird dies als „Kick-Out“ bezeichnet. Dieser Mechanismus wurde erstmals 1980 von GÖSELE, FRANK und SEEGER für die Golddiffusion in Si vorgeschlagen [44].

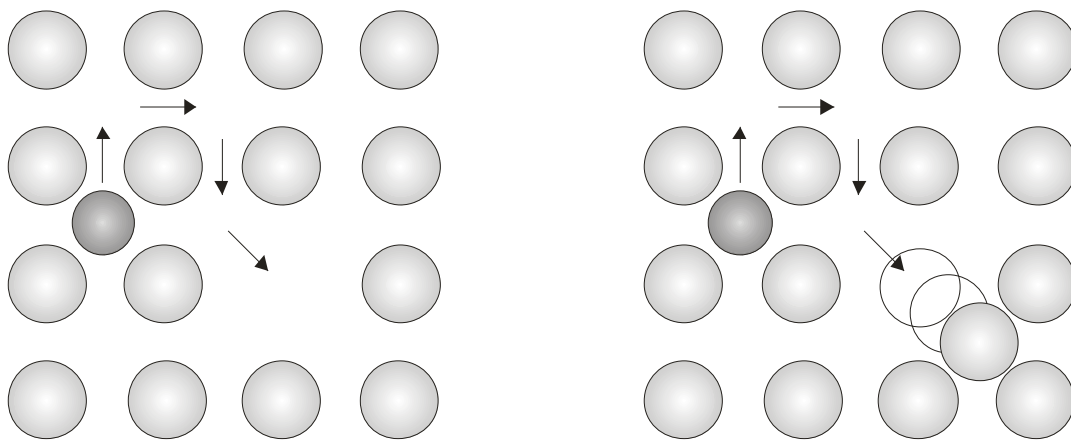


Abb. 4.7: Dissoziativer (links) und Kick-Out-Mechanismus (rechts)

4.4 Atomistische Betrachtung der Diffusion

Der einfachste Fall des Platzwechsels eines Atoms in einem dreidimensionalen Kristallgitter ist der sog. „Sattelsprung“ über eine Potentialbarriere. Dies ist ein thermisch aktivierter Prozess, der sich unter gewissen Annahmen nach der BOLTZMANN-Statistik auswerten lässt [45]. In einem isotropen Material wird die mittlere quadratische Entfernung eines Atoms vom Ursprungspunkt $\langle x^2 \rangle$ nach einer Zeit t statistisch durch die EINSTEIN-SMOLUCHOWSKI-Beziehung beschrieben [46,47]:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (4.5)$$

mit D = effektiver Diffusionskoeffizient.

4.4.1 Der Korrelationsfaktor

Im Falle der Diffusion in einem Kristall müssen die Größen aus Gleichung (4.5) den Kristallparametern angepasst werden. Für den Regelfall, dass die Sprungzeit kurz ist gegenüber der mittleren Verweilzeit auf einem Energieminimum τ , ergibt sich [48]:

$$D_s = \frac{\ell^2}{2d\tau} \quad (4.6)$$

d ist die Dimensionalität der Bewegung, ℓ ist die mittlere Sprunglänge und steht in direktem Zusammenhang mit der Gitterkonstante. D_s ist der Selbstdiffusionskoeffizient. Er steht mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten im Zusammenhang:

$$D = f D_s \quad (4.7)$$

Der Korrelationsfaktor f ist ein Faktor für die nicht-zufällige Bewegung des Teilchens, falls diese Bewegung z.B. an die Existenz einer Leerstelle in der Umgebung gekoppelt ist. Der Korrelationsfaktor wird durch das Kristallgitter und den Diffusionsmechanismus beeinflusst. Er nimmt allgemein Werte zwischen 0 und 1 an; für $f = 1$ liegt eine reine Zufallsbewegung (random walk) vor. In Ausnahmen kann auch $f > 1$ gelten, man spricht in diesem Fall von einer „channeling“-Bewegung [49]. Tabelle 4.1 zeigt exemplarisch einige Korrelationsfaktoren für die Selbstdiffusion nach dem Leerstellenmechanismus in verschiedenen Kristallgittern [38]:

Tab. 4.1: Werte für den Korrelationsfaktor bei der Leerstellendiffusion in verschiedenen Gittern

Kristallstruktur	f
<u>2-dimensionale Gitter:</u>	
Bienenwaben-Gitter	$0,3\bar{3}$
quadratisch	0,46694
hexagonal	0,56006
<u>3-dimensionale Gitter:</u>	
Diamantgitter	0,5
kubisch-einfach	0,65311
kubisch-innenzentriert	0,72722
kubisch-flächenzentriert	0,78146

4.4.2 Temperaturabhängigkeit des Diffusionsprozesses

Die energetisch günstigen Positionen in der Gittermatrix stellen die Gitter- bzw. Zwischengitterplätze dar. Beim Wechsel von Atomen zwischen den Plätzen muss eine Aktivierungsenergie E_A aufgebracht werden. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten lässt sich durch eine ARRHENIUS-Beziehung beschreiben:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.8)$$

wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur ist. Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor D_0 sind unabhängig von der Temperatur.

E_A setzt sich zusammen aus der Energie E_f , die zur Erzeugung von Defekten wie z.B. interstitiellen Atomen benötigt wird sowie der Bewegungsenergie E_m (s. Abb. 4.8). E_m ist die Energiedifferenz zwischen den Gleichgewichts- und Sattelpunktslagen im Kristallgitter. E_A hat für Platzwechsel im Zwischengitter oder unter der Beteiligung von Leerstellen typischerweise Werte bis 1 eV, unter Beteiligung substitutioneller Plätze sind Werte von mehreren eV möglich. In D_0 werden die Entropie des Platztauschvorgangs, die Sprungfrequenz und die Bindungsenergie des diffundierenden Teilchens im Kristallgitter berücksichtigt.

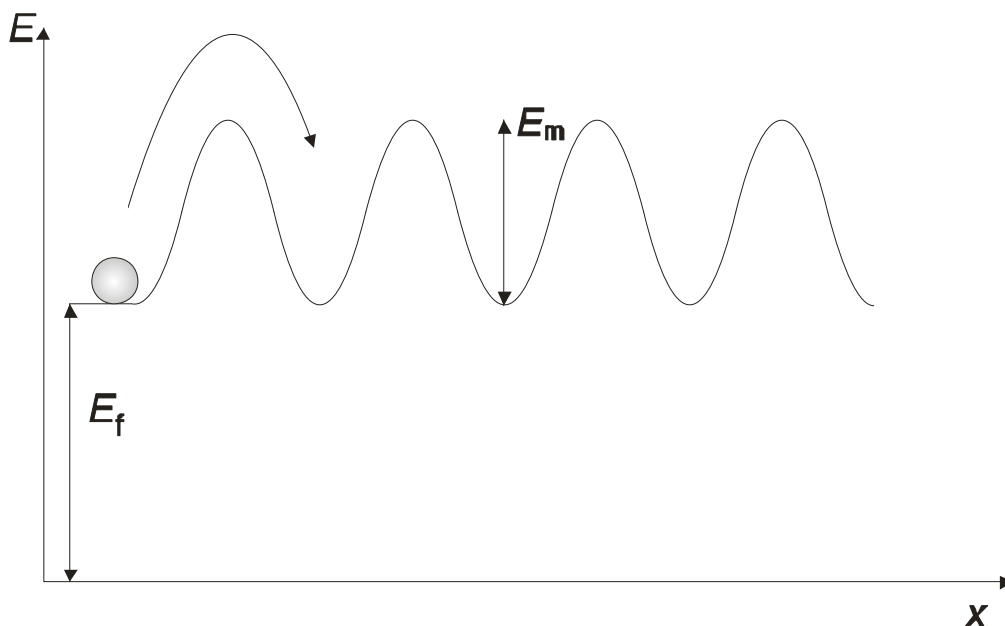


Abb. 4.8: Bildungs- und Wanderungsenergie (E_f , E_m) eines Zwischengitterteilchens in der Potentiallandschaft eines Kristallgitters

4.4.3 Diffusion an Grenzflächen

Alle bisherigen Betrachtungen gelten für die Wanderung eines Atoms durch das Kristallinnere (Volumendiffusion). Die Diffusion an Korngrenzen und Oberflächen wird als sog. Kurzschlussdiffusion bezeichnet und verläuft häufig deutlich schneller als die Volumendiffusion. TURNBALL und FISHER konnten in einem Modell zeigen, dass $D_{OF} > D_K > D_V$ [50, 51]. Bei niedrigen Temperaturen kann der Größenunterschied mehrere Zehnerpotenzen betragen. Dies liegt an den nur etwa halb so großen Aktivierungsenergien für die Kurzschlussdiffusion; mit zunehmender Temperatur schwindet der Beitrag der Phasengrenzen und die Volumendiffusion überwiegt. Bei den meisten Diffusionsuntersuchungen an Festkörpern ist daher bei ausreichend hohen Temperaturen keine Verfälschung der Daten bei Messungen an polykristallinem Material durch Korngrenzendiffusion zu befürchten. Für eine ausführlichere (mathematische) Beschreibung dieses Phänomens sei u.a. auf die Abhandlungen von JOST verwiesen [52].

Der Beitrag der Korngrenzendiffusion ist nach HARRISON häufig durch einen exponentiell abnehmenden Konzentrationsverlauf im Kristall gekennzeichnet [53]. Im Gegensatz dazu lässt sich die Volumendiffusion durch andere mathematische Funktionen wie z.B. eine Fehlerfunktion (s. folgender Abschnitt) beschreiben und führt allgemein zu einem steileren Verlauf des Konzentrationsgradienten. Der Punkt, an dem die Korngrenzendiffusion einsetzt, gibt eine Aussage über das Ausmaß der Korngrenzen im Festkörper.

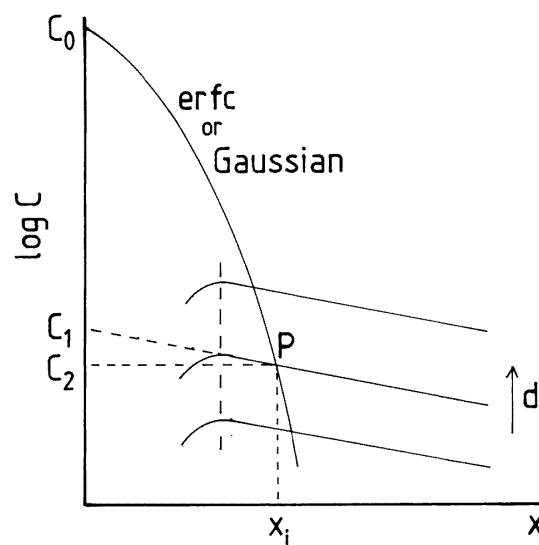


Abb. 4.9: Konzentrationsprofil diffundierender Fremdatome im Festkörper nach HARRISON (Typ B), mit der Korngrenzendiffusion in Abhängigkeit der Fehlstellendichte d und mit dem Punkt P als Übergang von Volumen- zu Korngrenzendiffusion [54]

4.5 Spezielle mathematische Lösungen der Diffusionsgleichung

Das 2. FICKsche Gesetz (Gleichung (4.4)) ist eine lineare partielle Differentialgleichung 2. Ordnung. Unter Festlegung bestimmter Anfangs- und Randbedingungen lassen sich partielle Lösungen für die Diffusionsgleichung finden. Durch experimentelle Bestimmung der Konzentrationsverteilung als Funktion von Zeit und Position lassen sich mit Hilfe dieser Funktionen Werte für D bestimmen.

Ausführliche Herleitungen für verschiedenste Versuchsparemeter sind in [55] zu finden. An dieser Stelle sollen nur zwei einfache, aber für die Praxis bedeutende Lösungen herausgegriffen werden. In beiden Fällen wird ein konstanter Diffusionskoeffizient vorausgesetzt.

4.5.1 Diffusion aus einer Dünnschicht

Wird bei einem Experiment eine dünne Schicht mit Fremdatomen der Anzahl M pro Flächenabschnitt auf der Oberfläche $x = 0$ einer halb-unendlichen Probe aufgetragen, so ergibt sich die Lösung:

$$c(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4.9)$$

Die Größe \sqrt{Dt} wird als Diffusionslänge bezeichnet. Gleichung (4.9) dient z.B. zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten durch einen Tracer, unter der Voraussetzung, dass die aufgetragene Schichtdicke deutlich kleiner als die Diffusionslänge ist.

4.5.2 Diffusion in eine halb-unendliche Probe bei konstanter Konzentration an der Oberfläche

Ist die mittlere Wegstrecke der Diffusion sehr klein gegenüber der Diffusionsmatrix, so spricht man auch von einer Diffusion in eine halb-unendliche Probe. Wenn für eine solche Reaktion die Startbedingung

$$c = c_s \quad \text{für } x < 0, t = 0$$

$$c = 0 \quad \text{für } x > 0, t = 0$$

gilt und die Konzentration der diffundierenden Teilchen an der Oberfläche konstant gehalten wird, also

$$c = c_s \quad \text{für } x = 0, t > 0$$

gilt, so lässt sich der Diffusionskoeffizient aus einer Fehlerfunktion $\text{erf}(z)$ (englisch: error function) ermitteln. Die Lösung für das Problem ist dann:

$$c(x, t) = c_s \cdot \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.10)$$

mit der komplementären Fehlerfunktion $\text{erfc}(z)$

$$\text{erfc}(z) \equiv 1 - \text{erf}(z) \quad (4.11)$$

und

$$\text{erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad (4.12)$$

Die Fehlerfunktion ist eine gebräuchliche Funktion in der Mathematik. Sie stellt das Integral der GAUSS-Verteilung dar und ist ebenso nicht durch eine geschlossene Funktion zu beschreiben. Eine Lösung der Fehlerfunktion muss daher numerisch erfolgen, Tabellen hierzu sind z.B. in [55, 56] vorhanden.

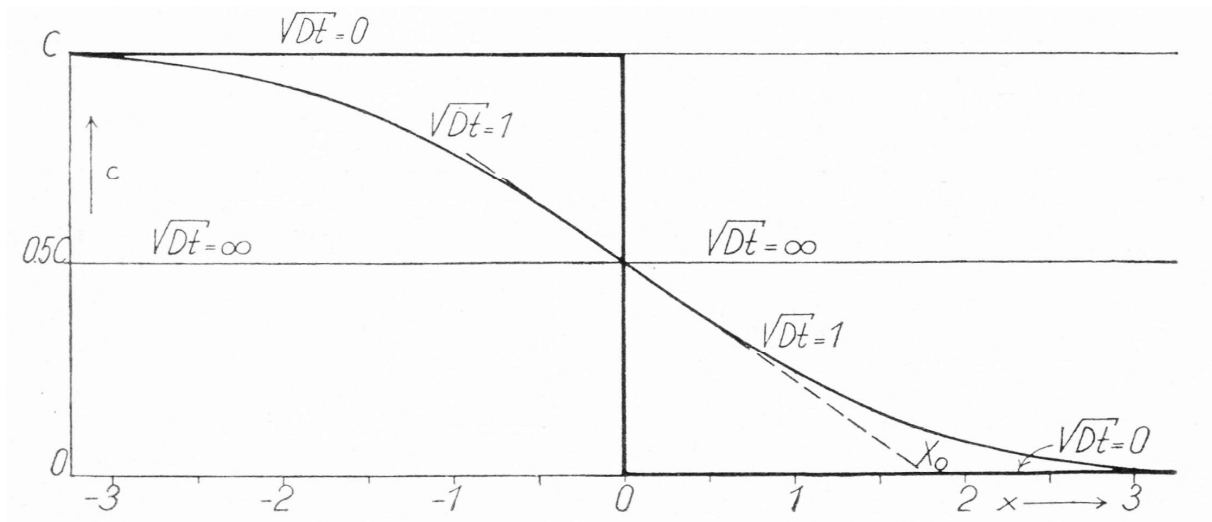


Abb. 4.10: Diffusion in einem in x-Richtung unendlich ausgedehnten System nach Gleichung (4.10) [57];

$$C \hat{=} c_s$$

5 Analytische Methoden

In diesem Kapitel werden die analytischen Verfahren, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, kurz vorgestellt. Die genauen Angaben zu den verwendeten Analysengeräten sind im Anhang zu finden.

5.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Bestrahlt man eine pulverförmige Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung, so wird die Strahlung an bestimmten Gitterebenen des Kristallgitters reflektiert. Die Ausrichtung dieser Ebenen muss die BRAGG'sche Gleichung erfüllen:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \vartheta \quad (5.1)$$

mit $n = 1, 2, 3, \dots$; λ = Wellenlänge; d_{hkl} = Netzebenenabstände; ϑ = Glanzwinkel.

Für eine konstruktive Interferenz muss die Wegdifferenz ein Vielfaches (n) der Wellenlänge betragen. Daher erfolgt eine Reflexion nur bei einigen bestimmten, als Glanzwinkel bezeichneten Winkeln ϑ .

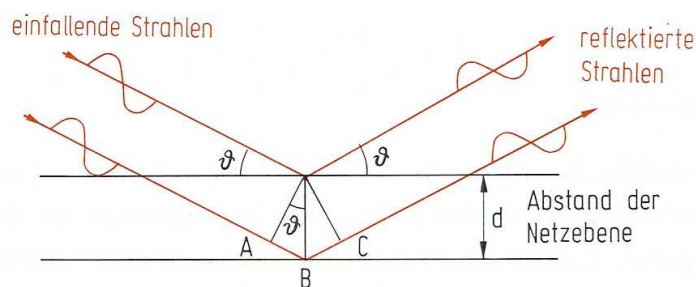


Abb. 5.1: Reflexion von Röntgenstrahlen an Netzebenen eines Kristallgitters [58]

In einer gepulverten Probe liegen unendlich viele Ausrichtungen der Kristallebenen vor, der Röntgenstrahl wird daher in Beugungskegel aufgefächert. Im DEBYE-SCHERRER-Verfahren werden diese gestreuten Strahlen als sogenannte Beugungsringe von einem Film aufgefangen, der in einer zylindrischen Kammer die bestrahlte Probe umgibt.

Aus den Glanzwinkeln und der bekannten Wellenlänge λ lassen sich die Netzebenenabstände d_{hkl} der Probe bestimmen. Aus diesen werden die charakteristischen Gitterkonstanten berechnet, der Abgleich mit Literaturdaten ermöglicht dann die Identifizierung der Probe.

In dieser Arbeit wurden die Proben mit einem Transmissions-Pulverdiffraktometer der Firma STOE mit automatischem Probenwechsler vermessen. Das Gerät hat eine GUIMIER-Geometrie (s. Abb. 5.2), die Beugungsstrahlung wird mit einem PSD (Position Sensitive Detector) gemessen. Der Messbereich beträgt $15 - 80^\circ 2\vartheta$, die Auflösung $0,01^\circ 2\vartheta$. Der PSD-Step ist 0,5 bei einer Messzeit von 40 s pro Step.

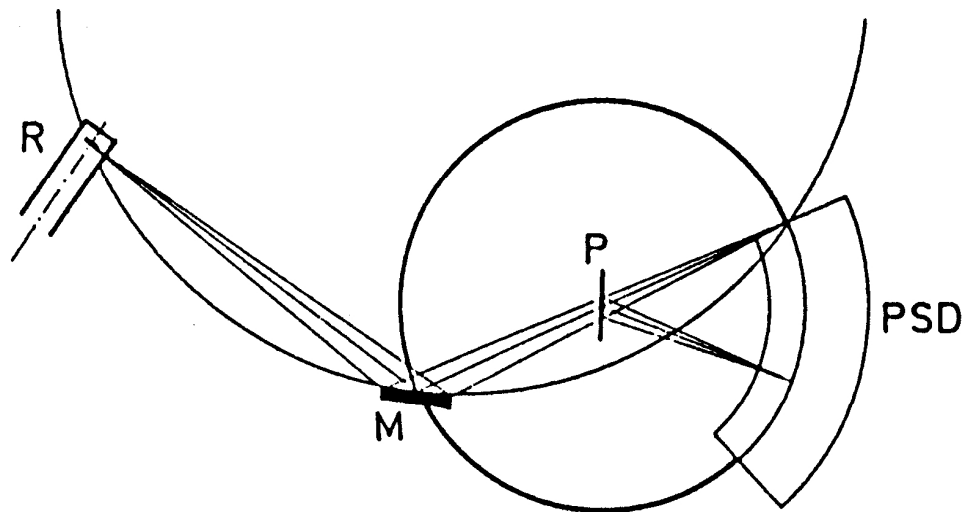


Abb. 5.2: Schematischer Strahlengang eines Transmissions-Pulverdiffraktometers (R: Röntgenröhre, M: Primärmonochromator, P: Probe; PSD: ortempfindlicher Zähler) [59]

Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme wurden mit dem Programm „Win XPOW“ [60] der Firma STOE ausgewertet.

Zur genauen Charakterisierung der in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden RIETVELD-Verfeinerungen einzelner Röntgendiffraktogramme durchgeführt. Dabei han-

delt es sich um ein mathematisches Verfahren, bei dem ein Röntgendiffraktogramm simuliert und dem gemessenen Diffraktogramm möglichst genau angepasst wird. Aus diesen simulierten Daten lässt sich u.a. die Kristallitgröße in der vermessenen Probe bestimmen.

5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie können Proben bis zu einer maximalen Vergrößerung von 1.000.000:1 betrachtet und ihre Zusammensetzung durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert werden. Das Leistungsvermögen liegt deutlich über dem von klassischen Lichtmikroskopen und hat das Verfahren der Elektronenmikroskopie zu einer wichtigen Analysemethode gemacht.

Im Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl (Primärelektronenstrahl) bestrahlt, die Primärelektronen werden mit einer Spannung von 1 - 30 kV beschleunigt. Diese Elektronen treten mit den Elektronenhüllen der Oberflächen-Atome der Probe in Wechselwirkung. Ein Teil tritt gestreut in Form von energieärmeren Sekundärelektronen wieder aus der Probe aus und wird detektiert. Die Topologie der Probe bestimmt, wie viele Elektronen die Probe wieder verlassen: An Erhebungen werden im Verhältnis zu einer glatten Oberfläche mehr Elektronen freigesetzt. Die gestreuten Sekundärelektronen werden durch einen Detektor abgelenkt, beschleunigt und mit Hilfe eines Elektronenmultipliers verstärkt.

Der Elektronenstrahl tastet die Probe nach einem kontrollierten Raster ab. Die emittierten Sekundäratome erzeugen für jeden Punkt der Probe Signale unterschiedlicher Intensität, die dann in ein Bild umgerechnet werden.

5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie können unter dem Elektronenmikroskop punktuelle Analysen der oberflächennahen Bereiche einer Probe durchgeführt werden.

Der fein fokussierte Elektronenstrahl hat einen Durchmesser von ca. 1 μm . Trifft dieser auf die Probe, kommt es zwischen beiden zu Wechselwirkungen, die eine für die Atome

der Probe charakteristische Röntgenstrahlung erzeugen. Dieses charakteristische Röntgenspektrum wird mit einem energiedispersiven Spektrometer analysiert und ermöglicht die Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Probe. Die Informationstiefe des Verfahrens liegt bei einigen μm und damit wesentlich höher als bei elektronen- oder massenspektrometrischen Verfahren.

Die EDX-Analysen in dieser Arbeit wurden mit einem SUTW-Detektor der Firma EDAX durchgeführt.

6 Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird zuerst die Durchführung der fest/gas-Reaktionen sowie die eingesetzte Analytik anhand einer allgemeinen Versuchsbeschreibung erläutert und die verwendete Versuchsanordnung beschrieben. Anschließend werden die untersuchten Stoffsysteme vorgestellt und die genauen Bedingungen für die einzelnen Versuchsreihen aufgelistet.

6.1 Durchführung der fest/gas-Reaktionen

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche wird ein Festkörper (ZnS-, ZnSe- oder ZnTe-Kristalle) einer Fremdstoff-Atmosphäre (Schwefel- oder Selendampf) ausgesetzt. Es ist zu erwarten, dass die Gaskomponenten an der Oberfläche des Kristalls physisorbieren und durch eine Elektronenübertragung ein Anionenaustausch vollzogen wird. Die Fremdstoff-Anionen sollten anschließend in den Kristall hineindiffundieren, dafür müssen die ausgetauschten Atome den Kristall verlassen und die Zusammensetzung der Gasphase verändern. Hierbei stellt sich das Reaktionsgleichgewicht ein, zwischen einer Gasphase, die verschiedene Chalkogenspezies enthält, sowie einem Zinkchalkogen-Mischkristall einer bestimmten Zusammensetzung. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Diffusion der Fremdatome in den Kristall den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Reaktionsablauf darstellt. Da sich diese Diffusion im Festkörper sehr langsam vollzieht, kann der Konzentrationsverlauf der Fremdatome im Mischkristall nach verschiedenen Versuchsdauern verfolgt werden. Die Geschwindigkeit

der Diffusion sowie die Zusammensetzung des Mischkristalls an der Oberfläche werden anhand von Konzentrationsprofilen für verschiedene Reaktionsparameter untersucht.

Als Reaktionsbehälter für die geschlossenen Versuchssysteme kommen Quarzglas-Ampullen mit einem –Stempel zum Einsatz. Der Stempel dient der räumlichen Trennung von Festkörper und Fremdstoff bei der Reaktion (s. Abb. 6.1). Die Ampullen mit dem Stempel werden für etwa 10 min mit einem Gebläsebrenner unter Feinvakuum ($8,0 \cdot 10^{-6}$ bar) erhitzt, um anhaftendes Wasser von der Quarzglas-Oberfläche zu entfernen. Nach dem Abkühlen werden sie mit Argon belüftet.

Anschließend werden der Festkörper (ZnS-, ZnSe- oder ZnTe-Kristalle) und der Diffusions-Fremdstoff in die ausgeheizte Ampulle gegeben. Als Fremdstoff wird S- bzw. Se-Pulver verwendet, das zuvor 3 Tage bei 60 °C im Trockenschrank getrocknet worden ist. Der Festkörper liegt auf dem Stempel und ist so vom Fremdstoff getrennt.

Die befüllte Ampulle wird evakuiert, wobei der untere Teil, der den Feststoff enthält mit flüssigem Stickstoff eingekühlt wird, und bei einem Druck von $8,0 \cdot 10^{-6}$ bar mit einem Knallgasbrenner verschlossen. Danach wird sie senkrecht in zwei übereinander angeordnete Öfen eingebracht (Abb. 6.1).

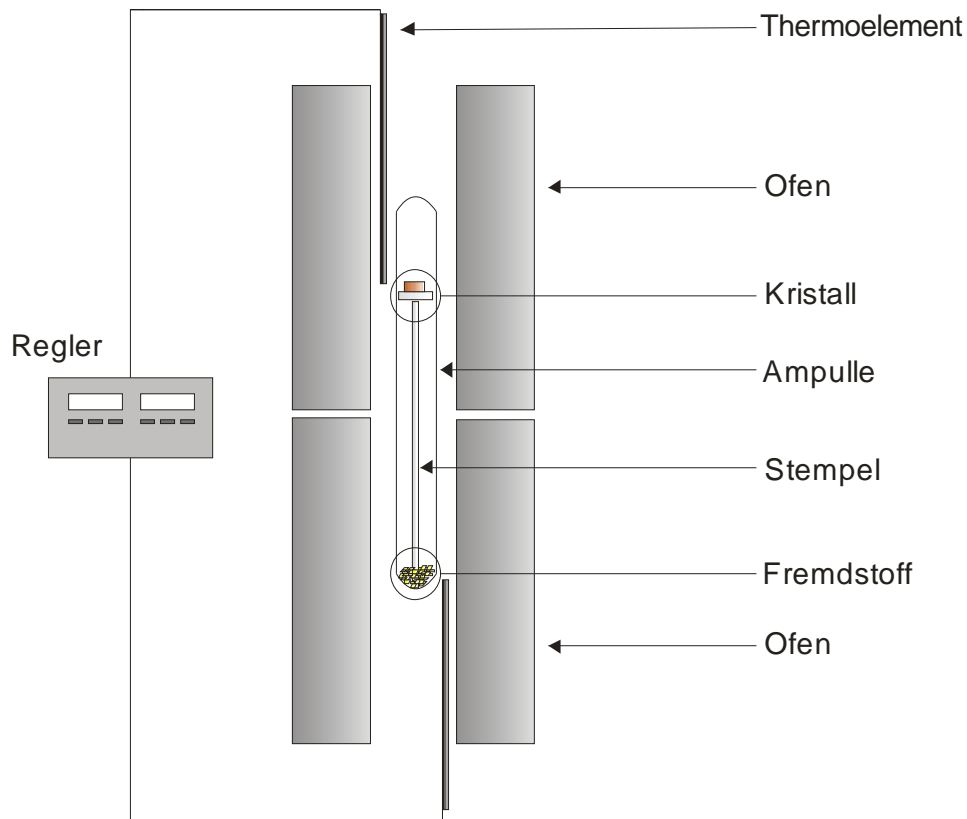


Abb. 6.1: Versuchsanordnung für die fest/gas-Reaktionen

In diesem Aufbau lassen sich der Druck in der Ampulle und die Reaktionstemperatur unabhängig voneinander einstellen. Zuerst wird der obere Ofen auf die gewünschte Reaktionstemperatur (T_{Rkt}) geheizt. Sobald diese erreicht ist, wird über den unteren Ofen der Dampfdruck der diffundierenden Fremdteilchen (p_{Diff}) eingestellt.

Der Fremdstoff wird in großem Überschuss eingesetzt, damit sichergestellt ist, dass immer ein flüssiger Bodenkörper an Fremdstoff in der Ampulle vorhanden ist und somit p_{Diff} konstant durch die Temperatur des unteren Ofens regulierbar ist. Die benötigte Temperatur wird entsprechend dem gewünschten Druck nach [61] für Schwefel bzw. [62] für Selen berechnet (Dampfdruck-Formeln: siehe Anhang).

Nach dem Ende der Reaktion werden die Kristalle in elektronenleitendes Technovit 5000[®]-Polymerharz eingebettet und bis auf die Hälfte ihres Volumens abgeschliffen. Anschließend werden Konzentrationsprofile der Komponenten Zn, Se und S entlang dem Kristallquerschnitt gemessen. Dies geschieht mit Hilfe von orts aufgelösten EDX-Messungen entlang einer festgelegten Linie über den Kristallquerschnitt. Abbildung 6.2

zeigt einen typischen Kristallquerschnitt nach dem Anschleifen unter dem Rasterelektronenmikroskop.

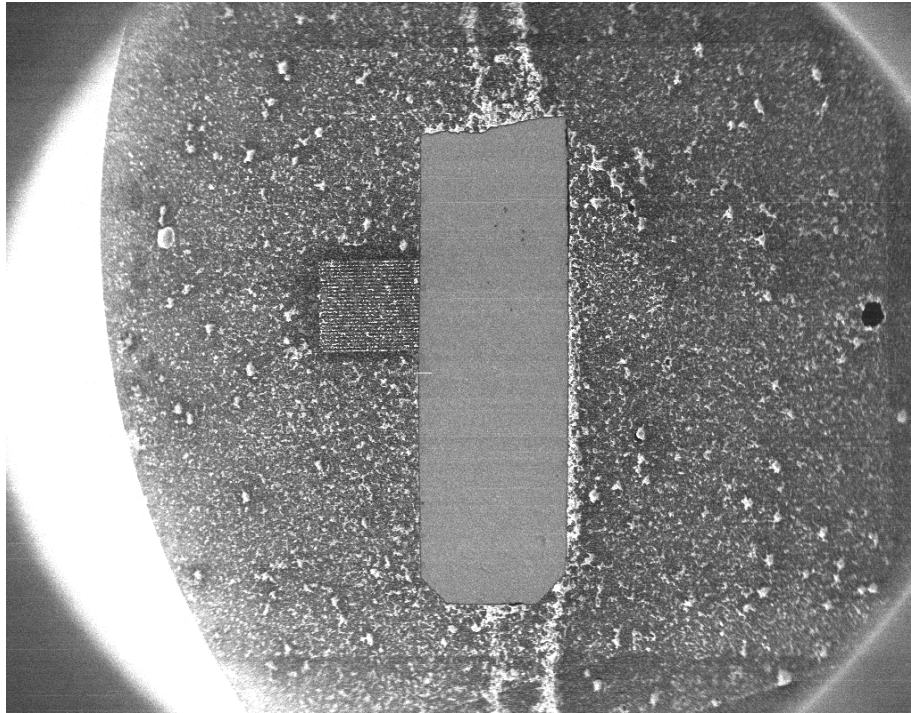
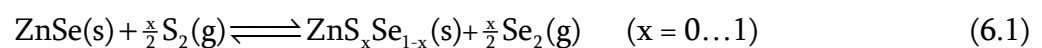


Abb. 6.2: Querschnitt eines $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalls aus der Reaktion eines ZnSe -Kristalls mit Schwefeldampf ($t = 20 \text{ h}$, $p(\text{S}_x) = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ °C}$)

6.2 Untersuchte Stoffsysteme

6.2.1 Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$

Für die Untersuchungen im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ wurden zylindrische ZnSe -Polykristalle mit einem Durchmesser von 7,5 mm und einer Dicke von $1 \pm 0,2 \text{ mm}$ verwendet, die vor ihrem Einsatz halbiert wurden, um mehrere Messungen an identischem Material durchführen zu können. Die Reaktion mit dem Schwefeldampf erfolgte in Quarz-Ampullen mit einer Länge von 25 cm und einem Innendurchmesser von 1 cm. Die Bildung der Mischkristalle wird durch das Reaktionsgleichgewicht



beschrieben.

Gemäß der Versuchsdurchführung aus Kap. 6.1 wird die Mischkristallbildung auf ihre Abhängigkeit von Reaktionszeit (t), -temperatur (T_{Rkt}) und Druck der Fremtteilchen (p_{Diff}) untersucht. Die einzelnen Reaktionsparameter sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst:

Tab. 6.1: Reaktionsparameter für das fest/gas-System ZnSe(s)/S_x(g)

ZnSe-Material	$p_{\text{Diff}}(\text{S})$ (bar)	T_{Rkt} (°C)	t (h)
Polykristall	1	1000	20
Polykristall	1	1000	40
Polykristall	1	1000	70
Polykristall	1	1000	100
Polykristall	1	1000	122
Polykristall	1	800	100
Polykristall	1	900	100
Polykristall	1	1000	100
Polykristall	0,5	1000	100
Polykristall	1	1000	100
Polykristall	2	1000	100
Polykristall	2,5	1000	100
Polykristall	3,5	1000	100

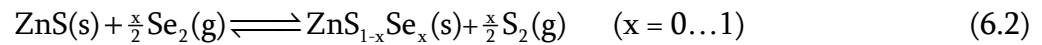
Um mögliche Korngrenzeneffekte bei der Diffusion berücksichtigen zu können, wurden zusätzlich zu den Polykristallen auch ZnSe-Einkristalle (5·5·1 mm³) als Feststoffe eingesetzt (s. Tab. 6.2). In diesem Zusammenhang ist besonders ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Interesse. Der Vollständigkeit halber werden zur besseren Vergleichbarkeit noch zeitabhängige Experimente mit den Einkristallen gemacht.

Tab. 6.2: Vergleichsversuche mit ZnSe-Einkristallen im fest/gas-System ZnSe(s)/S_x(g)

ZnSe-Material	$p_{\text{Diff}}(\text{S})$ (bar)	T_{Rkt} (°C)	t (h)
Einkristall	1	1000	20
Einkristall	1	1000	70
Einkristall	1	1000	100
Einkristall	1	800	100
Einkristall	1	900	100
Einkristall	1	1000	100

6.2.2 Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche im System ZnS(s)/Se_x(g)

Die Festkörpersynthese von ZnS_xSe_{1-x}-Mischkristallen wurde in den zuvor beschriebenen Versuchsreihen ausgehend von ZnSe durchgeführt. Für eine umfassende Beschreibung der Mischkristallbildung ist der „Spiegelversuch“ zur fest/gas-Reaktion ZnSe(s)/S_x(g) von Interesse, also die Umsetzung von ZnS mit gasförmigem Selen:



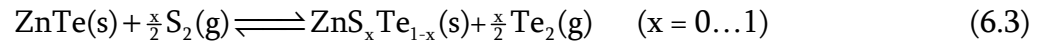
Aufgrund dessen wurde eine Versuchsreihe mit zylindrischen ZnS-Polykristallen mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 1±0,2 mm als Festkörper angesetzt und deren Reaktion mit Selendampf untersucht. Die Durchführung erfolgte analog zur Reaktion von ZnSe(s)/S_x(g) (Kap. 6.2.1), allerdings in größeren Ampullen mit einem Volumen von 30 ml. Die Reaktion wird für 3 - 100 h bei einer Reaktionstemperatur von 800 - 1000 °C untersucht. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet:

Tab. 6.3: Reaktionsparameter für das fest/gas-System ZnS(s)/Se_x(g)

ZnS-Material	$p_{\text{Diff(Se)}}$ (bar)	T_{Rkt} (°C)	t (h)
Polykristall	1	1000	3
Polykristall	1	1000	40
Polykristall	1	1000	70
Polykristall	1	1000	100
Polykristall	1	800	100
Polykristall	1	900	100
Polykristall	1	1000	100
Polykristall	1	1000	100
Polykristall	1,5	1000	100

6.2.3 Reaktionen an der fest/gas-Grenzfläche im System ZnTe(s)/S_x(g)

Zusätzlich zum vollständig mischbaren System ZnS/ZnSe wurde beispielhaft für Systeme mit einer Mischungslücke die Diffusion von Schwefelatomen in ZnTe untersucht. Die Reaktion lässt sich als Anionenaustausch analog zu den vorigen Systemen beschreiben:



Als Festkörper wurden plättchenförmige ZnTe-Einkristalle, dargestellt mit Hilfe des chemischen Transports nach [63]*, mit 0,8-1 mm Dicke eingesetzt, und die Reaktion mit Schwefeldampf analysiert.

Die fest/gas-Reaktion wird für 2-70 h bei 0,5 - 1,5 bar Schwefeldruck und 1000 °C untersucht. Die einzelnen Reaktionsparameter sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst.

Tab. 6.4: Reaktionsparameter für die Diffusion von S in ZnTe

$P_{\text{Diff(S)}}$ (bar)	T_{Rkt} (°C)	t (h)
1	1000	2
1	1000	20
1	1000	40
1	1000	70
0,5	1000	4 - 60
1	1000	4 - 60
1,5	1000	4 - 60

*Zn- und Te-Pulver werden in stöchiometrischem Verhältnis vorgelegt und für einen Tag getempert. Der Transport erfolgt von 1000 nach 900 °C mit I₂ (0,5 bar) als Transportmittel.

7 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse zur $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallbildung in den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ erläutert und anschließend miteinander, sowie mit Ergebnissen aus früheren Untersuchungen zu diesen Systemen verglichen. Anhand der vorliegenden Daten wird versucht, den Mechanismus des Diffusionsprozesses zu bestimmen. Zum Schluss werden die Ergebnisse im fest/gas-System $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ diskutiert.

7.1 Die Reaktion im fest/gas-System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$

Nach dem Ende der Experimente werden die Kristalle wie in Kapitel 6.1 beschrieben in ein Polymerharz eingebettet und abgeschliffen. Bei einigen Kristallen lässt sich mit bloßem Auge eine Außenschicht erkennen, die eine andere Färbung als das Kristallinnere aufweist. Abbildung 7.1 zeigt einen Zinkselenid-Polykristall aus einem Vorversuch, bei dem diese Außenschicht besonders gut zu erkennen ist. Bei den Kristallen aus den Hauptversuchen tritt die Verfärbung der Schicht nicht so deutlich zutage.



Abb. 7.1: ZnSe -Kristall mit $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht

Anhand von energiedispersiven Röntgenanalysen (EDX) konnten in der Schicht die Elemente Zink, Schwefel und Selen nachgewiesen werden. Dies lässt vermuten, dass es sich um $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle handelt. Eine Phasenanalyse mit Hilfe eines Röntgendiffraktogramms bestätigt dies (Abb. 7.2).

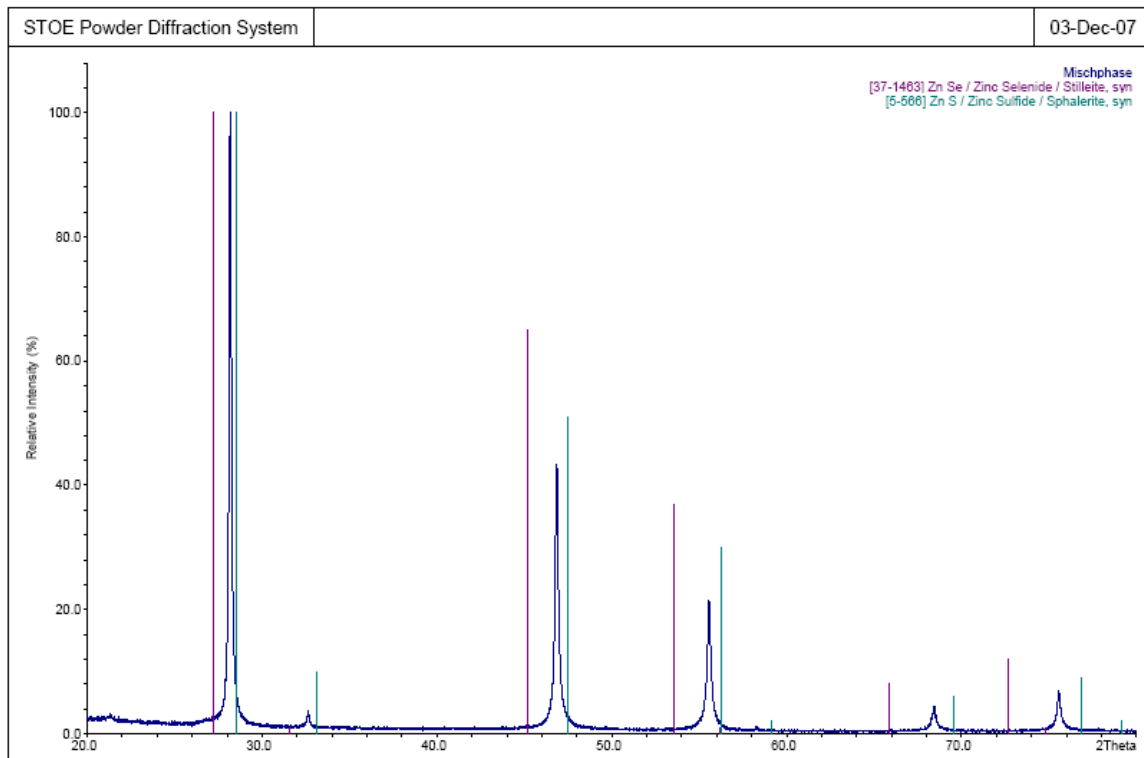


Abb. 7.2: Röntgendiffraktogramm der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht

Mit der EDX-Analyse lässt sich ein Konzentrationsprofil über den Kristallquerschnitt erstellen. Abbildung 7.3 zeigt exemplarisch einen angeschliffenen Zinkselenid-Kristall nach 40 h Reaktionszeit mit Schwefeldampf ($p(S_x) = 1 \text{ bar}$).

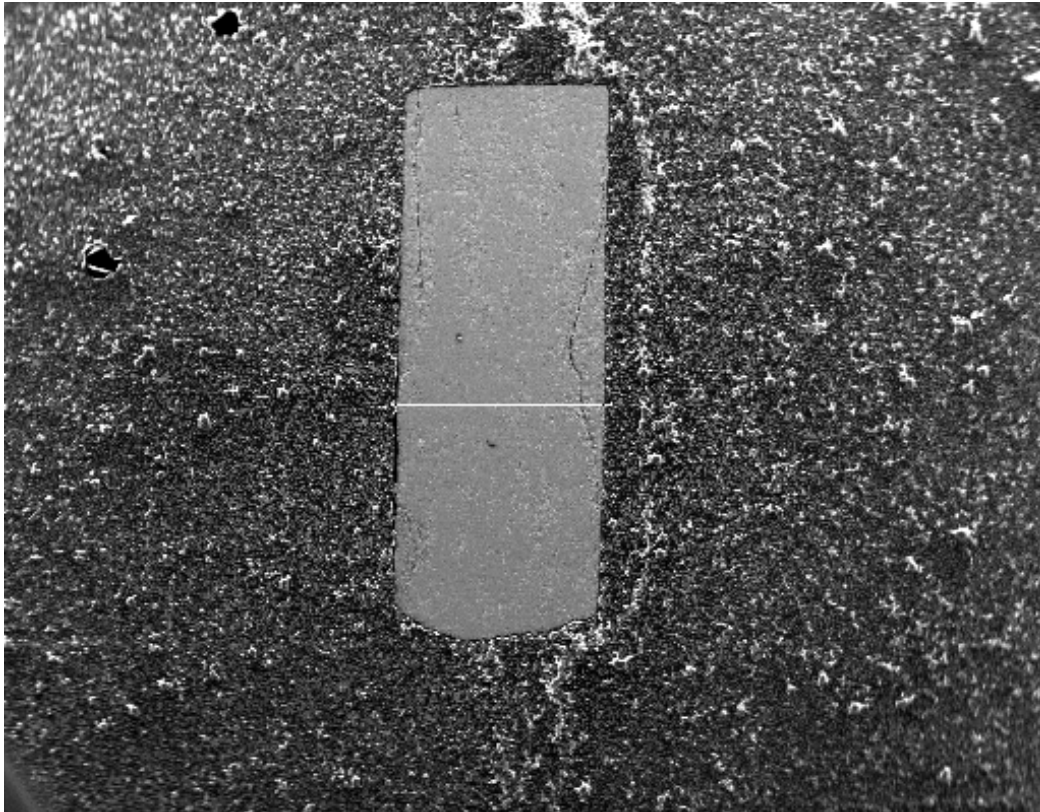
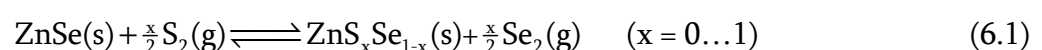


Abb. 7.3: Kristallquerschnitt eines ZnSe-Kristalls ($t = 40 \text{ h}$, $p(S_x) = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ °C}$)

In Abbildung 7.4 ist das dazugehörige Konzentrationsprofil aufgetragen. x ist der Abstand vom linken Rand des Kristalls, die Ortsaufgelöste Messung erfolgte entlang der Linie in Abbildung 7.3. Die Ränder des Diagramms entsprechen daher den jeweiligen Rändern des Kristalls.

Die Zinkkonzentration bleibt über den Kristallquerschnitt konstant bei etwa 50 At%, während die Profile von Selen und Schwefel antisymmetrisch zueinander verlaufen; addiert ergeben die Konzentrationen ebenfalls ca. 50 At%. Dies bestätigt den erwarteten Anionenaustausch



mit $\Delta_{\text{R}}G = -14,90 \text{ kJ/mol}$ bei 1273 K für $x = 1$.

Eine genauere thermodynamische Betrachtung dieses Gleichgewichts erfolgt in Abschnitt 7.3.

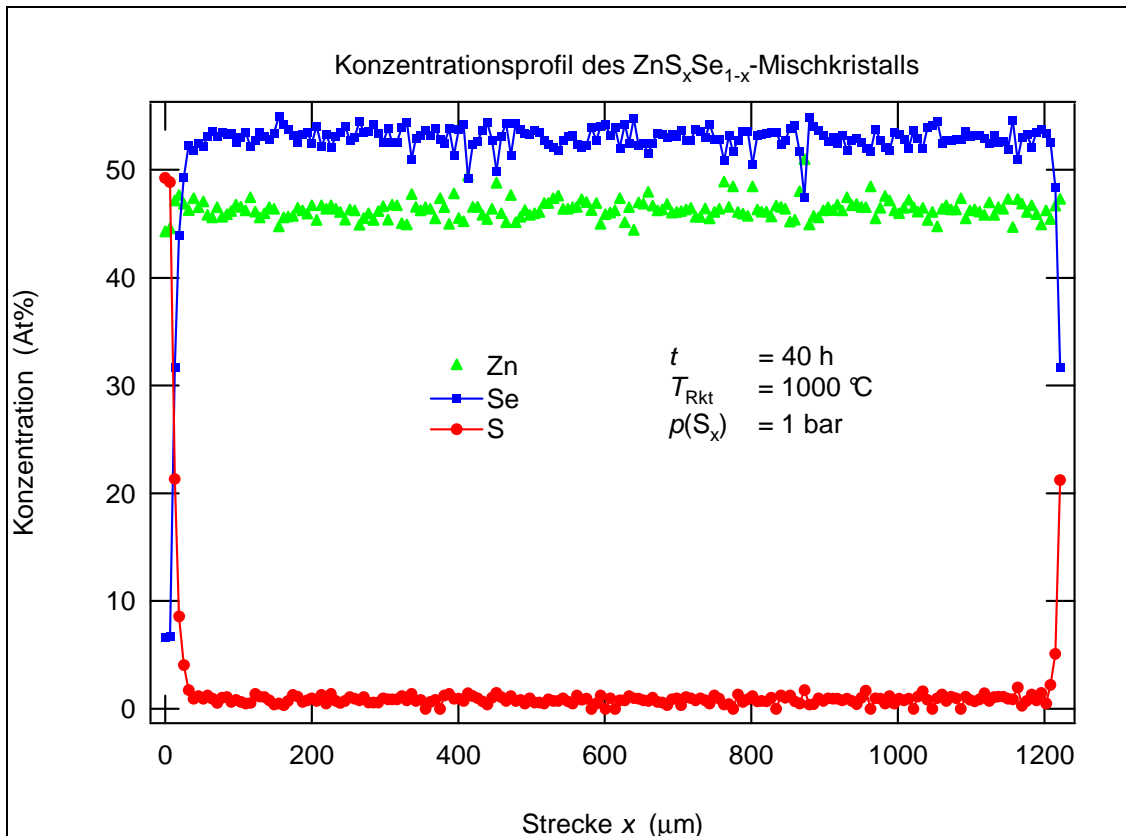


Abb. 7.4: zugehöriges Konzentrationsprofil zum Querschnitt des $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalls aus Abb. 7.3

In der Kristallmitte liegt dem Profil zufolge reines Zinkselenid vor. In den Randbereichen lässt sich deutlich die Abnahme der Selenkonzentration erkennen. an einer Seite ist das Selen am Rand fast vollständig durch Schwefel ersetzt.

Die durchschnittliche Konzentration von Zink liegt etwas unter den zu erwartenden 50 At%, was auf die Kalibrationseinstellungen des EDX-Detektors zurückzuführen ist [64, 65]. Die entsprechenden Werte werden auch bei röntgenographisch reinem Zinkselenid gefunden. Auf den gemessenen Verlauf des Schwefelanteils in der Probe und dessen Auswertung hat diese systematische Abweichung jedoch keinen Einfluss.

In der Konzentrationsverteilung lässt sich meistens (wie in Abb. 7.4) eine etwas unsymmetrische Schwefelkonzentration in den jeweiligen Randbereichen des Kristalls erkennen. Die Seite, an der die Schwefeldiffusion in den Kristall etwas weiter fortgeschritten ist (linke Seite in Abb. 7.4), ist die „Kristall-Oberseite“, also diejenige, die während des Versuchs nicht auf dem Quarzglas-Stempel auflag. Durch das Aufliegen des Kristalls auf dem Stempel wird offenbar der Kontakt zwischen Kristallfläche und Gasphase gestört.

Wie in Abbildung 7.4 deutlich zu erkennen ist, ist die Diffusionsstrecke der Schwefelatomme sehr klein gegenüber der Dicke des Zinkselenid-Kristalls. Mit der Annahme, dass die Zusammensetzung der Gasphase während der gesamten Reaktionszeit konstant bleibt, lässt sich die Reaktion als Diffusion in eine halb-unendliche Probe (s. Abschnitt 4.5.2) beschreiben und nach der Gleichung

$$c(x,t) = c_s \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4.10)$$

auswerten. Da in den vorliegenden kubischen Kristallen der Diffusionskoeffizient isotrop ist, braucht die Orientierung des Kristalls bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt zu werden.

Um den Konzentrationsverlauf in den Kristallen exakter bestimmen zu können, werden im relevanten Randbereich der Kristall-Oberseite erneut Konzentrationsprofile mit einem Abstand von ca. 1,2-1,5 μm zwischen den einzelnen Messpunkten aufgenommen. Alle folgenden Konzentrationsprofile, die zur Auswertung der Diffusionsvorgänge herangezogen werden, entsprechen dem für das Profil in Abbildung 7.5 angewandten Verfahren.

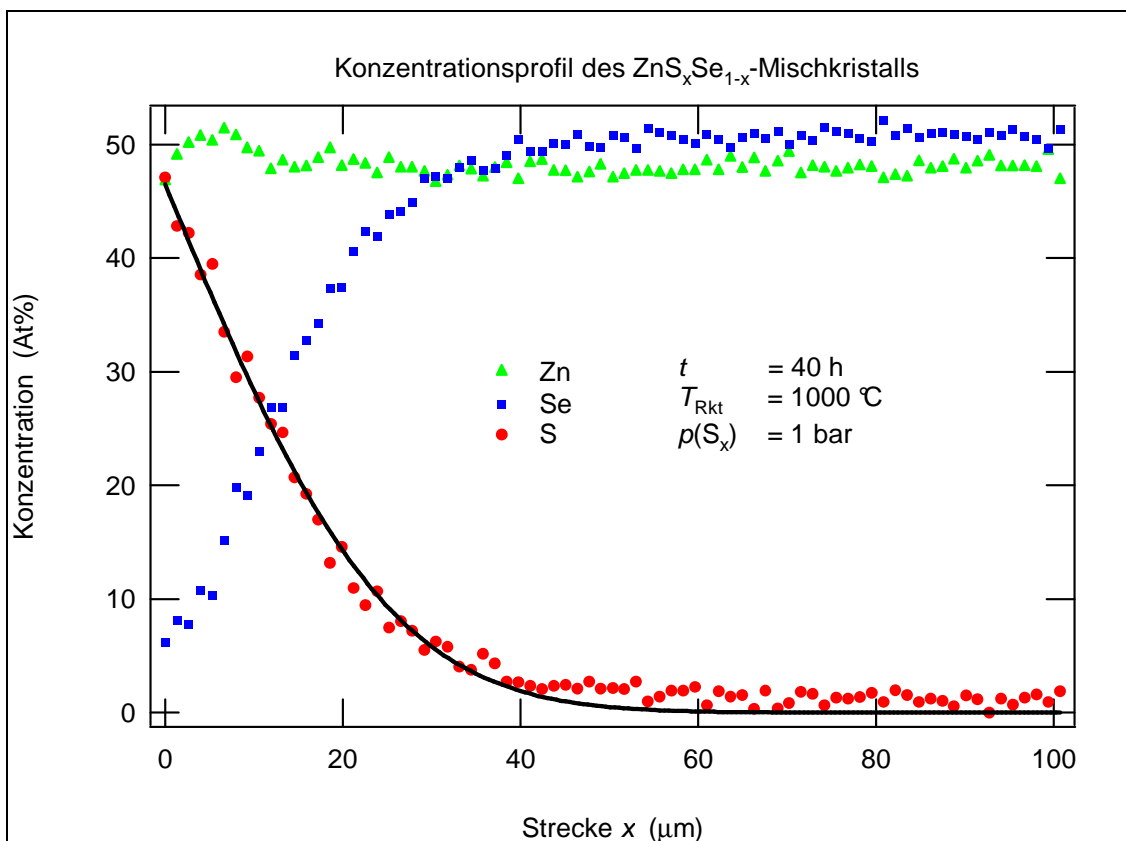


Abb. 7.5: Konzentrationsprofil der „Kristall-Oberseite“ mit Ausgleichskurve nach Gleichung (4.10)

Mit dem Kalkulationsprogramm „Igor Pro“ [66] lässt sich eine Ausgleichskurve entsprechend Gleichung (4.10) für den Konzentrationsverlauf des Schwefels erstellen, sie ist im Diagramm 7.5 als schwarze Kurve über die Schwefel-Messreihe gelegt. Die Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Schwefelkonzentration. Mit der bekannten Reaktionszeit wird der Diffusionskoeffizient aus \sqrt{Dt} zu $D = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ und die Schwefelkonzentration an der Oberfläche zu $c_s = 46,5 \text{ At\%}$ bestimmt.

7.1.1 Die Zeitabhängigkeit der Schwefeldiffusion

Mit fortschreitender Reaktionszeit nimmt der Schwefelanteil im Kristall weiter zu, die mittlere Diffusionsstrecke wird immer länger. In Abbildung 7.6 ist zum Vergleich die Konzentrationsverteilung von Schwefel im Mischkristall nach 20, 70 und 122 h aufgetragen. Neben dem Fortschreiten der Schwefeldiffusion ist auch eine Schwankung des Schwefelgehalts an der Oberfläche zu erkennen; diese unerwartete Beobachtung wird in Abschnitt 7.3.2 genauer untersucht. Aus thermodynamischer Sicht wäre zu erwarten, dass sich bei fortschreitender Reaktionsdauer die Schwefelkonzentration an der Oberfläche der Gleichgewichtszusammensetzung (entsprechend Gleichung 6.1) annähert.

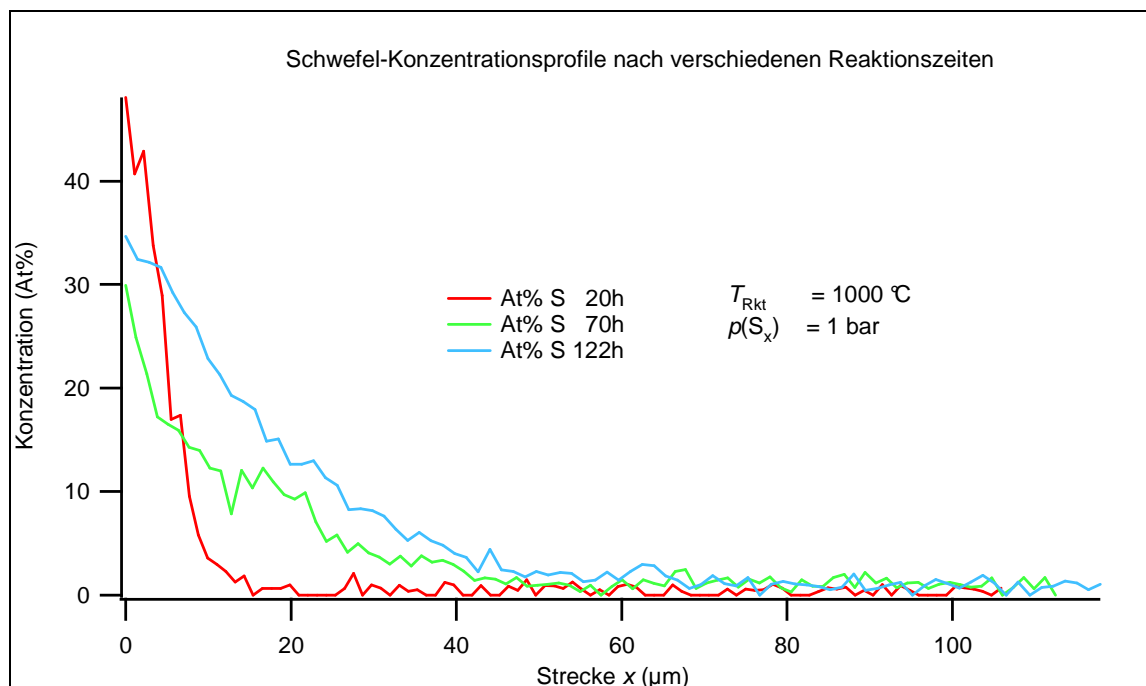


Abb. 7.6: Schwefel-Konzentrationsprofile im $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristall nach verschiedenen Reaktionszeiten

Im Diagramm 7.7 sind die berechneten Diffusionskoeffizienten nach den jeweiligen Reaktionszeiten aufgetragen. Jeder Datenpunkt steht für mindestens acht unabhängige Messungen. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung (Formel s. Anhang).

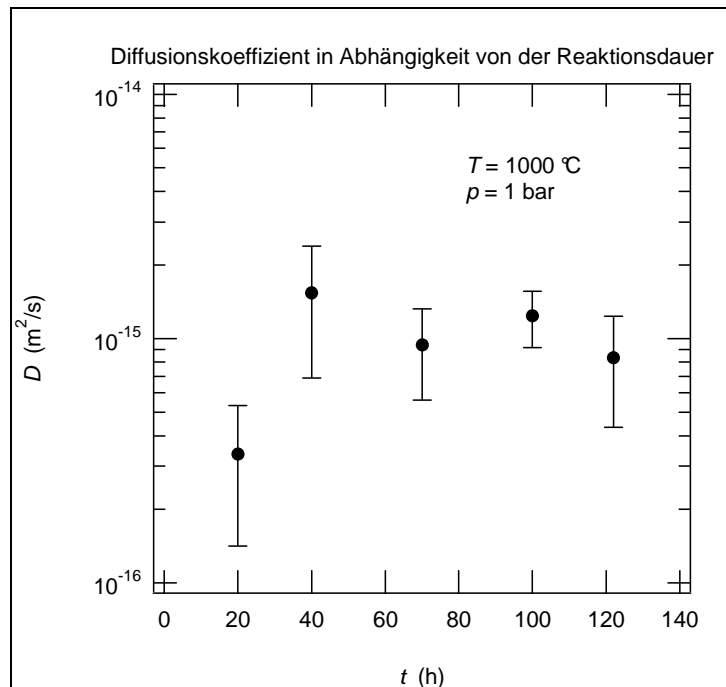


Abb. 7.7: Diffusionskoeffizient von S in ZnSe-Kristallen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den einzelnen Versuchen zeigt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit selbst während des Reaktionsverlaufs konstant bleibt; die fortgeschrittene Mischphasenbildung ist also ausschließlich auf die längere Reaktionsdauer zurückzuführen. Lediglich der Koeffizient nach 20 h Reaktionszeit fällt im Vergleich etwas geringer aus als erwartet, liegt aber noch in der Größenordnung der anderen Messwerte. Mit einem mittleren Wert von $D \approx 10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ bewegt sich die ermittelte Diffusionsgeschwindigkeit in der Größenordnung vergleichbarer Festkörperdiffusionen [52], wie z.B. der Diffusion von Eisen in dotiertem Silber [67].

7.1.2 Auswirkungen des Drucks des Schwefels in der Gasphase auf die Diffusionsgeschwindigkeit

Die Auswirkungen des Drucks des Schwefels in der Gasphase sind von 0,5 - 3,5 bar in jeweils mehreren unabhängigen Experimenten untersucht worden. Wie beim angewendeten Diffusionsmodell zu erwarten, ist nach Auswertung der Konzentrationsprofile keinerlei Auswirkung des Drucks auf die Mischphasenbildung im Kristall erkennbar. Der Diffusionskoeffizient ist bei allen Drücken in etwa entsprechend groß wie bei 1 bar.

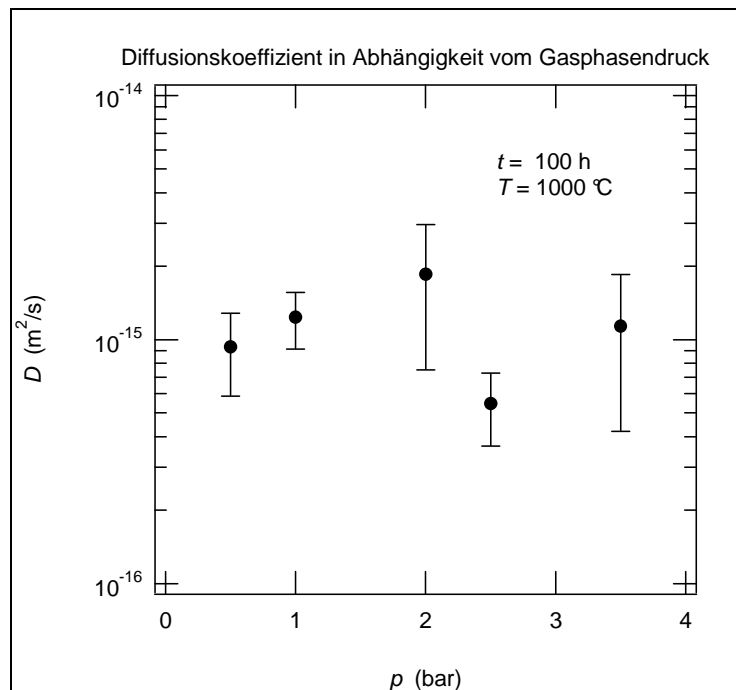


Abb. 7.8: Diffusionskoeffizient von S in ZnSe-Kristallen in Abhängigkeit vom Druck des Schwefels in der Gasphase

7.1.3 Die Temperaturabhängigkeit der Schwefeldiffusion

Innerhalb der Versuchsreihe mit variierender Reaktionstemperatur von 800 - 1000 °C ist eine starke Veränderung der Diffusionsgeschwindigkeit der Schwefelatome zu beobachten. Wie in Abbildung 7.9 zu sehen, hat die gebildete Mischphase $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ im Abstand von 20 μm von der Oberfläche nach 100 h Reaktionszeit bei 1000 °C einen Schwefelanteil von ca. 17 At%. Nach 100 h Reaktionszeit bei 800 °C beträgt der Schwefelanteil lediglich ca. 2 At%.

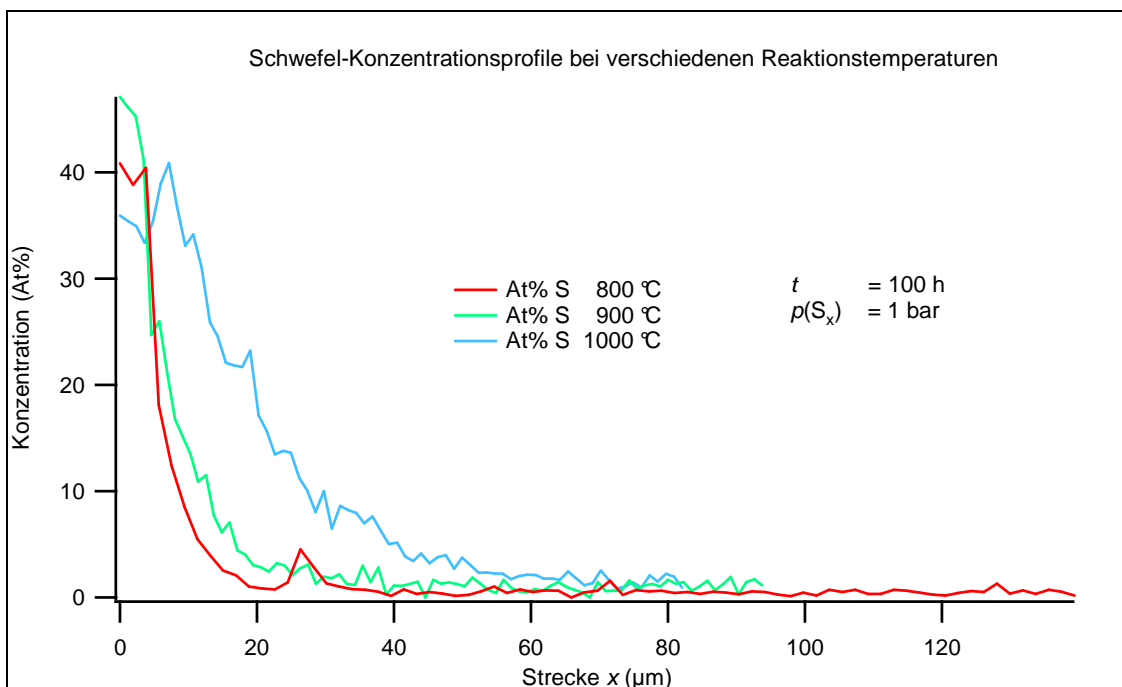


Abb. 7.9: Schwefel-Konzentrationsprofile im $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristall nach 100 h bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Werden die berechneten Diffusionskoeffizienten gegen die inverse Temperatur aufgetragen, so lassen sich gemäß der ARRHENIUS-Beziehung

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (4.8)$$

die charakteristischen Werte für den Diffusionsprozess, D_0 und E_A , ermitteln. Aus der exponentiellen Ausgleichsgeraden ergibt sich ein Wert von $D_0 = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ für den Vorfaktor und von $E_A = 1,8 \text{ eV}$ für die Aktivierungsenergie. Die Gerade wurde unter entsprechender Gewichtung der Standardabweichung und unter Einbeziehung der Anzahl an

vorliegenden Messwerten bei den jeweiligen Temperaturen berechnet, weshalb die Werte bei 800 °C einen geringeren Einfluss haben.

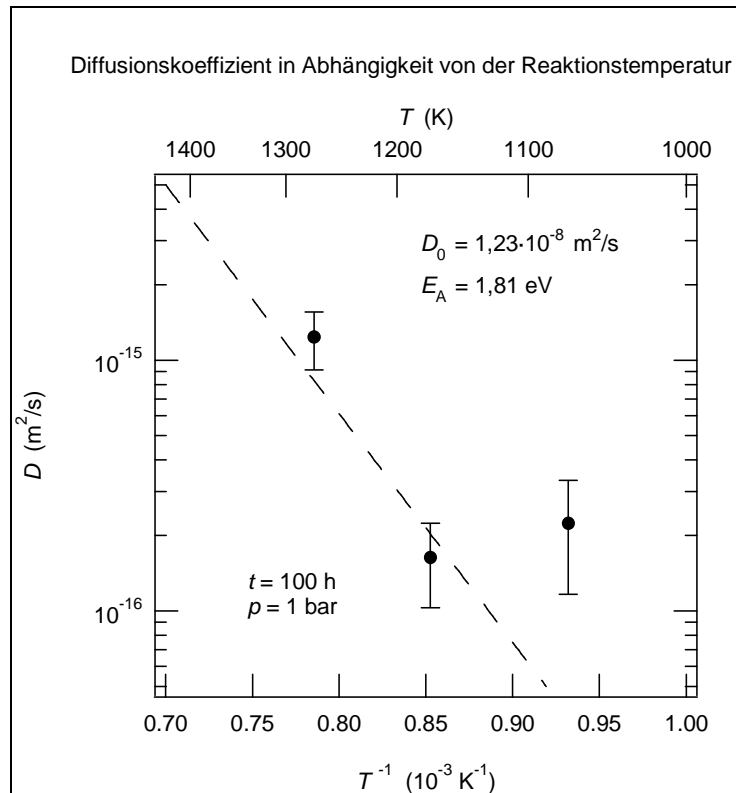


Abb. 7.10: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von S in ZnSe-Polykristallen

Die gemessenen Koeffizienten für 800 °C weichen um fast eine Größenordnung von den anhand der Ausgleichsberechnung zu erwartenden Werten ab. Ein möglicher Grund für diese Abweichung ist die Diffusion an den Korngrenzen der Polykristalle, die bei tieferen Temperaturen einen erheblich größeren Anteil an der Gesamtdiffusion hat [52].

Zur weiteren Klärung des Einflusses der Korngrenzendiffusion wurden daher Untersuchungen der Schwefeldiffusion an Zinkselenid-Einkristallen vorgenommen, die im folgenden Abschnitt mit den Messwerten der Untersuchungen an Polykristallen verglichen werden.

Die Kristallitgröße der Zinkselenid-Kristalle wurde durch eine RIETVELD-Verfeinerung eines Reflexions-Röntgendiffraktogramms bestimmt (s. Anhang). Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt nach den RIETVELD-Berechnungen 1340 nm. Eine genaue Aussage über die Größe kann dennoch nicht getroffen werden, da der Vergleichsstandard aus den Messungen einkristallines Silicium mit einer Kristallitgröße von etwa 1000 nm ist. Es ist allgemein umstritten, ob Kristallitgrößen von mehr als 1000 nm röntgenographisch be-

stimmt werden können [68]. Die Kristallitgröße kann also lediglich zu mindestens 1000 nm als gesichert angenommen werden.

7.1.3.1 Vergleich der Schwefeldiffusion in Zinkselenid-Polykristallen und -Einkristallen

Die Experimente, bei denen Zinkselenid-Einkristalle zum Einsatz kamen, wurden nur in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und -temperatur untersucht, da eine Abhängigkeit vom Druck des Schwefels in der Gasphase in den untersuchten Bereichen nicht vorliegt (s. Abschnitt 7.1.2).

Bei Reaktionstemperaturen von 900 - 1000 °C entsprechen die Konzentrationsprofile in den Einkristallen sowohl vom Verlauf als auch in der Größenordnung den Profilen in den Polykristallen. Auch das Fortschreiten der Mischphasenbildung bei einer längeren Reaktionsdauer ist bei Poly- und Einkristallen identisch. In den Abbildungen 7.11 und 7.12 sind jeweils zwei entsprechende Konzentrationsverläufe nach 20 bzw. 100 h gegenübergestellt.

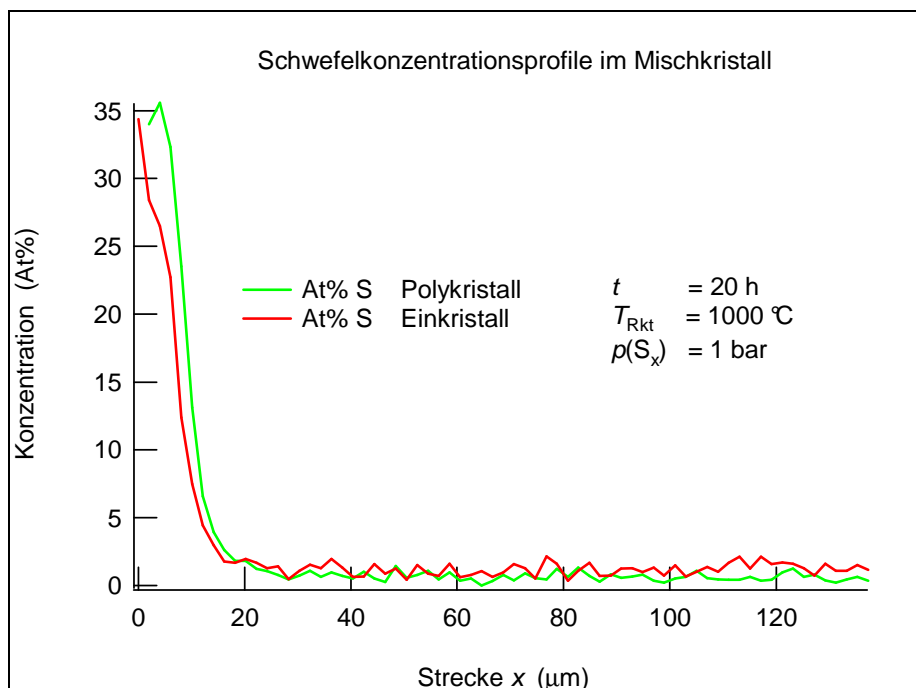


Abb. 7.11: Konzentrationsprofil von Schwefel in einem ZnSe-Polykristall und -Einkristall ($t = 20 \text{ h}$, $p(\text{S}_x) = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)

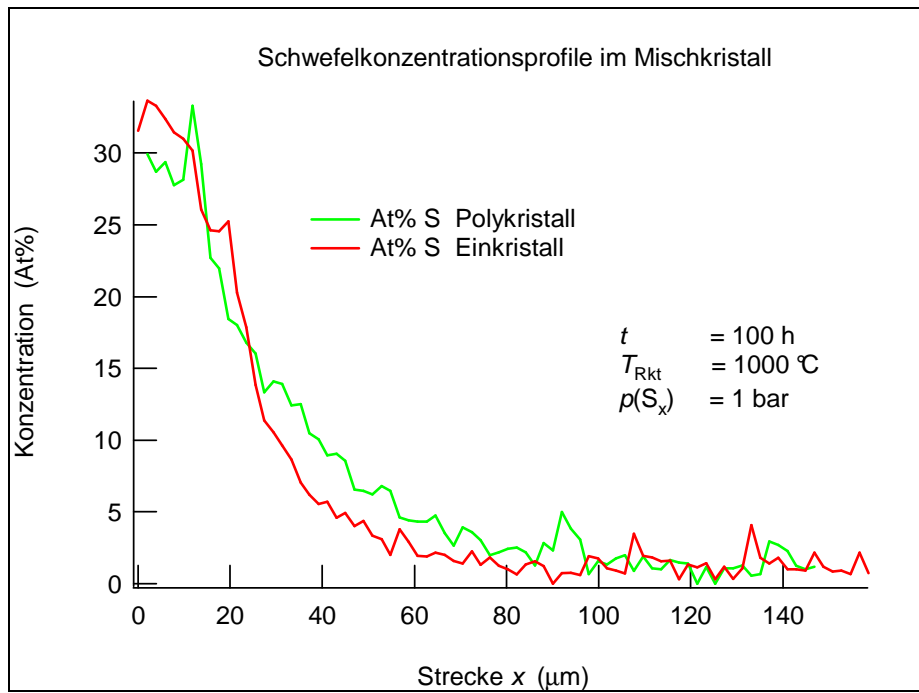


Abb. 7.12: Konzentrationsprofil von Schwefel in einem ZnSe-Polykristall und -Einkristall ($t = 100 \text{ h}$, $p(\text{S}_x) = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$)

Bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C ist hingegen ist eine deutliche Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit in einkristallem Material zu erkennen (Abb. 7.13). Eine Berechnung der mittleren Diffusionskoeffizienten aus den einzelnen durchgeführten Versuchen ergibt, dass in diesem Fall der Diffusionskoeffizient für polykristallines Zinkselenid auf mehr als den doppelten Wert gegenüber der Diffusion im Einkristall ansteigt.

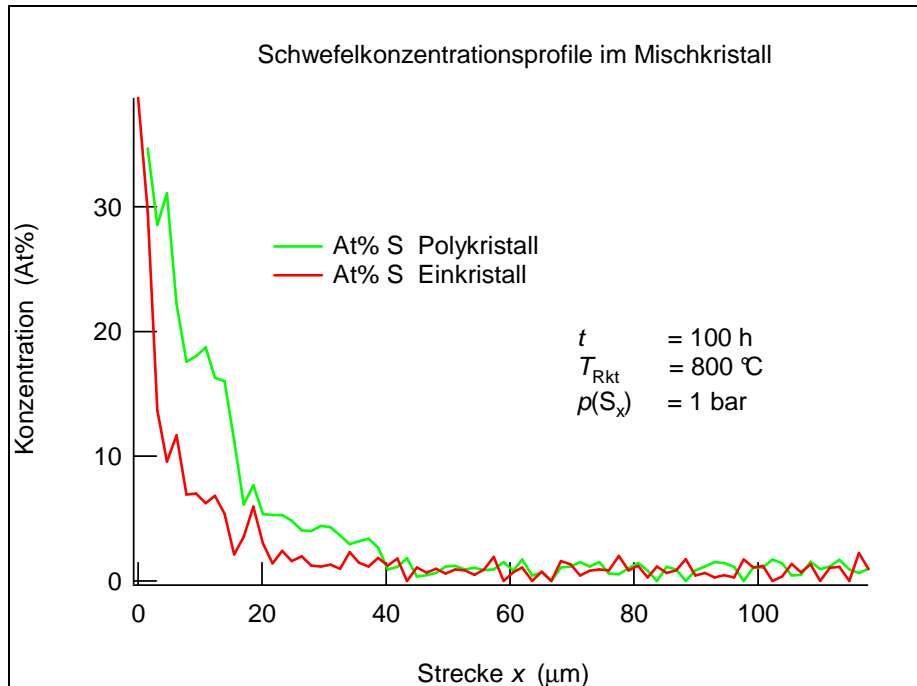


Abb. 7.13: Konzentrationsprofil von Schwefel in einem ZnSe-Polykristall und –Einkristall ($t = 100 \text{ h}$, $p(\text{S}_x) = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Rkt}} = 800 \text{ °C}$)

In Tabelle 7.1 werden die durchschnittlichen ermittelten Diffusionskoeffizienten gegenübergestellt. Bei allen Versuchen mit Reaktionstemperaturen von 1000 oder 900 °C liegen die Werte der jeweiligen Diffusionskoeffizienten innerhalb der relativen Standardabweichung.

Tab. 7.1: Vergleich der ermittelten Diffusionskoeffizienten für ZnSe-Polykristalle und –Einkristalle

	durchschnittlicher Diffusionskoeff. $D/(10^{-15} \text{ m}^2/\text{s})$ nach... ($p_{\text{Diff}} = \text{const} = 1 \text{ bar}$)		
	100 h, 1000 °C	100 h, 900 °C	100 h, 800 °C
ZnSe-Polykristall	1,24	0,16	0,22
ZnSe-Einkristall	1,25	0,15	0,09

Die große Differenz zwischen den Diffusionskoeffizienten bei 800 °C Reaktionstemperatur lässt auf eine dominierende Rolle der Korngrenzen- gegenüber der Volumendiffusion schließen. Anhand des Konzentrationsverlaufs ist ein Einsetzen der Korngrenzendiffusion nach HARRISON zu erkennen, wie es auch schon bei anderen II-VI-Halbleitermaterialien bestätigt wurde [54].

7.1.3.2 Berechnung des Diffusionskoeffizienten und der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Schwefelatomen in Zinkselenid-Einkristallen

Aus den oben ausgeführten Beobachtungen kann ein hoher Anteil der Korngrenzendiffusion bei Reaktionstemperaturen unter 800 °C als gesichert angenommen werden. Aus diesem Grund wird die Berechnung der Diffusionskonstanten D_0 und E_A für die Bildung der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischphasen in Zinkselenid-Kristallen insoweit modifiziert, als dass für die Reaktionstemperatur von 800 °C lediglich die Messwerte der Versuche mit einkristallinem Zinkselenid herangezogen werden. Aufgrund der guten Übereinstimmung fließen für 900 und 1000 °C die ermittelten Diffusionskoeffizienten aus beiden Versuchsreihen, an Zinkselenid-Polykristallen und -Einkristallen, in die Berechnung ein.

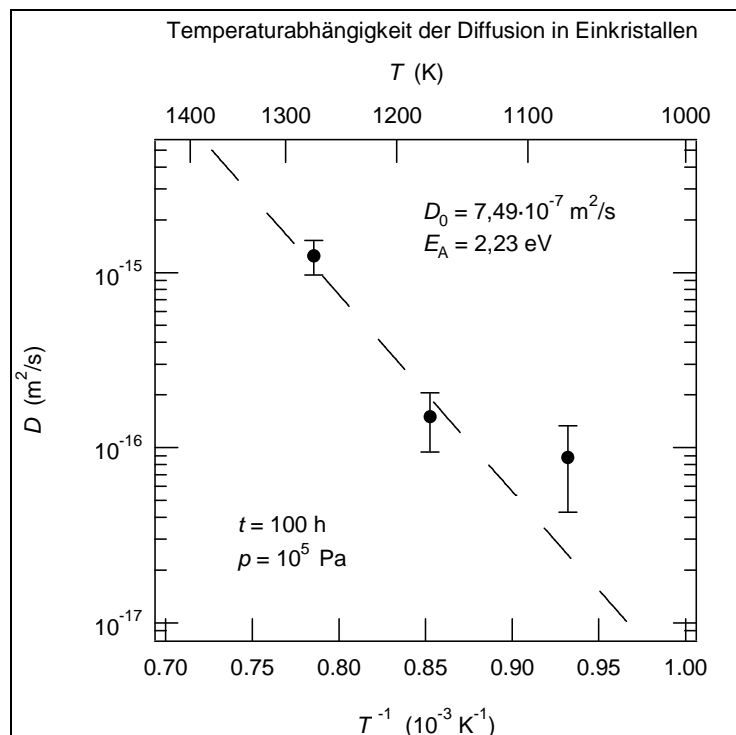


Abb. 7.14: Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von S in ZnSe-Einkristallen

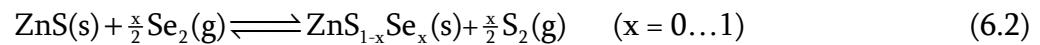
Aufgrund der größeren verwendeten Datenmengen und der geringeren relativen Standardabweichung bei den Messwerten für 900 °C und 1000 °C werden die Messwerte für 800 °C bei der Ausgleichsberechnung des Programms „Igor“ weniger stark gewichtet. Aus der Ausgleichsgeraden ergibt sich ein Wert von $D_0 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ für den Vorfaktor und von $E_A = 2,2 \text{ eV}$ für die Aktivierungsenergie.

Die Größe des Diffusionskoeffizienten zeigt, dass es sich bei der Diffusion im festen Zustand um einen sehr langsam ablaufenden Prozess handelt. Somit erscheint es äußerst unwahrscheinlich, dass die Diffusion im Festkörper einen bedeutenden Teilschritt bei der Mischkristallbildung durch den chemischen Transport darstellt. Für den Transport im System ZnS/ZnSe wurden von C. ROSE Transportraten in Größenordnungen von 1 - 10 mg/h ermittelt [63]. Bei durchschnittlich erhaltenen Kristallgrößen von etwa 1 mm^3 ($m \approx 5 \text{ mg}$) sollten sich die Mischkristalle frühestens nach 0,5 bis 5 h gebildet haben. Die Reaktionsdauer der Transportversuche lag in der Regel bei 45 h, die Temperatur bei 950 °C. Daher muss betrachtet werden, wie weit die Diffusion im Festkörper bei entsprechender Temperatur nach 45 h fortgeschritten sein sollte, und dieser Wert in Bezug zur Kristalldimension gesetzt werden. Der Diffusionskoeffizient bei 1000 °C liegt im Bereich von $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, woraus sich eine ungefähre Diffusionsstrecke (\sqrt{Dt}) von $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ für 45 h ergibt. Es zeigt sich, dass die Diffusionsstrecke sehr klein gegenüber der Kristallgröße ist. Eine statistische Verteilung der Teilchen durch Diffusionsprozesse im Festkörper kann somit ausgeschlossen werden.

7.2 Die Reaktion im fest/gas-System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$

Da die Bildung der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle als Gleichgewichtsreaktion sowohl ausgehend von reinem Zinkselenid als auch ausgehend von reinem Zinksulfid formuliert werden kann (s. Kap. 6.2.1 u. 6.2.2), wird in diesem Abschnitt auf den sogenannten Spiegelversuch, also die Umsetzung von Zinksulfid mit gasförmigem Selen, eingegangen.

Eine Bildung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen aus Zinksulfid und gasförmigem Selen ist thermodynamisch nicht zu erwarten:



mit $\Delta_R G = 14.90 \text{ kJ/mol}$ bei 1273 K für $x = 1$.

Neben den thermodynamischen Bedingungen spielt auch die Kristallgeometrie eine Rolle. Bei der Reaktion von Zinkselenid mit Schwefel diffundiert das kleinere Schwefelanion im Mischkristall über die Gitterplätze des größeren Selenanions, bei der fest/gas-Reaktion von Zinksulfid mit Schwefel sind die geometrischen Verhältnisse ungünstiger, das Selenanion muss sich über die kleineren Gitterplätze des Schwefelanions bewegen.

Nach Ende der Experimente ist der ZnS-Kristall in seiner Form unverändert, die Oberfläche ist aber nicht mehr glatt, sondern rau, der vorher farblos-klare Kristall erscheint matt. Auf der Ober- und besonders auf der Unterseite, die auf dem Quarzglas-Stempel auflag, ist eine gelbliche Schicht vorhanden, die sich anscheinend auf der Oberfläche des Kristalls abgeschieden hat.



Abb. 7.15: ZnS-Kristall vor (links) und nach (rechts) der Reaktion



In der Ampulle liegt ein schwarz-rötlich schimmernder Bodensatz aus amorphem Selen vor, vereinzelt auch mit gelblich-orangem Schwefelanteil. Eine Besonderheit ist ein gelblicher Feststoff, der sich als dünner Film etwa in der Ampullenmitte auf der Ampullen- und Stempeloberfläche abgeschieden hat (s. Abb. 7.16). Er besteht aus kleineren verwachsenen Partikeln, deren Zusammensetzung durch eine Analyse im EDX zu 50 At% Zink, 10 - 15 At% Schwefel und 35 - 40 At% Selen bestimmt werden kann. Das Röntgendiffraktogramm (Abb. 7.17 u. 7.18) zeigt, dass es sich bei den Partikeln um kristallines, mit Schwefel dotiertes Zinkselenid, sowie um in geringeren Mengen kristallines, mit Selen dotiertes Zinksulfid handelt.

Abb. 7.16: Ampulle nach der Reaktion - mit Selen-Bodenkörper, ZnS_xSe_{1-x} -Partikelfilm (gelber Feststoff in Ampullenmitte) und Kristall (auf dem Stempel)

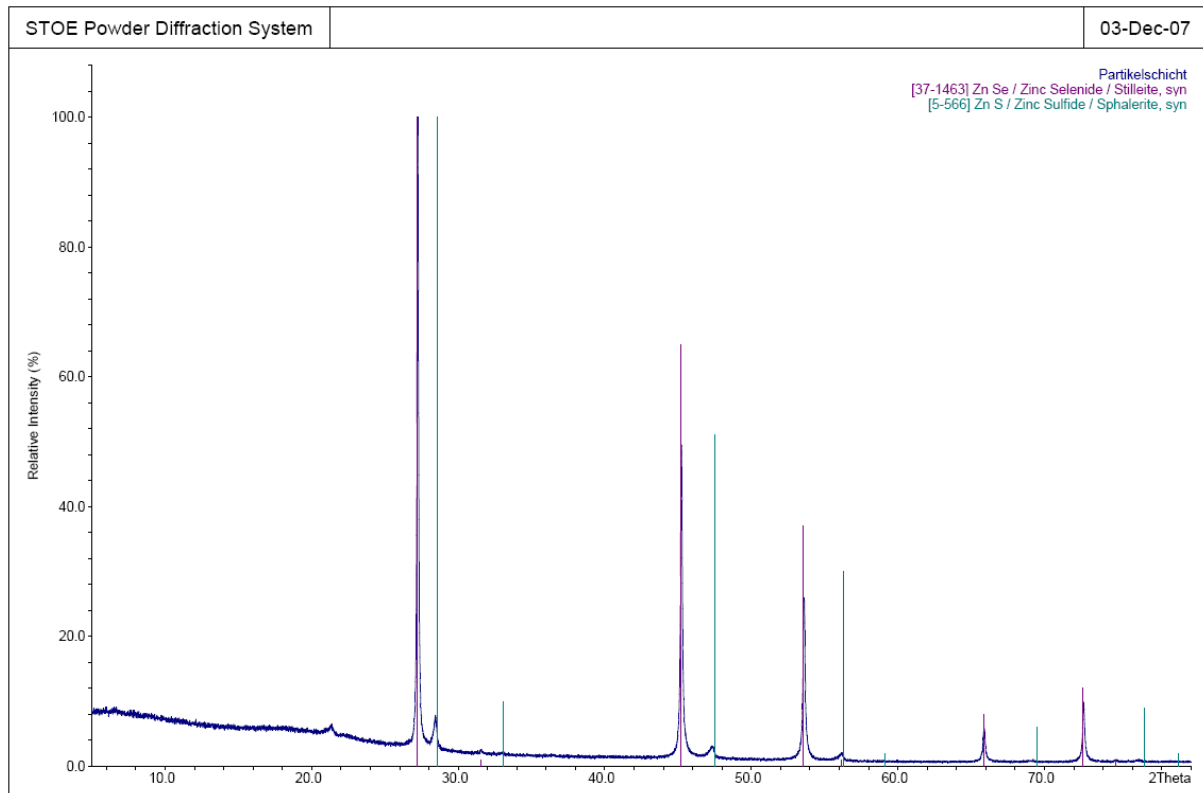


Abb. 7.17: Röntgendiffraktogramm der ZnS_xSe_{1-x} -Partikel

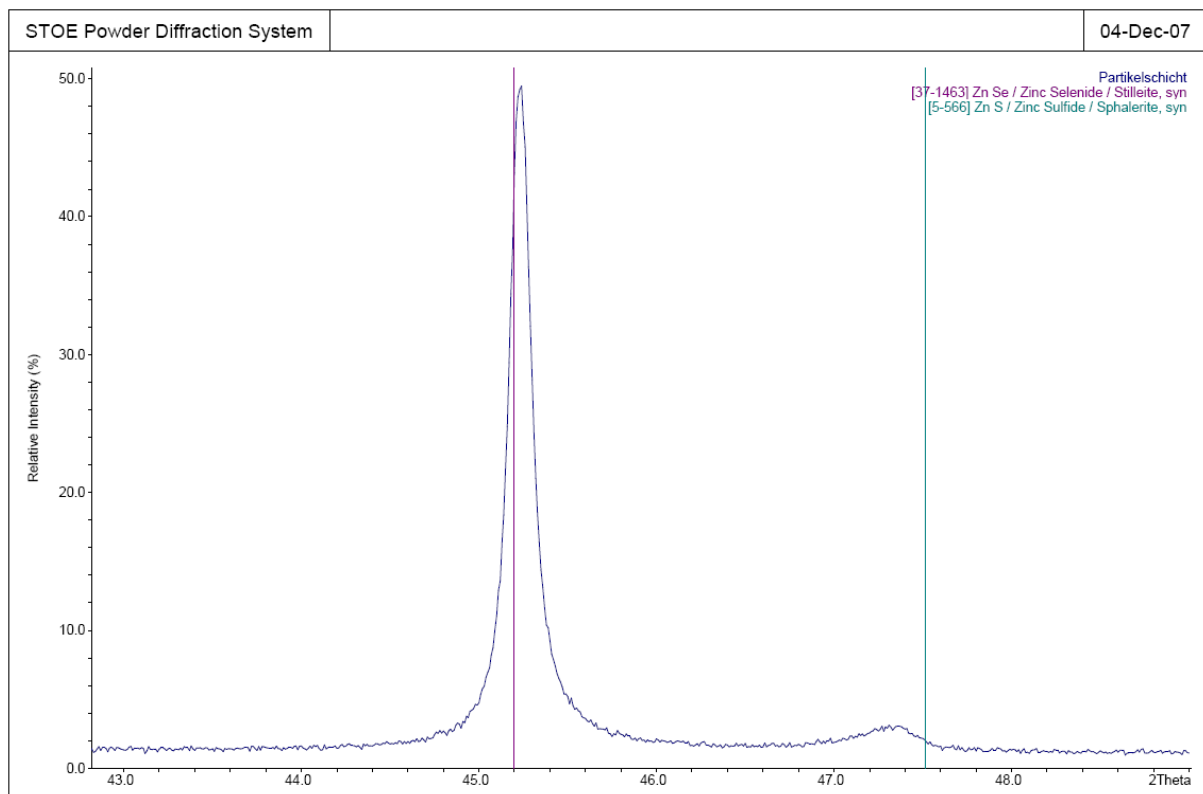


Abb. 7.18: Vergrößerung der Reflexe zwischen 44° und $48^\circ 2\vartheta$ aus Abb. 7.17

Diese Partikel können nur durch einen Transport des Zinks über die Gasphase an die Ampullenwand gelangt sein. Dies wirft die Frage auf, inwieweit sich während der Reaktion ein chemischer Transport des Zinks unter Mitwirkung der gasförmigen Schwefel- und Selenspezies vollziehen kann. Wenn man die Gleichgewichtslage der Transportreaktion



bei der Reaktionstemperatur von 1000 °C betrachtet, so ergibt sich ein Wert von $K_p = 7,0 \cdot 10^{-6}$, woraus sich der Partialdruck des Zinks zu $p(\text{Zn}) = 2,6 \cdot 10^{-3}$ bar berechnet.

Bei der vergleichbaren Transportreaktion mit ZnSe als Edukt



erhält man bei 1000 °C eine Gleichgewichtskonstante $K_p = 2,8 \cdot 10^{-5}$ und einen Partialdruck von $p(\text{Zn}) = 2,4 \cdot 10^{-3}$ bar. Andere denkbare Transportreaktionen führen zu geringeren Zink-Drücken und werden daher nicht näher erläutert. Für einen kleinen Transporteffekt ist der oben genannte Wert hinreichend.

An den eingesetzten Zinksulfid-Kristallen sind unter dem Rasterelektronenmikroskop starke Veränderungen nach den Experimenten zu erkennen. Die Kristalle, die in den Versuchen mit 1000 °C Reaktionstemperatur zum Einsatz kamen, weisen eine starke Deformierung an der Oberfläche auf. Dies ist besonders an der Unterseite der Fall, an der Teile des festen Kristalls zu einer Schicht von bis zu mehreren 100 µm Dicke umgewandelt sind. Diese Schicht besteht aus verwachsenen Partikeln mit einer Größe von wenigen Mikrometern (s. Abb. 7.20). Die Kristalle haben nach dem Anschleifen teilweise Risse durch die gesamte Kristallfläche, was auf eine hohe Sprödigkeit schließen lässt.

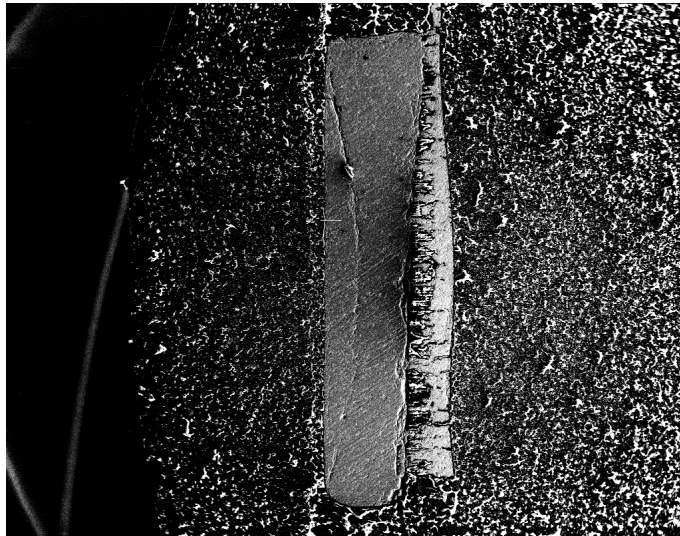


Abb. 7.19: Kristallquerschnitt eines Mischkristalls ($t = 70$ h, $p(\text{Se}_x) = 1$ bar, $T_{\text{Rkt}} = 1000$ °C)

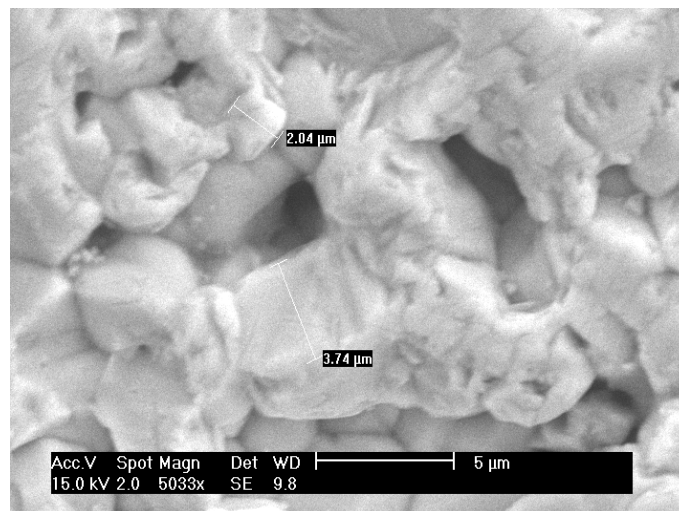


Abb. 7.20: Nahaufnahme der Partikelschicht auf der Kristalloberfläche

Das Erscheinungsbild der Kristalle ist von der Reaktionstemperatur des Versuchs abhängig: Nach der Reaktion bei 900 °C ist die Schicht auf der Kristalloberfläche deutlich dünner, nach einer Reaktion bei 800 °C ist gar keine angewachsene Schicht auf dem Kristall zu erkennen.

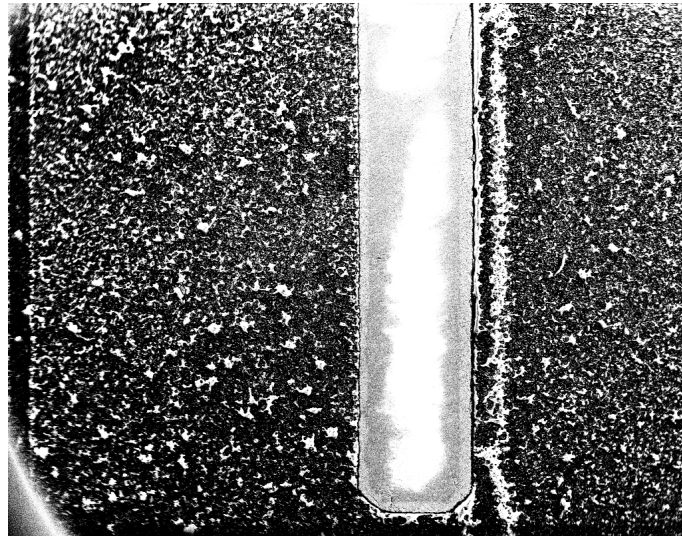


Abb. 7.21: Kristallquerschnitt eines Mischkristalls ($t = 100$ h, $p(\text{Se}_x) = 1$ bar, $T_{\text{Rkt}} = 800$ °C)

Die EDX-Messungen der Partikel-Schichten ergeben eine Zusammensetzung, die auf $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle wie im Partikelfilm am Ampullenrand (Abb. 7.16) hindeutet. In Abbildung 7.22 ist die Konzentrationsverteilung in der Schicht des Mischkristalls nach $t = 70$ h bei $T_{\text{Rkt}} = 1000$ °C und $p(\text{Se}_x) = 1$ bar aufgetragen (vgl. Abb. 7.19). Die linke Seite des Profils stellt die Grenze zum Kristall dar, die rechte Seite ist die Außengrenze.

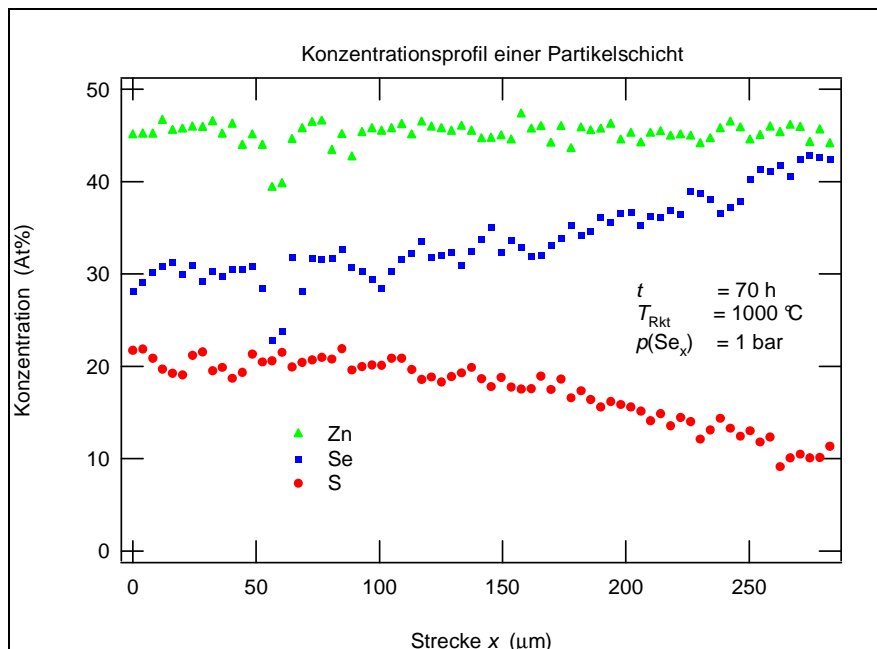


Abb. 7.22: Konzentrationsverteilung in einer Partikelschicht

Das Konzentrationsprofil der Schicht ähnelt dem der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Makrokristalle. Das Zink weist eine konstante Zusammensetzung von ca. 50 At% auf. Der Schwefelanteil nimmt

von etwa 20 At% an der Grenze zum Kristall bis auf etwa 10 At% am äußeren Rand der Schicht ab. Der Selenanteil nimmt entsprechend zu. Innerhalb der Partikelschicht findet also auch eine erkennbare Diffusion des Selens statt. Der Verlauf entspricht allerdings keiner Fehlerfunktion wie bei der Diffusion von Schwefelatomen in Zinkselenid, sondern fällt flach exponentiell ab. Dies lässt nach [53] darauf schließen, dass der Seleneinbau durch Kurzschlussdiffusion an der Partikeloberfläche geprägt ist (s. Abschnitt 4.4.3).

An den Seiten des Kristalls, die nicht von einer Partikelschicht bedeckt sind, ist ebenfalls eine Änderung der Morphologie an der Oberfläche zu erkennen. Der Kristall wirkt an diesen Seiten porös, die Porengröße nimmt zur Oberfläche hin zu. Die Partikelschicht kann als Extremfall dieser porösen Schicht angesehen werden.

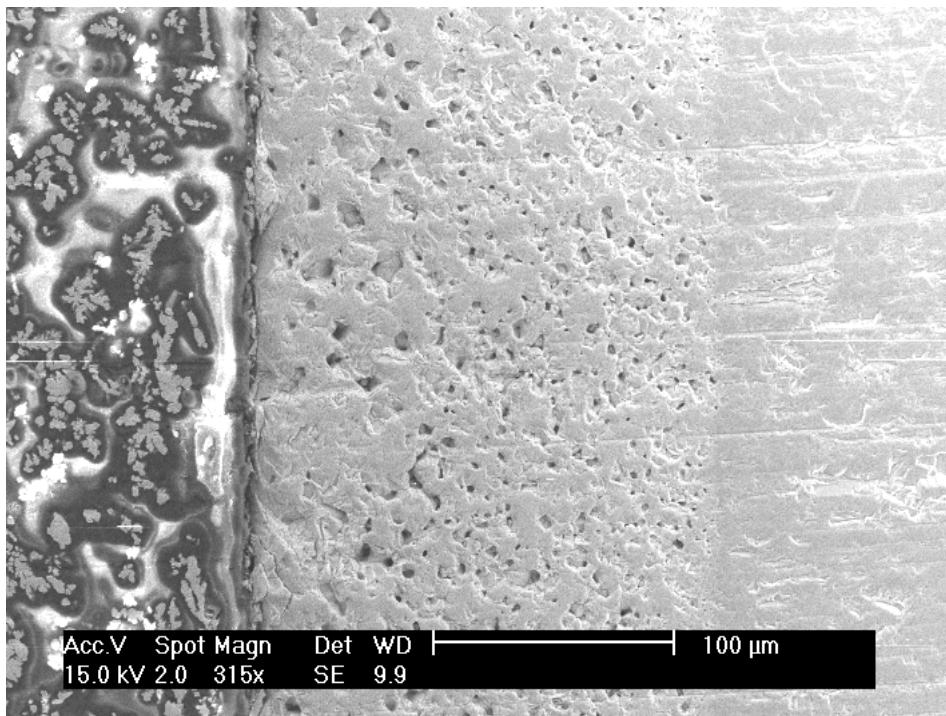


Abb. 7.23: poröse Schicht eines Kristalls (linke Seite: Technovit-Harz)
($t = 100$ h, $p(\text{Se}_2) = 1$ bar, $T_{\text{Rkt}} = 800$ °C)

Die Dicke der porösen Schicht ist von der Temperatur abhängig. Allerdings ist diese Abhängigkeit anders als die der Partikelschicht. Bei 1000 °C ist die poröse Schicht nur wenige Mikrometer breit, und zwar unabhängig von der Reaktionsdauer. Bei 800 °C reicht sie hingegen schon über 100 µm in den Kristall hinein (s. Abb. oben).

7.2.1 Konzentrationsverlauf des Selen im Kristall

Die aufgenommenen Konzentrationsprofile der Kristalle machen deutlich, dass die poröse Schicht an der Oberfläche des Kristalls dem Eindringbereich der Selenatome entspricht. In diesem Bereich sind bis zu 40 At% Selen in den Kristall eingebaut.

Anhand der Konzentrationsprofile ist zu erkennen, dass eine Diffusion der Selenatome in den Kristall bei 1000 °C und 1 bar Druck der Selen-Gasphase in nennenswertem Umfang nicht stattfindet. Schon nach 20 h ist die maximale Eindringtiefe in den Kristall erreicht, auch bei 100 h Reaktionszeit ist kein weitergehender Seleneinbau auszumachen.

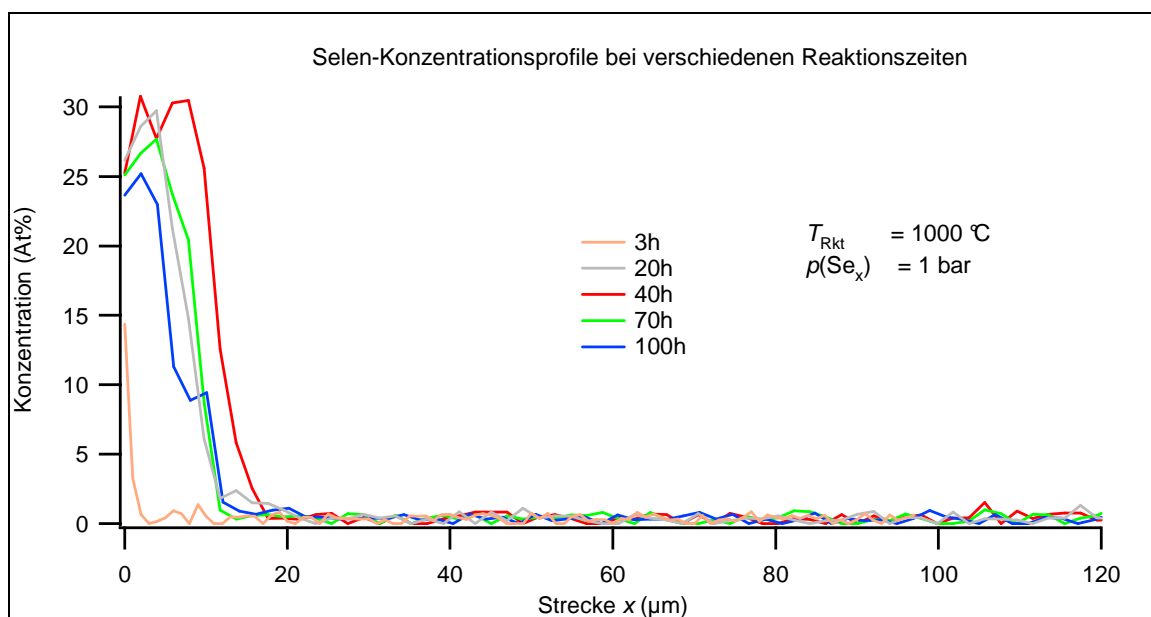


Abb. 7.24: Selen-Konzentrationsprofile im $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Kristall nach verschiedenen Reaktionszeiten ($p(\text{Se}_x) = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ °C}$)r

7.2.1.1 Temperatur- und Druckabhängigkeit

Tiefere Reaktionstemperaturen führen zu einer breiteren Ausbildung der porösen $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schicht im Kristall. Die Abbildungen 7.25 und 7.26 zeigen den Konzentrationsverlauf nach 100stündiger Reaktion bei 900 bzw. 800 °C. Ist nach der Reaktion bei 900 °C der Seleneinbau mit einer Eindringtiefe von 20 μm lediglich etwas weiter fortgeschritten als nach der Reaktion bei 1000 °C (vgl. Abb. 7.24), so ist der Bereich der Mischphase nach der Reaktion bei 800 °C knapp 10mal so breit. Die Breite dieser Mischphasenbereiche korreliert mit der gebildeten porösen Schicht.

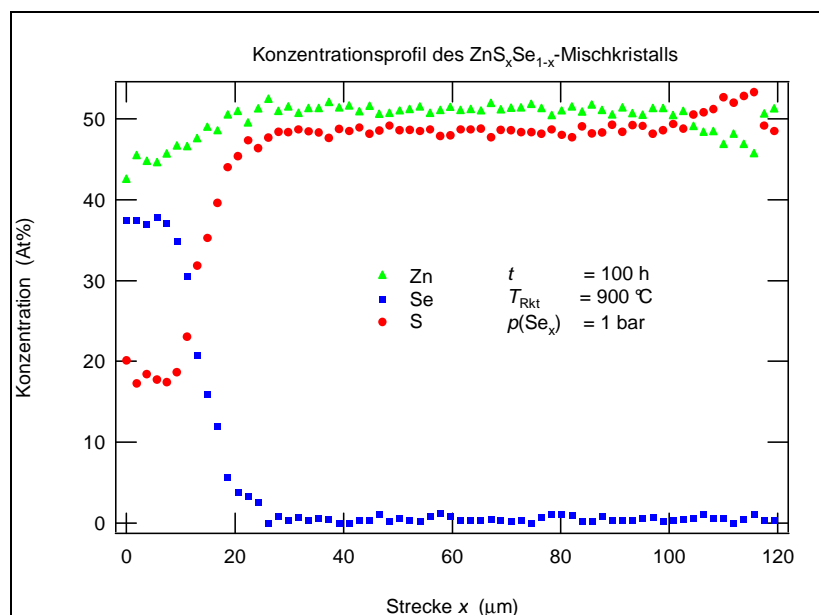


Abb. 7.25: Konzentrationsprofil des $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalls bei $T_{\text{Rkt}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ($t = 100 \text{ h}$, $p(\text{Se}_x) = 1 \text{ bar}$)

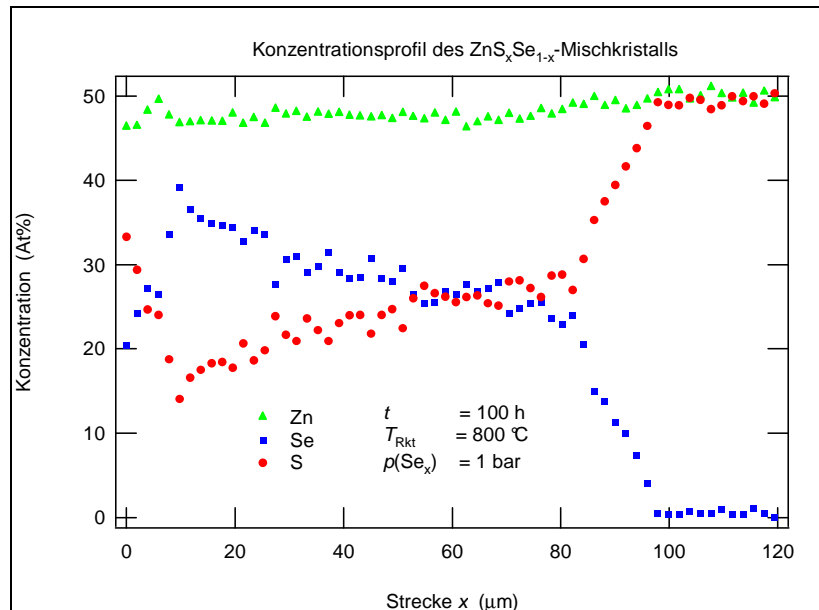


Abb. 7.26: Konzentrationsprofil des $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalls bei $T_{\text{Rkt}} = 800\text{ °C}$ ($t = 100\text{ h}$, $p(\text{Se}_x) = 1\text{ bar}$)

Das Konzentrationsprofil in der Mischphase in Abbildung 7.26 lässt sich in drei Abschnitte unterteilen:

- 1 Eine Zone direkt an der Phasengrenze des Kristalls zur Gasphase bei $x = 0 - 10\text{ }\mu\text{m}$, in der der Selengehalt zum Kristallrand hin abfällt und der Schwefelgehalt dementsprechend ansteigt.
- 2 Eine breite Zone bei $x = 10 - 80\text{ }\mu\text{m}$, in der die Selenkonzentration von 40 At% am äußeren Rand flach abfällt auf bis zu 25 At%. Die Breite dieser Zone entspricht der Breite der porösen Schicht des Kristalls.
- 3 Eine schmale Zone bei $x = 80 - 100\text{ }\mu\text{m}$, in der die Selenkonzentration analog zu den schmalen Mischphasenschichten der Reaktionen bei 1000 °C (s. Abb. 7.24) verläuft.

Wenn man sich die Bildung dieses Konzentrationsprofils chronologisch vorstellt, lässt sich der Einbau wie folgt beschreiben: Zunächst reagiert das gasförmige Selen an der Oberfläche mit dem Zinksulfid-Kristall, wobei sich die poröse Schicht ausbildet. Mit der Zeit nimmt die Dicke der porösen Schicht zu, bei diesem Prozess verlässt Schwefel den Kristall und reichert sich in der Gasphase an. Ab einem bestimmten Punkt ist soviel Schwefel in der Gasphase vorhanden, dass dies zu einer Rückreaktion an der fest/gas-Grenzfläche der porösen Schicht führt und der der Schwefelanteil des Mischkristalls wieder zunimmt.

Ein nennenswerter Seleneinbau in den Kristall ist nur in der porösen Schicht zu beobachten, anscheinend durch die erhöhte Oberfläche des Kristalls. Ein deutliches Zeichen, dass der Seleneinbau nur an der Kristalloberfläche stattfindet. Eine Volumendiffusion von atomarem Selen kann nicht ausgemacht werden.

Ein vergleichbarer Konzentrationsverlauf des Selen mit den drei beschriebenen Zonen lässt sich auch bei der Reaktion bei 1000 °C beobachten, wenn der Druck der Selen-Gasphase von 1 bar auf 1,5 bar erhöht wird. Das Konzentrationsprofil ist in Abbildung 7.27 dargestellt.

Im Unterschied zu dem Experiment bei 800 °C hat die poröse Schicht des Kristalls, der einer Gasphase mit 1,5 bar Selendruck bei 1000 °C ausgesetzt war, eine deutlich erhöhte Porengröße (Abb. 7.28). Außerdem ist bei diesen Reaktionsbedingungen eine stärkere Partikelabscheidung an der Ampullenwand vorhanden. Dass das Ausmaß der Porenbildung und die Abscheidung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Partikeln an der Ampullenwand korrelieren, ist ein Indiz dafür, dass ein Transport des Zinks aus dem Kristall an die Ampullenwand erfolgt.

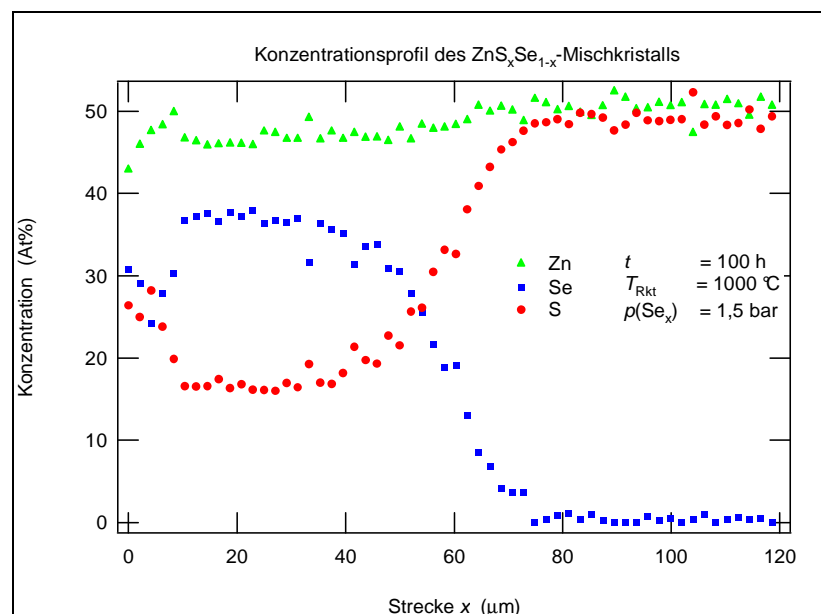


Abb. 7.27: Konzentrationsprofil des $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalls bei $p(\text{Se}_x) = 1,5$ bar ($t = 100$ h, $T_{\text{Rkt}} = 1000$ °C)

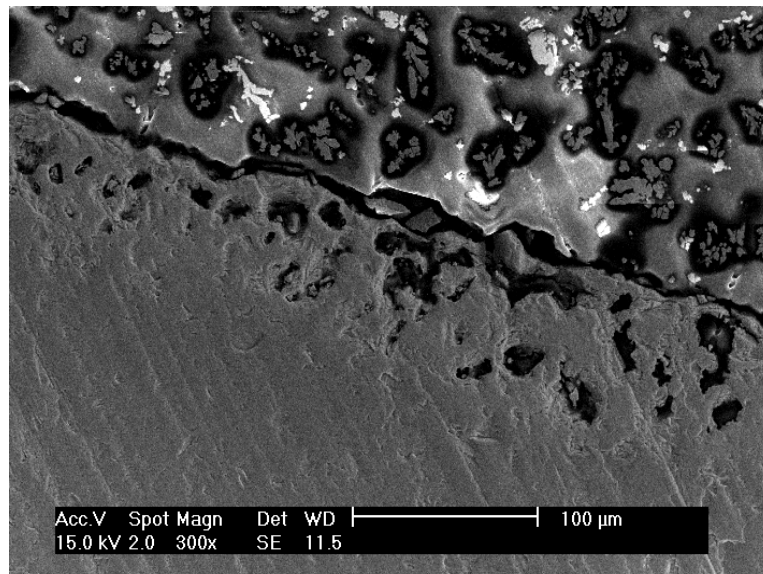


Abb. 7.28: erhöhte Porengröße in der ZnS_xSe_{1-x}-Mischphase des Kristalls bei $p(\text{Se}_x) = 1,5 \text{ bar}$
($t = 100 \text{ h}$, $T_{\text{Rkt}} = 1000 \text{ °C}$) (obere Seite: Technovit-Harz)

7.2.2 Mechanismus des Seleneinbaus

Aus den im vorigen Abschnitt beschriebenen Auswirkungen der Reaktionsparameter lässt sich schließen, dass eine Volumendiffusion des atomaren Selen in den Zinksulfid-Kristall nicht oder nur bis wenige Mikrometer in den Kristall hinein stattfindet. Ein Fortschreiten des Seleneinbaus in den Kristall, wie bei einem Diffusionsprozess zu erwarten, ist auch bei längeren Reaktionszeiten nicht auszumachen. Falls eine Volumendiffusion von Selenatomen in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen stattfindet, muss diese Diffusionsgeschwindigkeit daher um mehrere Größenordnungen unter der von Schwefelatomen in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen liegen.

Die beobachtete Reaktion beschränkt sich nur auf eine schmale Zone an der Oberfläche; ein weitergehender Einbau des Selen in den Kristall erfolgt nur unter einer Änderung der Morphologie bis hin zum Zerfall des Kristalls. Unter diesen Voraussetzungen ist eine Ermittlung des Diffusionskoeffizienten nicht sinnvoll.

Der obere Grenzwert für den Seleneinbau in Zinksulfid unter Bildung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischphasen scheint bei $x \approx 0,2$ zu liegen, wie die Konzentrationsprofile der Kristalle aus den Versuchen bei 1,5 bar Selendruck und 1000 °C Reaktionstemperatur (Abb. 7.27) sowie 1 bar Selendruck und 800 °C Reaktionstemperatur (Abb. 7.26) nahelegen. Allerdings ist dieser Wert nicht gesichert, da bei den Reaktionen mit fortgeschrittenem Seleneinbau eine Rückreaktion des Mischkristalls mit dem Schwefel aus der schwefelangereicherten Gasphase erfolgt. Durch die hohen Temperaturen am Ampullenboden, die zur Erzeugung eines Selendrucks von 1 bar benötigt werden, befindet sich der abreagierte Schwefel vollständig in der Gasphase. Eine genauere Betrachtung hierzu folgt in Abschnitt 7.3.2.

Die Reaktion der Selen-Gasphase mit der Kristalloberfläche führt offenbar zu einem Transport von Zink über die Gasphase, das sich anschließend am Ampullenrand, dem Quarzglas-Stempel oder direkt am Kristall in Form von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Partikeln ($x = 0,2 - 0,5$) abscheidet. Dies findet nur bei Temperaturen von 900 oder 1000 °C statt. Bei 800 °C erfolgt keine Partikelabscheidung, stattdessen bildet sich eine breitere poröse Schicht an der Oberfläche des Kristalls. Durch die auf diese Weise stark erhöhte Oberfläche des Festkörpers kann das Selen in den Poren tiefer in den Kristall eindringen, es handelt sich offenbar

auch hier weiterhin um eine Anionen-Austauschreaktion in der Nähe der fest/gas-Grenzfläche.

Ein hoher Selendruck verstärkt die Mischphasenbildung und führt zur Entstehung größerer Poren im Kristall, außerdem wird in diesem Fall sowohl eine breite poröse Zone im Kristall als auch eine verstärkte Abscheidung von Partikeln an der Ampullenwand beobachtet. Dies sind weitere Indizien, dass es sich im System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ lediglich um eine Reaktion an der Phasengrenze handelt. Eine Volumendiffusion konnte in diesem System nicht beobachtet werden.

7.3 Vergleich der Austauschvorgänge in den Systemen ZnSe(s)/S_x(g) und ZnS(s)/Se_x(g)

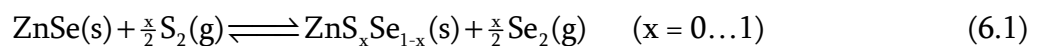
In diesem Abschnitt sollen die Unterschiede zwischen den Reaktionen $\text{ZnSe(s)} + \text{S}_2(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)} + \text{Se}_2(\text{g})$ herausgearbeitet werden, um zu klären, warum die Synthese von Mischkristallen mit definiertem Konzentrationsgradienten im einen System gelingt, im anderen jedoch nicht.

Für die untersuchten fest/gas-Reaktionen sind drei Reaktionscharakteristika bestimmend: Die Gasphasenzusammensetzung für die Anionen-Austauschreaktion an der fest/gas-Phasengrenze, die Thermodynamik des Anionenaustauschs und die unterschiedlichen Gitterkonstanten der Kristallgitter für die Diffusionsprozesse im Kristall.

7.3.1 Thermodynamik des Anionenaustauschs

In dem betrachteten Temperaturbereich (800 - 1000 °C) liegen gasförmiger Schwefel und gasförmiges Selen zum überwiegenden Teil hantelförmig als S₂ bzw. Se₂ vor [69, 70, 71].

Das relevante Gleichgewicht für den Anionenaustausch ist demnach:



Hierbei ist zu beachten, dass das aus dem Kristall austretende Selen im flüssigen Schwefel am Ampullenboden gelöst ist. Mit fortschreitender Reaktion ändert sich daher auch die Zusammensetzung der Gasphase. Es findet eine stetige Anreicherung mit Selen statt, was die Lage des Reaktionsgleichgewichts verändert. Bei der Reaktion von gasförmigem Selen mit Zinksulfid-Kristallen kommt dieser Effekt noch stärker zum Tragen, da in diesem Fall der austretende Schwefel nicht im flüssigen Selen gelöst ist, sondern vollständig in der Gasphase verbleibt.

Die Gleichgewichtsreaktion führt zur Bildung einer nicht-idealen Mischphase $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$, die Freie Enthalpie des Gleichgewichts ergibt sich daher aus

$$\Delta_{\text{R}}G = (\Delta_{\text{R}}H + \Delta_{\text{M}}H) - T \cdot (\Delta_{\text{R}}S + \Delta_{\text{M}}S) \quad (7.3)$$

mit der Mischungsenthalpie $\Delta_{\text{M}}H$ nach [8] und der Mischungsentropie $\Delta_{\text{M}}S$ nach [72]. Die Reaktionsenthalpie und -entropie werden entsprechend der Zusammensetzung x der

Mischphase aus den gewichteten Werten der Randphasen Zinksulfid und Zinkselenid berechnet [8]. Die berechneten Werte für die Freie Enthalpie nach der Reaktionsgleichung (6.1) sind in Tabelle 7.2 in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur aufgeführt. Wie man sieht, sollten in den untersuchten Temperaturbereichen die Mischkristalle zu reinem Zinksulfid abreagieren.

Tab. 7.2: Freie Reaktionsenthalpie der Mischphasenbildung in Abhängigkeit der Temperatur

x	$\Delta_R G(1073 \text{ K})$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_R G(1173 \text{ K})$ /kJ·mol ⁻¹	$\Delta_R G(1273 \text{ K})$ /kJ·mol ⁻¹
0	0	0	0
0,1	-1,73	-1,61	-1,49
0,2	-3,47	-3,22	-2,98
0,3	-5,21	-4,84	-4,47
0,4	-6,94	-6,45	-5,96
0,5	-8,67	-8,06	-7,45
0,6	-10,41	-9,67	-8,94
0,7	-12,14	-11,28	-10,43
0,8	-13,87	-12,90	-11,92
0,9	-15,61	-14,51	-13,41
1,0	-17,34	-16,12	-14,90

7.3.2 Einfluss und Zusammensetzung der Gasphase

In der Ampulle befindet sich bei Beginn der Experimente nur der jeweilige eingesetzte Fremdstoff (S, Se) in der Gasphase. Im Laufe der Reaktion verlässt infolge des Anionenaustauschs jedoch Selen bzw. Schwefel den Kristall und trägt zu einer Veränderung der Gasphasenzusammensetzung bei.

Bei der Reaktion im System ZnSe(s)/S_x(g) kondensiert das austretende Selen nahezu vollständig in der unteren Zone der Ampulle, da bei der eingestellten Temperatur von 444 °C, die für den Druck von 1 bar Schwefel nötig ist, der Dampfdruck des Selens wenige mbar

beträgt (Formeln zur Berechnung des Dampfdrucks: s. Anhang). Es gilt zu prüfen, ob Selen durch eventuell entstehende Schwefel/Selen-Spezies in die Gasphase überführt wird, was eine höhere Konzentration des Selen in der Gasphase verursachen könnte.

Besonders interessant ist die Zusammensetzung der Gasphase im System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$, da in diesem Fall der austretende Schwefel aufgrund der hohen Temperaturen vollständig in der Gasphase verbleibt.

In diesem Abschnitt wird die Zusammensetzung der Gasphase in den beiden Versuchssystemen untersucht. Dafür wurden mit Hilfe des Programmpakets „Turbomole“ [73] thermodynamische Daten verschiedener Schwefel/Selen-Spezies wie z.B. SSe(g) berechnet, die in der Gasphase vorliegen könnten. Die Rechnungen erfolgten auf RI-DFT-Niveau anhand von TZVPP-Basissätzen [74]. Die thermodynamischen Daten für die reinen Schwefel- und Selenpezies (wie z.B. $\text{S}_8(\text{g})$) wurden [75] entnommen. Aus den ermittelten Daten wurde anschließend mit dem Programm „CVTrans“ [76] die Gasphasenzusammensetzung bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen berechnet.

In Tabelle 7.3 sind die mit Turbomole berechneten thermodynamischen Daten der relevanten Schwefel/Selen-Spezies in der Gasphase aufgelistet. Die errechneten geometrischen Daten der Verbindungen wie Bindungsabstände und –winkel sind im Anhang zu finden. Auf die Berechnung der höherkettigen selenreichen Spezies wurde verzichtet, da die höherkettigen Moleküle bei den hier vorliegenden Reaktionstemperaturen keine bedeutende Rolle für die Gasphasenzusammensetzung spielen.

Tab. 7.3: Berechnete thermodynamische Daten der relevanten Gasphasenspezies

Molekül	$\Delta H_{298}^{\ddagger}$ /kJ·mol ⁻¹	S_{298}^{\ddagger} /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$C_p = a + b \cdot 10^{-3} T + c \cdot 10^6 T^{-2} + d \cdot 10^{-6} T^2$ /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			
			a	b	c	d
SSe(g)	137,0	237,5	35,97	2,37	-0,22	-1,09
S ₂ Se(g) (I) [‡]	170,4	294,7	55,03	5,18	-0,49	-2,38
S ₂ Se(g) (II) [‡]	167,1	295,3	56,06	3,52	-0,46	-1,62
S ₂ Se ₂ (g) (I) [‡]	166,0	353,2	79,62	5,73	-0,58	-2,62
S ₂ Se ₂ (g) (II) [‡]	173,1	351,7	80,30	4,66	-0,61	-2,15
S ₂ Se ₂ (g) (III) [‡]	174,2	349,1	80,35	4,59	-0,63	-2,11
S ₂ Se ₂ (g) (IV) [‡]	173,4	350,0	80,31	4,65	-0,59	-2,14
S ₃ Se(g)	165,5	335,4	78,65	7,33	-0,72	-3,36
S ₄ Se(g)	159,4	345,8	96,77	4,94	-0,94	-2,28
S ₅ Se(g)	155,1	391,1	129,60	5,66	-1,21	-2,62
S ₇ Se(g)	156,0	467,1	178,11	7,92	-1,65	-3,66
SSe ₂ (g) (I) [‡]	172,5	307,8	56,85	2,22	-0,36	-1,02
SSe ₂ (g) (II) [‡]	183,0	307,3	56,41	2,95	-0,41	-1,36
SSe ₃ (g)	172,0	363,8	81,29	3,05	-0,49	-1,41

‡ Die unterschiedlichen Konstitutionsisomere der entsprechenden Verbindungen sind im Anhang zu finden.

Für die Berechnungen der Gasphasenzusammensetzung im System ZnSe(s)/S_x(g) mit CVTrans wird als Startbedingung ein Druck von 1 bar Schwefel (S₂) in einem Ampullenvolumen von 20 ml vorgegeben. Zusätzlich werden 10 - 20 mg festes Selen vorgegeben, was den Größenordnungen des in den Experimenten abreagierten Selen aus den Kristallen entspricht. Als Temperatur für die Berechnung werden 444 °C angegeben, was der Temperatur im unteren Ampullenteil während der Experimente entspricht, in dem sich das flüssige Selen aufhält.

Den Rechnungen zufolge findet durch die Bildung von gasförmigen Schwefel/Selen-Spezies eine Anreicherung des Selen in der Gasphase statt. Der Selendruck steigt von etwa 15 mbar Druck des reinen Selen in der Gasphase auf etwa 18 mbar. Auch in diesem Fall verbleibt jedoch der Großteil des Selen als eine flüssige Phase am Ampullenboden.

Die Anreicherung des Selen in der Gasphase durch Schwefel/Selen-Spezies ist im Verhältnis zum Schwefeldruck von 1 bar betrachtet relativ unbedeutend. Zudem ist zu beachten, dass bei den durchgeführten Versuchen das flüssige Selen in der flüssigen Schwefelphase gelöst ist, was zu einem noch niedrigeren Dampfdruck des Selen führt. Der Einfluss des abreagierten Selen auf den Fortgang der Reaktion im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ ist daher gering, die Gleichgewichtszusammensetzung der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle sollte nahezu reinem Zinksulfid mit einem sehr geringen Selenanteil entsprechen.

Im System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ verbleibt hingegen der gesamte abreagierte Schwefel in der Gasphase. Infolgedessen ändert sich die Zusammensetzung der Gasphase mit fortschreitender Reaktion. Zur Beschreibung der Gasphase wurden als Startbedingungen der CVTrans-Rechnungen ein Dampfdruck von 1 bar Selen in einem Ampullenvolumen von 30 ml gewählt, dazu 2 - 20 mg abreagierter Schwefel, was in etwa den bekannten Mengen an abreagiertem Schwefel aus den durchgeführten Experimenten entspricht. Die Berechnungen werden für Temperaturen von 800 – 1000 °C durchgeführt, da der Schwefel in den Versuchen immer komplett in der Gasphase vorliegt und daher die Zusammensetzung der Gasphase bei den jeweiligen Reaktionstemperaturen von Interesse ist.

Die Berechnungen zeigen, dass der Partialdruck des Schwefels zwar je nach abreagierter Menge variiert, die prozentuale Verteilung auf die einzelnen Schwefel- und Schwefel/Selen-Spezies in der Gasphase aber annähernd konstant ist. In Abbildung 7.29 ist die Gasphasenzusammensetzung in der Ampulle bei 10 mg abreagiertem Schwefel zu erkennen. 75 At% des Schwefels liegen als S_2 und etwa 25 At% in Verbindung mit Selen als SSe vor. Der Partialdruck von Se_3 oder S_3 liegt im Bereich von etwa 1 %, die anderen gasförmigen Spezies tragen jeweils weniger als 1 % zum Gesamtdruck bei.

Die prozentualen Anteile der Gasphasenspezies bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen sind auch auf das System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ übertragbar. Ein nennenswerter Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Gasphasenzusammensetzung ist daher in den beiden fest/gas-Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ nicht gegeben.

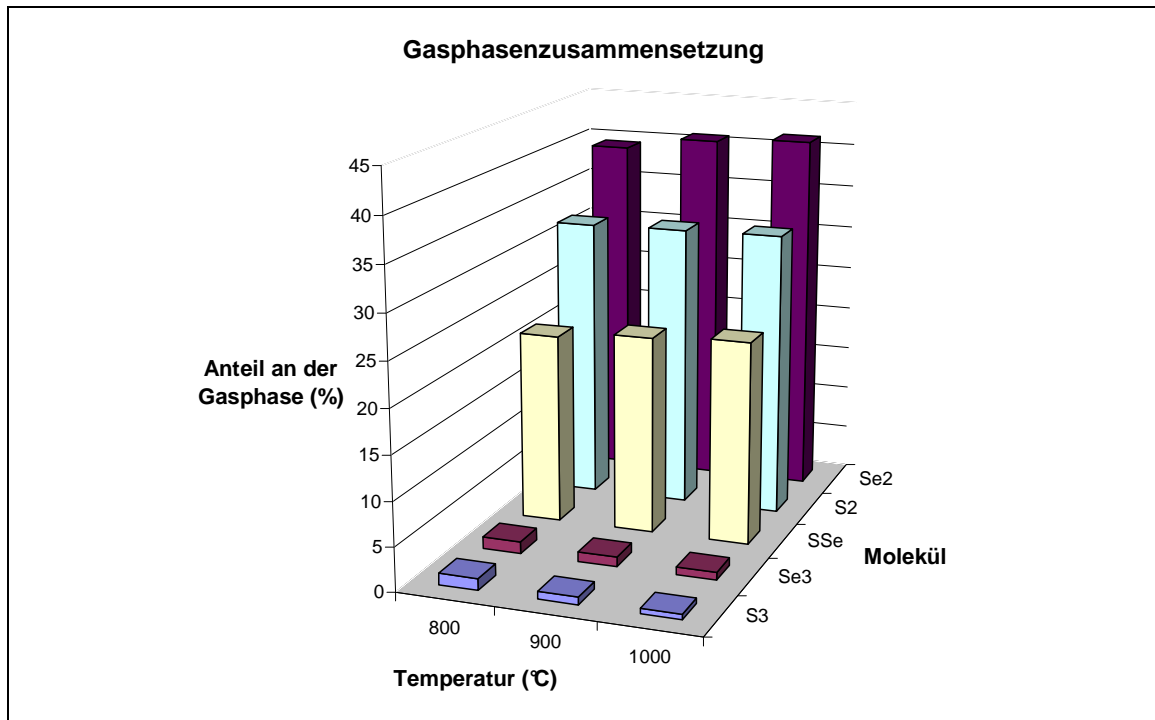


Abb. 7.29: Gasphasenzusammensetzung im System ZnS(s)/Se_x(g) bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen

7.3.2.1 Zusammensetzung an der Oberfläche der Mischkristalle

Bei der fest/gas-Reaktion im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ sollte unter thermodynamischen Gesichtspunkten mit fortschreitender Reaktion an der Oberfläche nahezu reines Zinksulfid entstehen. Stattdessen wird in den Experimenten eine starke Schwankung der Oberflächenkonzentration des Schwefels (c_s) beobachtet. In den Abbildungen 7.30 - 7.32 sind die jeweiligen Schwefelkonzentrationen an der Oberfläche der einzelnen Versuchsreihen aufgetragen.

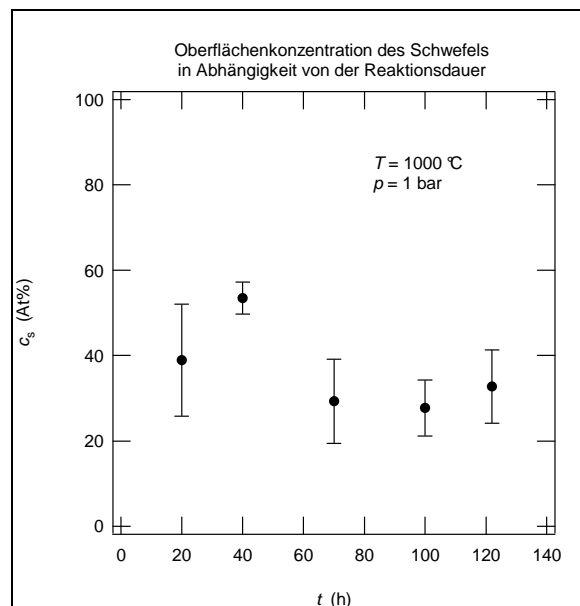


Abb. 7.30: Schwefelkonzentration an der Oberfläche des Kristalls in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

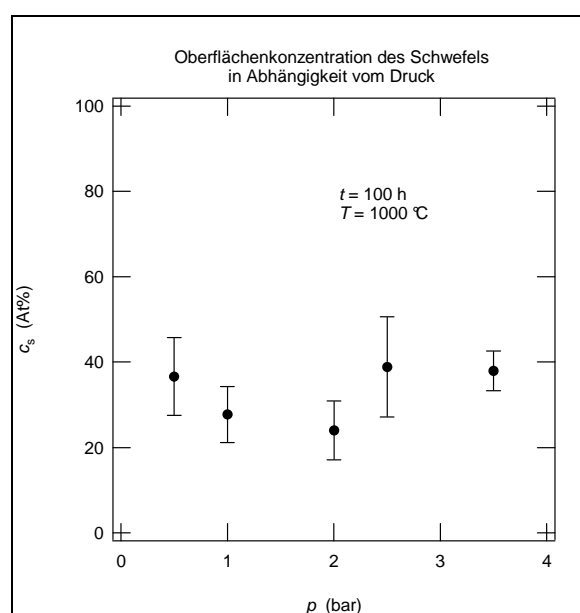


Abb. 7.31: Schwefelkonzentration an der Oberfläche des Kristalls in Abhängigkeit vom Druck der Schwefel-Gasphase

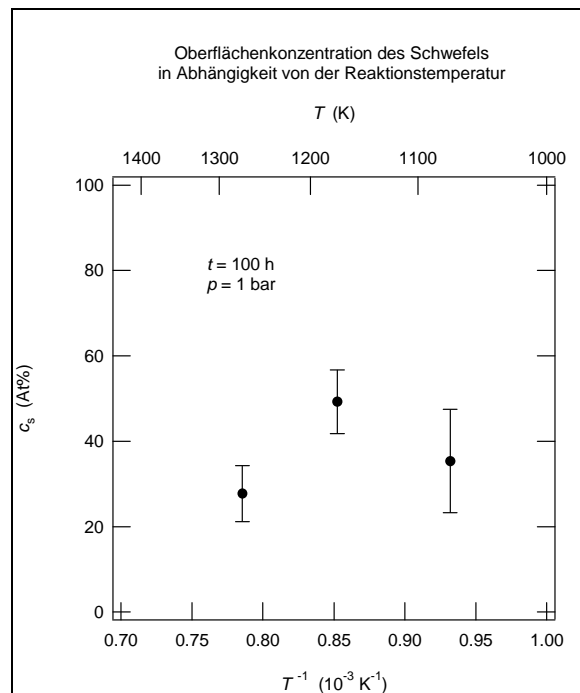


Abb. 7.32: Schwefelkonzentration an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Wie zu erkennen ist, schwankt die Schwefelkonzentration zwischen ca. 20 und 50 At%. Eine systematische Abhängigkeit von Reaktionszeit, -temperatur oder dem Druck ist nicht zu erkennen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen aus früheren Untersuchungen zur fest/gas-Reaktion $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ von ASAMI et al. [12].

Unter der Annahme, dass die Anionen-Austauschreaktion an der Oberfläche deutlich schneller verläuft, als die Diffusion der Schwefelatome in den Kristall, müsste die Oberflächenzusammensetzung gegen einen bestimmten Wert streben, der der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht. Sollte hingegen der Transport der Schwefelatome in das Kristallinnere gegenüber der Oberflächenreaktion deutlich schneller verlaufen, wäre eine ansteigende Schwefelkonzentration in den Kristall hinein zu beobachten.

Eine Beeinflussung der Konzentrationsverhältnisse durch austretendes Selen, das sich auf Zwischengitterplätzen befindet, kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Zinkkonzentration im Vergleich zur Kristallmitte an der Oberfläche nicht abnimmt.

Im fest/gas-System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ ist die Oberflächenzusammensetzung vom Fortschritt der Reaktion abhängig. Die Oberflächenzusammensetzung der $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle strebt

gegen einen Wert von jeweils etwa 25 At% Schwefel und 25 At% Selen. Es wird jedoch auch eine poröse Schicht gebildet sowie Partikel, die sich im Laufe der Reaktion an der Ampullenwand abscheiden. Die große spezifische Oberfläche der porösen Schicht und der Partikel korreliert mit einem verstärkten Seleneinbau; hier beträgt der Selenanteil bis zu 40 At%. Da Oberflächen allgemein eine erhöhte Reaktivität aufweisen, führt die erhöhte Oberfläche offenbar dazu, dass die Reaktion trotz der ungünstigen Thermodynamik stattfindet.

Falls eine große Menge an Selen in den Kristall eingebaut wird, wie bei den Experimenten mit 1 bar Selendruck bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C oder mit 1,5 bar Selendruck bei einer Reaktionstemperatur von 1000 °C der Fall, so wird die Gasphase mit Schwefel angereichert. Dies führt zu einer Gleichgewichtsverschiebung an der fest/gas-Phasengrenze, was eine Abnahme der Selenkonzentration an der Kristalloberfläche zur Folge hat.

7.3.3 Mögliche Gründe für die nicht-erfolgende Volumendiffusion von Selenatomen in ZnS

Es kann festgehalten werden, dass die Gasphasenzusammensetzung in beiden Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ nur Auswirkungen auf die Oberfläche der entstehenden $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristalle hat. Auf die Volumendiffusion in den Kristallen hat sie keinen Einfluss.

Im System $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ findet keine erkennbare Volumendiffusion in das Kristallinnere statt. Bei einer Volumendiffusion der Selenatome in den Zinksulfid-Kristall, die aufgrund einer mangelnden Selenkonzentration an der Kristalloberfläche verlangsamt wäre, müsste ein stark abgeflachtes Konzentrationsprofil des Selens im Zinksulfidkristall zu beobachten sein. Die ermittelten Konzentrationsprofile zeigen eindeutig einen anderen Verlauf, der gegen ein Vorhandensein von Volumendiffusion spricht (s. Abb. 7.33). Dies kann jedoch auch bedeuten, dass die Geschwindigkeit der Volumendiffusion von Selenatomen in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen mehrere Größenordnungen unter der von Schwefelatomen in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen liegt. Die Gründe für diesen nicht oder nur extrem langsam

stattfindenden Einbau müssen in der Thermodynamik der Reaktion von Selen mit Zinksulfid liegen oder in der im Vergleich mit Zinkselenid kleineren Gitterkonstante der Zinksulfid-Kristalle.

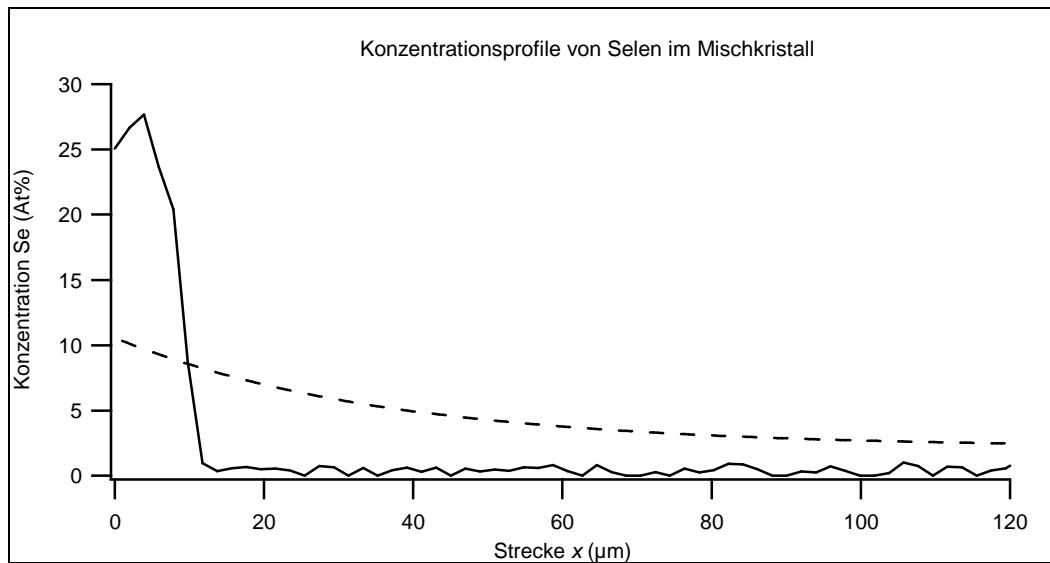


Abb. 7.33: experimentell ermitteltes Selen-Konzentrationsprofil im Vergleich zu einem theoretischen Profil (gestrichelte Linie) für den Fall einer Volumendiffusion der Selenatome in den ZnS-Kristall mit vergleichbarer Geschwindigkeit zu der des Schwefeleinbaus im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$

7.4 Frühere Untersuchungen zur Festkörperdiffusion in den Systemen $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$

Bereits 1978 wurden von ASAMI et al. Untersuchungen zu den Diffusionsvorgängen bei der Bildung von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Schichten auf ZnS- und ZnSe durchgeführt [12]. Die hierbei angewandte Präparationsmethode war zuvor 1972 von Martin et al. zur Synthese von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen genutzt worden [10, 11]:

Als Feststoff wurden ZnS- bzw. ZnSe-Einkristalle der Zinkblende-Modifikation mit einer Dicke von 0,3 – 1 mm verwendet. Diese wurden in einer Quarzglas-Ampulle unter Vakuum verschlossen, zusammen mit Selen- bzw. Schwefelpulver, das den Fremdstoff für die Diffusionsreaktion darstellt. Abbildung 7.34 zeigt die Ampullenanordnung im Ofen und das zugehörige Temperaturprofil der durchgeführten Versuche. Die maximale Temperaturdifferenz betrug maximal 5 °C über die gesamte Ampulle. Das Substrat wurde in einer Versuchsreihe für einen Zeitraum von 49 – 125 h der Fremdstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Die Reaktionstemperatur betrug 1045 – 1070 °C. Der Fremdstoff wurde in entsprechender Menge eingesetzt, dass der Gesamtdruck in der Ampulle nie über 3 atm anstieg.

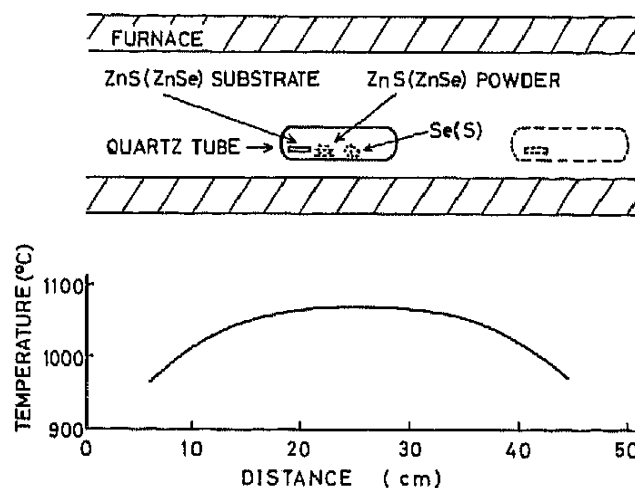
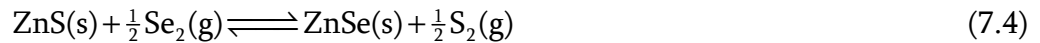
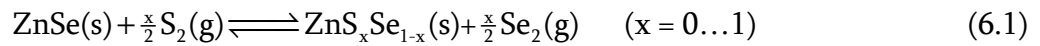


Abb. 7.34: Versuchsanordnung und Temperaturprofil nach ASAMI et al. [12]

HANDELMAN und KAISER [77] folgend wurde die Reaktion im geschlossenen System als Gleichgewicht



beschrieben. Dieses Gleichgewicht stellt die beiden Grenzfälle der Mischkristallbildung



dar. Es wurde als Folge der beschriebenen Gleichgewichtsreaktion davon ausgegangen, dass die Zusammensetzung an der Oberfläche des Mischkristalls der Zusammensetzung der Gasphase entsprechen sollte. Anhand dessen wurde die theoretische Zusammensetzung des Kristalls berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit dem Gleichgewichtsmodell.

Für die Diffusionsvorgänge wurde ein Diffusionskoeffizient von $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die Diffusion von Schwefelatomen in ZnSe bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ und $5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ für die Diffusion von Selenatomen in ZnS bei $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt.

Nach dem Modell entsprechend Gleichung (7.2) handelt es sich bei den durchgeführten Versuchen um ein chemisches Gleichgewicht zwischen dem $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristall und der Gasphase. Die Atome, die den Kristall im Laufe der Reaktion verlassen, gehen in die Gasphase über und verändern deren Zusammensetzung. Infolgedessen ändern sich bei der hier gewählten Versuchsdurchführung im Laufe der Reaktion die äußeren Bedingungen.

Des Weiteren war aufgrund der Versuchsanordnung mit einheitlicher Temperatur in der gesamten Ampulle die Stoffmenge in der Gasphase viel geringer als die des Bodenkörpers, da der Atmosphärendruck in der Ampulle nie über 3 bar betragen sollte. In einigen Fällen war die Stoffmenge der kondensierten Phase 30mal höher als die des Fremdstoffs in der Gasphase.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind infolge dieser Einschränkungen eventuell mit großen Fehlern behaftet.

1998 untersuchten STRAßBURG et al. in ZnSe-basierten Übergittern die Diffusionsgeschwindigkeiten verschiedener Dotierstoffe [78]. Mit einem „ZnSe-basiertem Übergitter“ ist ein ZnSe-Feststoff mit einheitlicher Struktur gemeint, der aus verschiedenen Schichten besteht, in denen er jeweils alternierend aus reinem ZnSe bzw. aus mit einem Fremdstoff dotiertem ZnSe besteht. Die Dotierung ist hierbei innerhalb der entsprechenden Schichten in einheitlichen Größenordnungen. Bei einer Erwärmung des Übergitters auf hinreichende Temperaturen ist eine Wanderung der Fremdatome in die undotierten Schichten zu beobachten, deren Geschwindigkeit gemessen werden kann.

Im Falle der Untersuchung der Diffusionsgeschwindigkeit der Schwefelatome in einem solchen Übergitter wurde ein „ZnS_{Se} (10 nm)/ ZnSe (10 nm)-Übergitter“ mit einem Schwefelanteil von 10 At% in den Mischphasen-Schichten verwendet (s. Abb. 7.35). Der Festkörper wurde unter H₂-, Se- bzw. S-Atmosphäre für 2 h auf Temperaturen zwischen 550 und 800 °C erhitzt. Hierbei war eine Diffusion der Schwefelatome aus der Mischphase in die benachbarten undotierten ZnSe-Schichten zu beobachten. Der ermittelte Diffusionskoeffizient wird als

$$D_S = 4,0 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-1,7\text{eV}}{k_B T}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ unter Se-Atmosphäre}$$

bzw.
$$D_S = 2,9 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{-1,7\text{eV}}{k_B T}\right) \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \text{ unter S-Atmosphäre}$$

angegeben.

Bei den durchgeführten Reaktionen handelt es sich um fest/fest-Reaktionen, die sich nur bedingt mit den in dieser Arbeit durchgeführten fest/gas-Versuchen vergleichen lassen. Wie aus Abbildung 7.35 deutlich wird, betragen bei den Experimenten nach STRAßBURG die maximalen Weglängen für eine konzentrationsabhängige Wanderung der Schwefelatome wenige nm. Des Weiteren beträgt der Konzentrationsunterschied des Schwefelanteils zwischen den dotierten und den undotierten Schichten nur 10 At%.

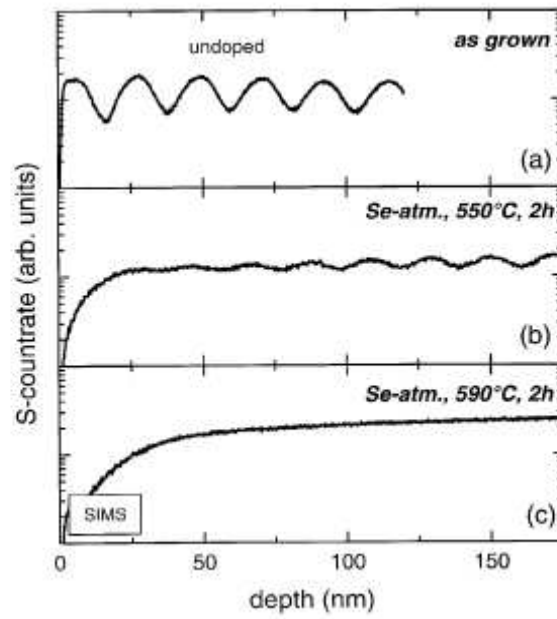


Abb. 7.35: Profile der Schwefelkonzentration des ZnSSe/ZnSe-Übergitters (a) vor und nach dem Erhitzen für 2 h bei (b) 550 °C und (c) 590 °C [78]

7.4.1 Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Reaktionsgrößen für die Systeme $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ und $\text{ZnS(s)}/\text{Se}_x(\text{g})$ unterscheiden sich teils stark von denen früherer Untersuchungen.

Der von ASAMI et al. angegebene Diffusionskoeffizient für die Diffusion von Schwefelatomen in Zinkselenid ist mit $8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ um mehr als 60 % kleiner als der in dieser Arbeit ermittelte Koeffizient, der bei $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ den Wert $2,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ hat. Die Voraussetzungen in den Versuchen sind jedoch auch gänzlich andere. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Versuchsaufbau wird die Ampulle in verschiedene Heizzonen gebracht. Um den Druck der Schwefel-Gasphase auf 1 bar einzustellen, wird die Ampulle in der unteren Heizzone auf $444 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das gasförmige Selen, das während der Reaktion den Kristall verlässt, kondensiert nahezu vollständig am Ampullenboden, bei $444 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht der Selen-Dampfdruck nur wenigen mbar. Bei ASAMI werden die Ampullen einheitlich auf die Reaktionstemperatur von über $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Dadurch herrscht in der Ampulle stets ein Gleichgewicht zwischen Schwefel- und Selendampf, dessen Zusammensetzung sich mit der Zeit ändert. Dies verändert auch die Gleichgewichtszusammensetzung des Mischkristalls und kann die Ergebnisse verfälschen.

Die Beobachtungen zum Einbau von atomarem Selen in einen Zinksulfidkristall in dieser Arbeit decken sich mit denen von ASAMI et al., in deren Untersuchungen (bei Temperaturen um die $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) der Seleneinbau ebenfalls nur über eine Strecke von etwa $20 \text{ }\mu\text{m}$ und unabhängig von der Reaktionsdauer erfolgt. Bei der Reaktion von ZnS(s) mit $\text{Se}_2(\text{g})$ trotz der nicht-erkennbaren Zeitabhängigkeit einen Diffusionskoeffizienten exemplarisch aus einem einzigen Versuch zu ermitteln, wie von ASAMI et al. versucht, erscheint nicht sinnvoll. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Reaktion von Zinksulfid mit gasförmigem Selen bei den gewählten Bedingungen um eine Reaktion an der Phasengrenze handelt und keine nennenswerte Volumendiffusion stattfindet.

Die von STRAßBURG et al. angegebenen Diffusionskoeffizienten für die Diffusion von Schwefelatomen in Zinkselenidschichten sind sogar um fast drei Größenordnungen kleiner, als die in dieser Arbeit ermittelten Werte. Allerdings sind die durchgeführten Versu-

che mit der Diffusion zwischen dotierten und undotierten Schichten nicht zwangsläufig mit den fest/gas-Versuchen aus dieser Arbeit oder der von ASAMI et al. vergleichbar.

Die von STRAßBURG et al. ermittelte Aktivierungsenergie des Diffusionsvorgangs liegt mit 1,7 eV ebenfalls unter der in dieser Arbeit berechneten Energie von 2,23 eV, was unter Umständen darauf zurückzuführen ist, dass bei STRAßBURG et al. der atomare Schwefel schon bei Reaktionsbeginn in den Kristall eingebaut ist.

Aus den oben gemachten Vergleichen lässt sich erklären, warum der in dieser Arbeit ermittelte Diffusionskoeffizient größer ist als die aus früheren Arbeiten bestimmten.

7.5 Der Diffusionsmechanismus von Schwefel- und Selenatomen in $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen

Für die Diffusion von Schwefelatomen in Zinkselenid wurde ein Diffusionskoeffizient-Vorfaktor $D_0 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und eine Aktivierungsenergie $E_A = 2,2 \text{ eV}$ ermittelt. Eine Diffusion von atomarem Selen in Zinksulfid-Kristallen wurde hingegen nicht beobachtet. Für den vorliegenden Diffusionsmechanismus wird von einem Leerstellenmechanismus mit einem zumindest geringen Anteil eines indirekten Zwischengittermechanismus ausgegangen. Dabei lässt sich wie folgt argumentieren:

- Die relativ großen Schwefel- und Selenanionen, die in den $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen diffundieren, schließen einen direkten Zwischengittermechanismus aus. Dieser wird nur bei kleineren Elementen wie denen der 2. Periode beobachtet.
- Die chemische Ähnlichkeit der Anionen erleichtert den Platztausch im Gitter, was einen längeren Aufenthalt der Anionen im Zwischengitter unwahrscheinlich macht. In den durchgeführten Analysen wurden auch keinerlei Hinweise auf eine interstitielle Komponente im Kristallgitter gefunden. Dies spricht gegen eine Diffusion über interstitiell-substitutionelle Mechanismen.
- Die Diffusion zahlreicher Dotierstoffe in Silicium läuft über einen indirekten Zwischengittermechanismus ab. Dies wird mit dessen Diamantgitterstruktur begründet [34], von der sich auch die Zinkselenid-Struktur ableitet. Auch wenn es sich hierbei um Fremdatom-Diffusionen handelt, so zeigt diese Feststellung zumindest, dass in einem Kristallgitter mit einer Struktur wie Zinkselenid der indirekte Zwischengittermechanismus möglich ist.
- Falls die Diffusion von Schwefel- und Selenanionen im Kristallgitter nur über Leerstellen ablaufen würde, ist nicht zu erklären, warum eine Mischkristallbildung ausgehend von Zinkselenid-Kristallen beobachtet wird, aber nicht ausgehend von Zinksulfid-Kristallen. Da die Leerstellengröße in Zinkselenid- und Zinksulfid-Kristallen nahezu identisch ist und auch die Schwefel- und Selenanionen einen

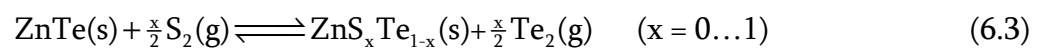
ähnlichen Ionenradius besitzen, müsste in diesem Fall trotz der ungünstigen Thermodynamik zumindest ein geringer Einbau von Selenatomen in den Zinksulfid-Kristall zu beobachten sein.

- Auch STRAßBURG et al. [78] ermittelten aus ihren Untersuchungen eine Beteiligung des Zwischengitters bei der Diffusion von Schwefelatomen im Zinkselenid. Zwar favorisierten sie einen Kick-out-Mechanismus, eine längere Wanderung von Schwefelatomen im Zwischengitter erscheint aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der Schwefel- und Selenanionen, sowie der günstigen Thermodynamik des Anionenaustauschs von Schwefel gegen Selen jedoch eher unwahrscheinlich.

7.6 Die Reaktion im fest/gas-System $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$

In Ergänzung zu den fest/gas-Reaktionen des vollständig mischbaren Systems ZnS/ZnSe wurde die Reaktion im fest/gas-System $\text{ZnTe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ untersucht. Im Phasendiagramm ZnS/ZnTe tritt eine breite Mischungslücke (s. Kap. 3.1.5) auf. Es stellt sich daher die Frage, wie sich der Einbau des Schwefels an der fest/gas-Grenzfläche vollzieht.

Die thermodynamischen Voraussetzungen des Anionenaustauschs sind wie im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$ günstig:



mit $\Delta_{\text{R}} G_{1273} = -37,95 \text{ kJ/mol}$ bei 1273 K für $x = 1$.

Dies lässt erwarten, dass der Einbau von Schwefelatomen in Zinktellurid ebenfalls gut gelingt.

Nach Beendigung der Reaktion ist am Boden der Ampulle neben festem Schwefel ein schwarzer Feststoff vorhanden, ein deutlicher Hinweis auf gebildetes Tellur. Die Zinktellurid-Kristalle selbst zeigen einen stark veränderten Habitus. Von dem silbrig-schwarz glänzenden Kristall blättern an der Oberfläche dünne matt-graue Schichten ab. Der gesamte Kristall hat ein deutlich reduziertes Volumen, die abgeblätterten Schichten sind in der Nähe des Kristalls in der Ampulle verteilt. Sie scheinen elektrostatisch aufgeladen und haften am Quarzglas an.

Mittels angefertigten Röntgendiffraktogrammen zeigt sich, dass es sich bei den dünnen Kristallschichten um reines Zinksulfid in der Zinkblendestruktur handelt, ein geringer Anteil liegt in der Wurtzitstruktur vor. Ein Restanteil von Zinktellurid ist nicht vorhanden.

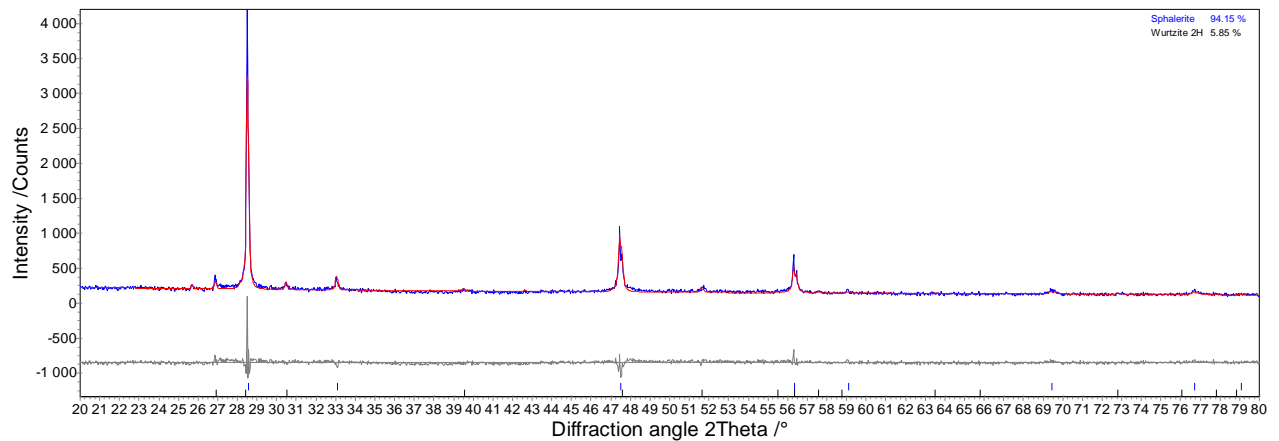


Abb. 7.36: Röntgendiffraktogramm der abgeblätterten ZnS-Schicht

Die Kristalle sind sehr spröde und schwer zu präparieren, da die losen Randschichten bei der Handhabung weiter abblättern. Auf ein Einbetten in Harz und Anschleifen der Kristalle wie in den Versuchen der zuvor untersuchten Systeme wird daher verzichtet. Die Kristalle werden stattdessen mit einem Spatel in der Mitte entzweigebrochen.

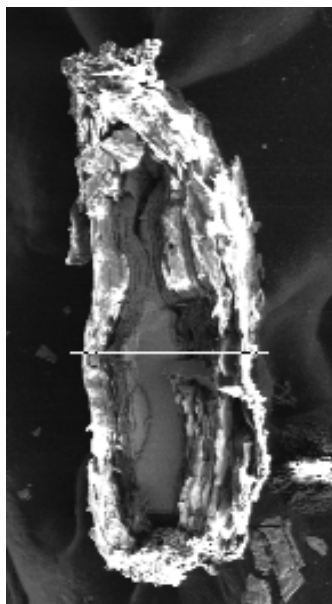


Abb. 7.37: $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -
Mischkristall

In Abbildung 7.37 ist ein präparierter Kristall unter dem Rasterelektronenmikroskop zu sehen, Abbildung 7.38. zeigt ein aufgenommenes Konzentrationsprofil im Kristall. Die jeweiligen Seiten des Diagramms entsprechen den Kristallrändern. Aufgrund der zerklüfteten Oberfläche schwanken die Werte der Zinksulfid-Randschicht stark. Das Zinksulfid hat einen Telluranteil von bis zu 4 At%. Der kompakte Kristall im Kern besteht aus Zinktellurid mit einem maximalen Schwefelanteil von 5,85 At%. Man erkennt eine Koexistenz der beiden Mischphasen ohne klare Konzentrationsgradienten.

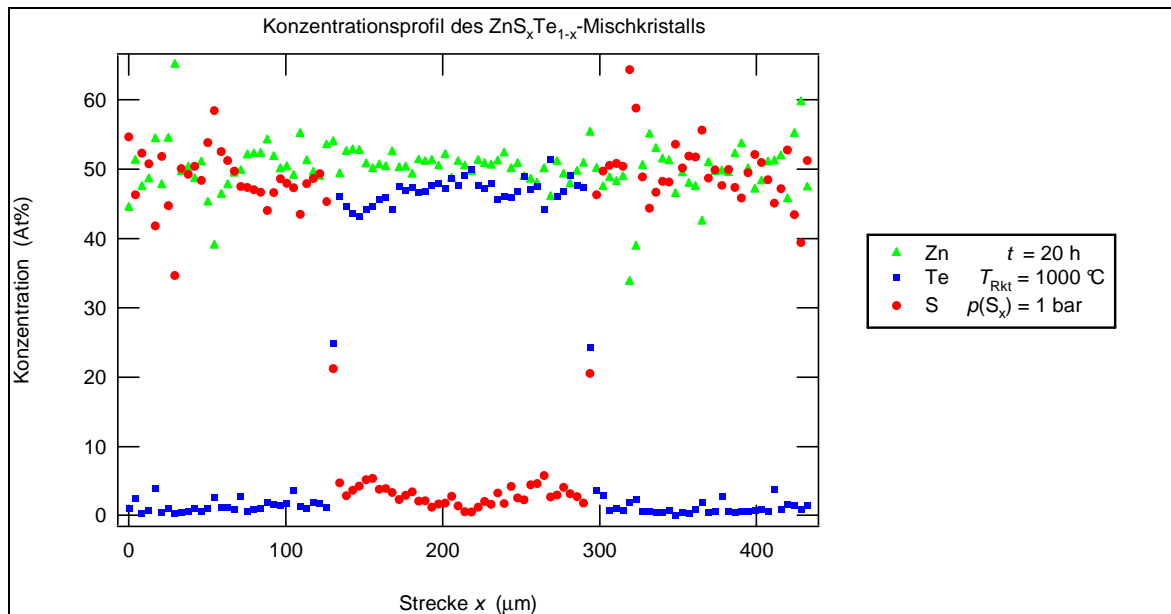


Abb. 7.38: Konzentrationsprofil in einem $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischkristall

Die beiden Messpunkte bei $x = 130 \mu\text{m}$ und $x = 294 \mu\text{m}$ sind vermutlich als räumliche Mittelwerte anzusehen, da der Elektronenstrahl des EDX-Detektors eine relativ breite Fläche abmisst, und an diesen Messpunkten sowohl den Zinksulfid- als auch den Zinktelluridkristall erfasst.

In dem schwefelangereicherten Zinktellurid in der Mitte des Kristalls sind beträchtliche Konzentrationsschwankungen um einen Wert von ca. 3 At% Schwefel zu erkennen. Dies entspricht in etwa der nach dem Phasendiagramm zu erwartenden Sättigungskonzentration von Zinksulfid in Zinktellurid. Nach zweistündiger Reaktion ist unter der Zinksulfid-Schicht noch keine Dotierung des Zinktellurids zu erkennen.

Die Konzentrationsgradienten innerhalb der einzelnen $\text{ZnS}_x\text{Te}_{1-x}$ -Mischphasen können jedoch nicht verlässlich ausgewertet werden, da bei den vorhandenen Schwankungen der Messungen die Werte innerhalb des Messfehlers des EDX-Gerätes liegen.

Die gemessenen Konzentrationsprofile geben den Reaktionsfortschritt nur unzureichend wieder, da z.B. der Anteil des Kristalls, der zu Zinksulfid reagiert hat, nicht verlässlich bestimmt werden kann, da die Kristalle an den Rändern auseinanderbrechen. Um die Geschwindigkeit der Reaktion von Zinktellurid zu Zinksulfid abschätzen zu können, wurden Zinktellurid-Kristalle von möglichst identischer Größe verschiedenen Reaktionszeiten lang einer Atmosphäre mit 1 bar Schwefeldruck ausgesetzt. Anschließend wurde an-

hand der Konzentrationsprofile die Länge der nicht-abreagierten Zinktelluridphase bestimmt, die sich relativ fehlerfrei bestimmen lässt. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 7.39 aufgetragen, in der das Fortschreiten der Mischphasenbildung mit längeren Reaktionszeiten gut zu erkennen ist.

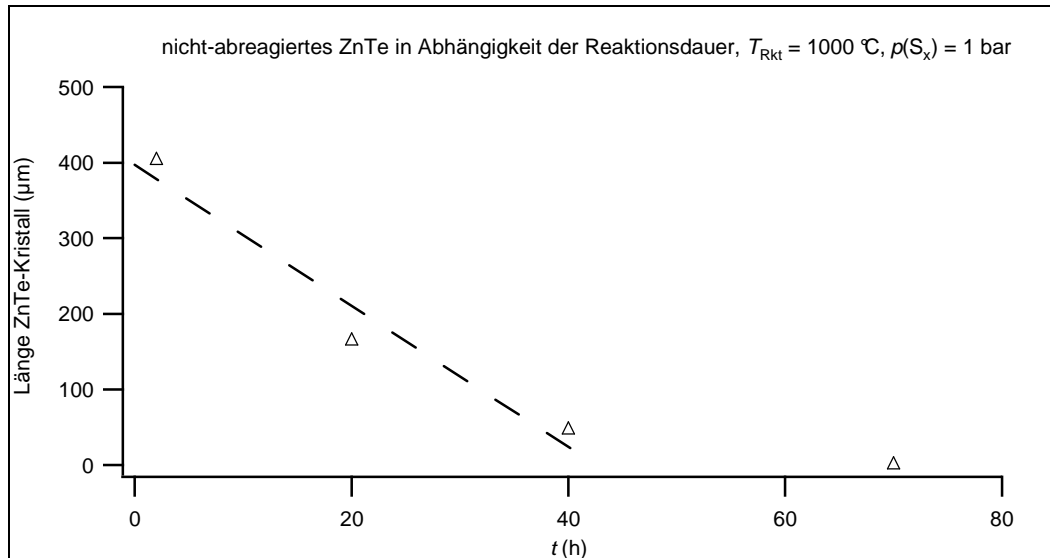


Abb. 7.39: Länge der ZnTe-Schicht im Mischkristall nach unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten

Für die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Reaktionsfortschritts wurde ein anderer Ansatz gewählt: Die entsprechenden Zinktellurid-Kristalle wurden bei 1000 °C verschiedenen Schwefeldrücken ausgesetzt und der Zeitpunkt notiert, nachdem der Kristall vollständig in kleine Schichten zerfallen war, was als Zeitpunkt der vollständigen Abreaktion zu Zinksulfid interpretiert werden kann. Zu diesem Zweck wurde in einem regelmäßigen zeitlichen Abstand von 4 Stunden der Status des Kristalls kontrolliert. Den Experimenten zufolge zeigt die Reaktion eine starke Beeinflussung durch den Schwefeldruck, bei 1,5 bar ist die Phasenumwandlung rund 30 h schneller vollzogen als bei 1 bar.

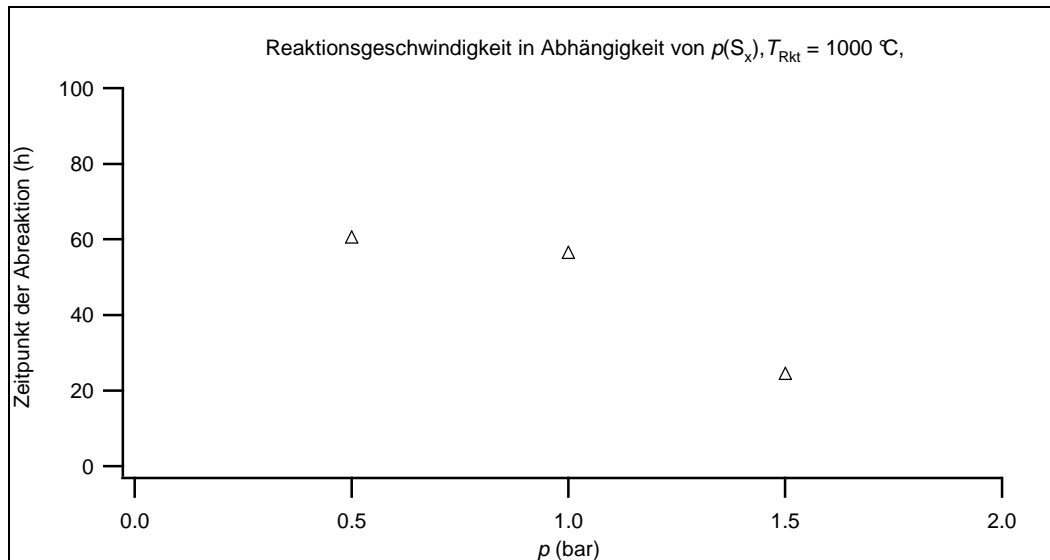


Abb. 7.40: Zeit bis zur erkennbaren Abreaktion des ZnTe-Kristalls in Abhängigkeit vom S-Druck

Die vorliegenden Ergebnisse lassen für die Mischphasenbildung im System $ZnTe(s)/S_x(g)$ eine oberflächeninduzierte Reaktion vermuten. Ein Konzentrationsgradient, der einer Volumendiffusion entsprechen würde, konnte nicht beobachtet werden. Der Schwefel bewirkt beim Einbau in den Zinktellurid-Kristall aufgrund der stark unterschiedlichen Gitterkonstanten von Zinksulfid und Zinktellurid offenbar starke mechanische Verspannungen, die zum Zerfall des Kristalls führen.

Das entstandene Zinksulfid liegt zu einem geringen Teil auch hexagonal als Wurtzit vor. Dieses bildet sich wahrscheinlich beim Aufheizen des Ofens, falls hierbei die Umwandlungstemperatur Zinkblende/Wurtzit kurzzeitig überschritten wird. Wurtzit kann bei tieferen Temperaturen metastabil vorliegen.

Die Versuche im System $ZnTe(s)/S_x(g)$ zeigen, dass bei zu großen Unterschieden der Gitterkonstanten der reinen Phasen ($a_{ZnS} = 5,406 \text{ Å}$, $a_{ZnTe} = 6,089 \text{ Å}$ [63]) die Bildung einer Mischphase mit einem Konzentrationsgradienten innerhalb der Mischungsbereiche der Homogenitätsgebiete bei den hier gewählten Bedingungen nicht gelingt, da die unterschiedlich dotierten Mischphasen auseinanderbrechen.

Die Durchführung bei niedrigeren Reaktionstemperaturen, um den Einbau der Schwefel- atome besser verfolgen zu können, ist nicht möglich, da ansonsten der Siedepunkt des Tellurs von 990 °C unterschritten würde. Geringere eingesetzte Schwefelkonzentrationen, um die maximale Löslichkeit von atomarem Schwefel in Zinktellurid nicht zu überschrei-

ten würden Probleme mit der Nachweisempfindlichkeit des EDX-Detektors bedeuten. Für die Ermittlung der Diffusionsvorgänge in einem solchen Reaktionssystem mit breiter Mischungslücke ist daher unter den gewählten Bedingungen eine fest/gas-Reaktion nicht geeignet. Für diese Bestimmung wäre eine Diffusionsuntersuchung z.B. mit markierten Tracer-Atomen [34, 38] eine zweckmäßige Alternative, da bei diesem Verfahren nur geringste Mengen des Fremdstoffs zur Anwendung kommen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ausgehend von einer Austauschreaktion an einer fest/gas-Grenzfläche unter bestimmten Bedingungen die Synthese von Mischphasen mit einem Konzentrationsgradienten gelingt.

In dem vollständig mischbaren System ZnS/ZnSe können ausgehend von den binären Randverbindungen ternäre $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischphasen mit einem definierten Konzentrationsgradienten durch Umsetzen von Zinkselenid mit gasförmigem Schwefel bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden. Die Geschwindigkeit der Diffusion von Schwefelatomen in den Kristall wurde in Hinblick auf Reaktionszeit, -temperatur und Dampfdruck der Gasphasenspezies untersucht. Durch einen Versuchsaufbau, der während der gesamten Reaktion nahezu konstante Bedingungen gewährleistet, konnten gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

Für die Reaktion von gasförmigem Schwefel mit Zinkselenid wurde ein temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient ermittelt, mit einem Vorfaktor $D_0 = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ und einer Aktivierungsenergie $E_A = 2,2 \text{ eV}$. Die Diffusionskoeffizienten liegen hierbei teils um mehrere Größenordnungen über den genannten Werten aus früheren Arbeiten.

Im Hinblick auf die Frage, ob die Diffusion im Festkörper einen essentiellen Teilschritt des chemischen Transports darstellt, kann festgehalten werden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit sehr klein gegenüber der Geschwindigkeit der Mischkristallabscheidung beim chemischen Transport ist. Somit kann die statistische Verteilung der Teilchen nicht

erst durch Diffusionsprozesse im Anschluss an die Abscheidung ausgebildet werden. Die Mischkristalle müssen direkt aus der Gasphase homogen abgeschieden werden.

Außerdem konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass ausgehend von Zinkselenid die Synthese von $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallen mit einem definierten Konzentrationsgradienten gelingt, bei der Umsetzung von Zinksulfid mit gasförmigem Selen hingegen nicht. Hier führt die Reaktion nicht zur Bildung von Mischkristallen über eine Volumendiffusion wie im System $\text{ZnSe(s)}/\text{S}_x(\text{g})$. Stattdessen kommt es lediglich zu einer Reaktion an der Phasengrenze fest/gasförmig, die eine Morphologieänderung des Kristalls zur Folge hat: Es bildet sich eine dünne poröse Schicht an der Oberfläche. Des Weiteren scheiden sich $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ -Mischkristallpartikel an der Ampullenwand ab, was auf einen chemischen Transport zurückgeführt wird.

Bei stark unterschiedlichen Anionenradien, wie im Falle ZnS/ZnTe gezeigt, führt der Anionenaustausch zu einer Zerstörung des Kristalls, vermutlich aufgrund von hohen Mikrospannungen.

Fest/gas-Reaktionen ermöglichen die Synthese von Mischkristallen mit einem großen Konzentrationsgradienten. Es ist denkbar, dass sich auf ähnlichem Wege Core/Shell-Partikel, z.B. im System ZnS/ZnSe , realisieren lassen, die aufgrund ihrer modifizierten Eigenschaften u.a. von großem Interesse für die Anwendung in Lasern oder Solarzellen sind [79, 80, 81, 82].

Ergänzend zu den Ergebnissen dieser Arbeit könnte der Kationenaustausch an Festkörpern über fest/gas-Reaktionen untersucht werden. Die Wanderungsgeschwindigkeiten im Kristall sind bei Kationen gegenüber Anionen meist um ein Vielfaches höher. Auf diesem Wege könnte daher eine deutliche Steigerung der Geschwindigkeit der Synthese von Mischkristallen mit Konzentrationsgradient zu erreichen sein.

Anhang

A.1 Weitere exemplarische Konzentrationsprofile zu den Versuchen im fest/gas-System ZnSe(s)/S_x(g)

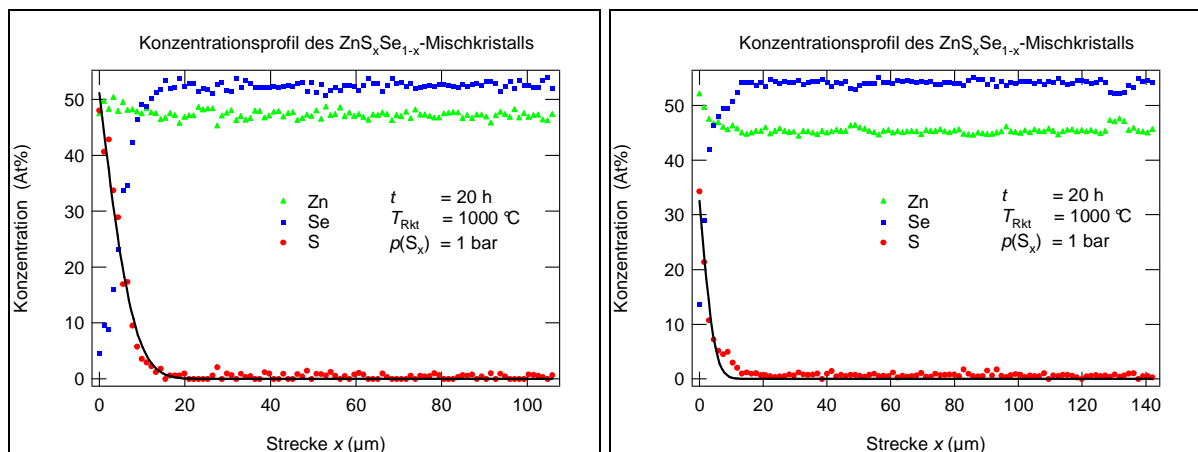


Abb. A.1-2: Konzentrationsprofile ($t = 20$ h, $p(\text{S}_x) = 1$ bar, $T_{\text{Rkt}} = 1000$ °C)

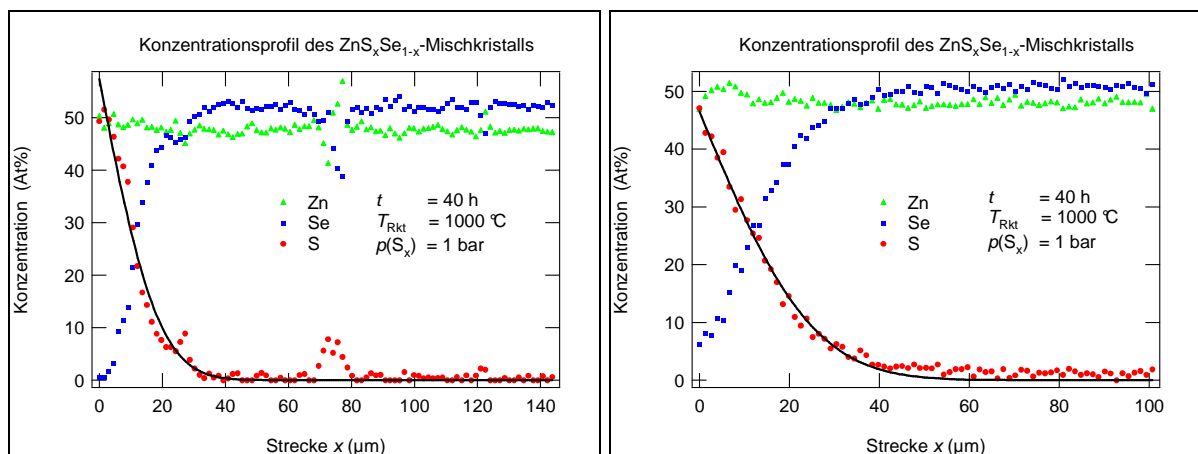


Abb. A.3-4: Konzentrationsprofile ($t = 40$ h, $p(\text{S}_x) = 1$ bar, $T_{\text{Rkt}} = 1000$ °C)

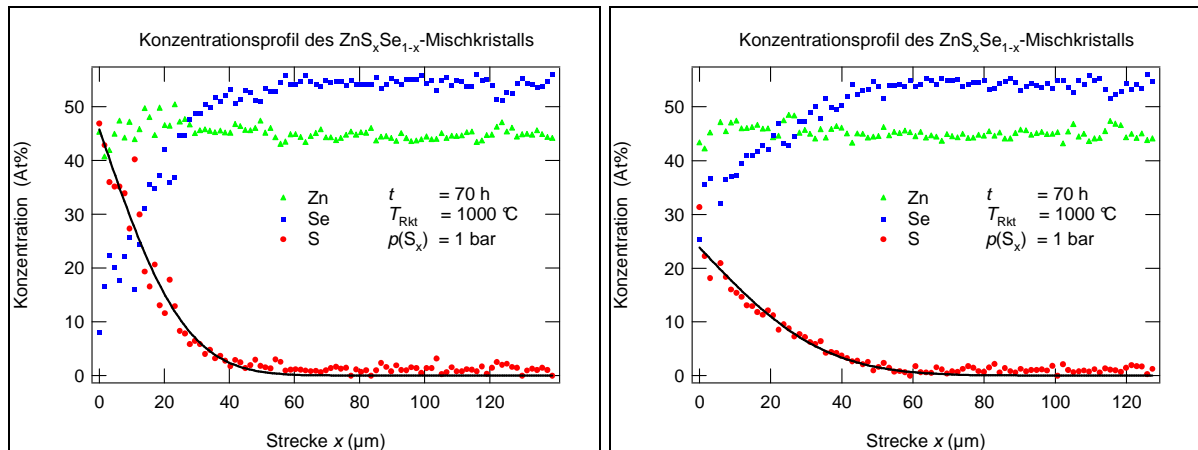


Abb. A.5-6: Konzentrationsprofile ($t = 70$ h, $p(S_x) = 1$ bar, $T_{Rkt} = 1000$ °C)

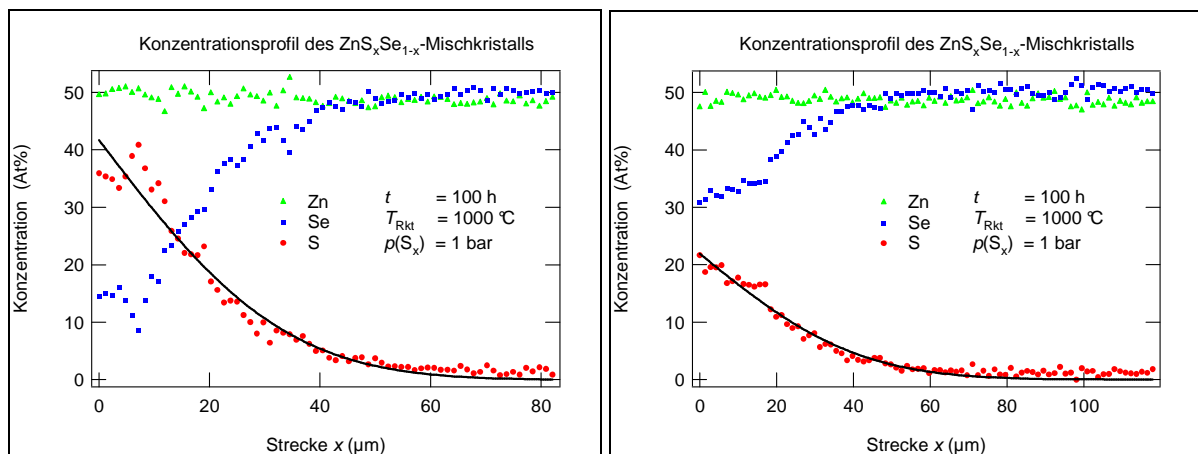


Abb. A.7-8: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(S_x) = 1$ bar, $T_{Rkt} = 1000$ °C)

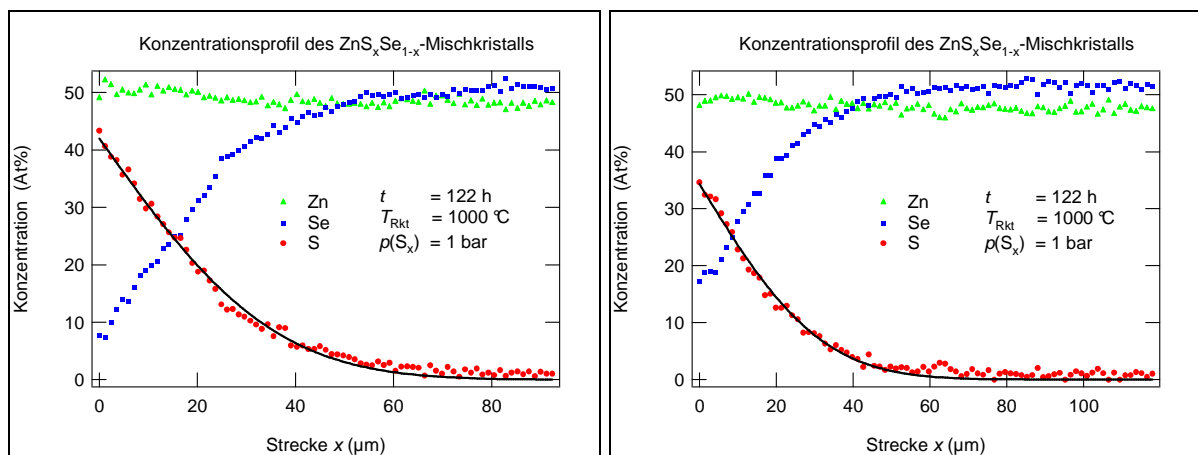


Abb. A.9-10: Konzentrationsprofile ($t = 122$ h, $p(S_x) = 1$ bar, $T_{Rkt} = 1000$ °C)

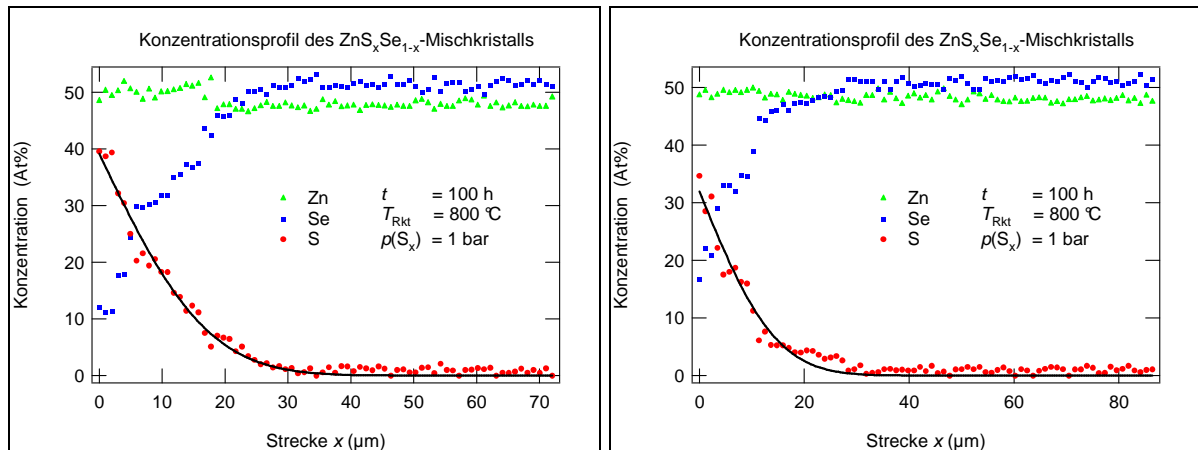


Abb. A.11-12: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(S_x) = 1$ bar, $T_{Rkt} = 800$ °C)

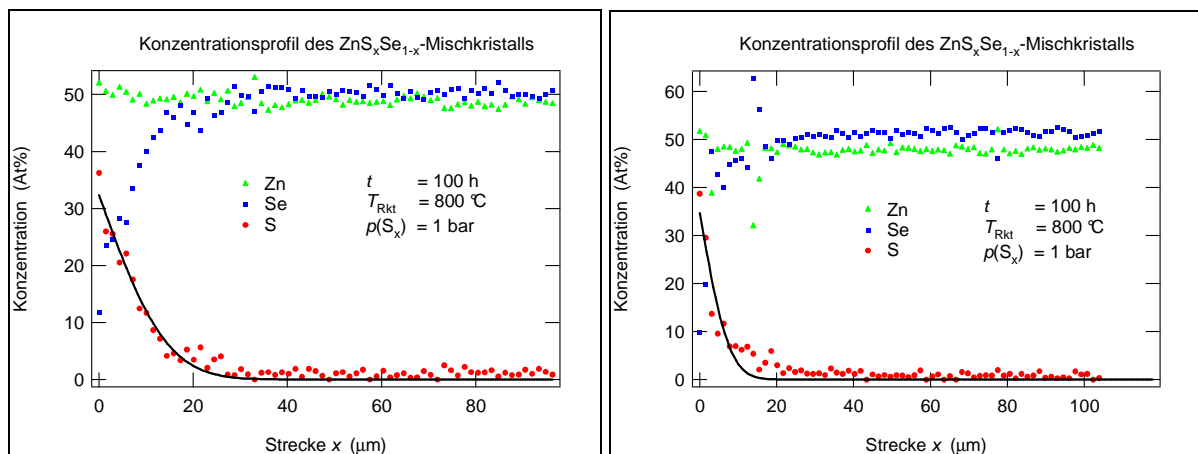


Abb. A.13-14: Konzentrationsprofile von ZnSe-Einkristallen nach der Reaktion mit Schwefeldampf ($t = 100$ h, $p(S_x) = 1$ bar, $T_{Rkt} = 800$ °C)

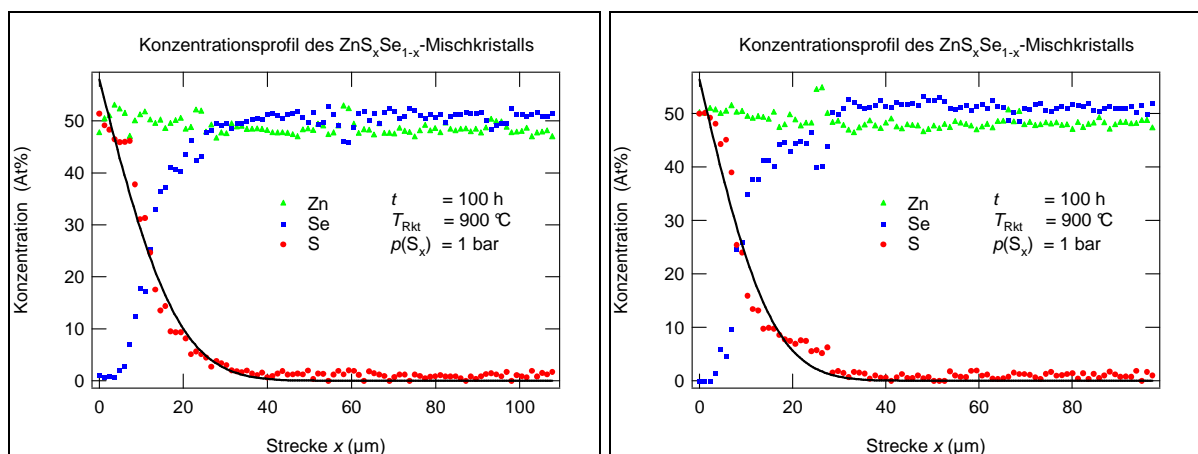


Abb. A.15-16: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(S_x) = 1$ bar, $T_{Rkt} = 900$ °C)

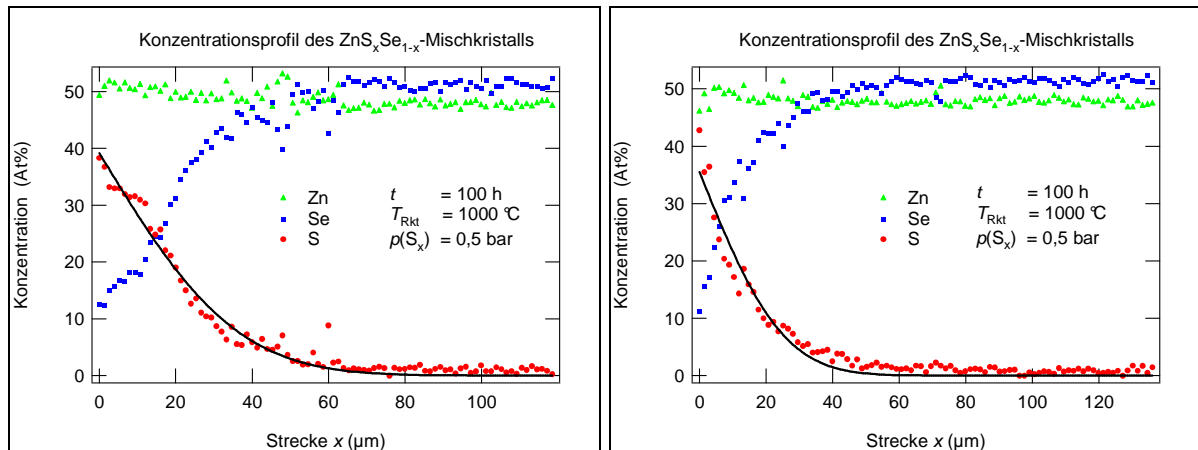


Abb. A.17-18: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(S_x) = 0,5$ bar, $T_{Rkt} = 1000$ °C)

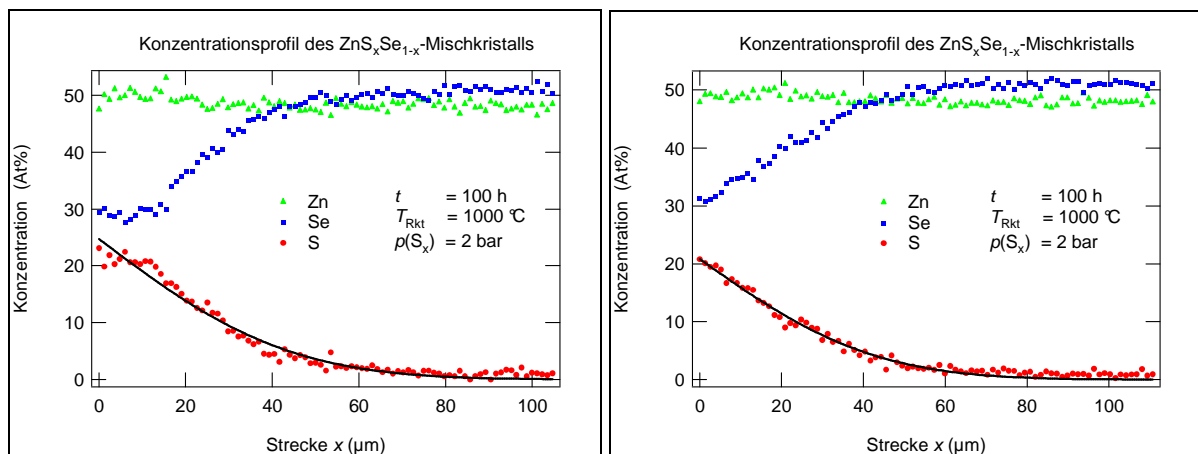


Abb. A.19-20: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(S_x) = 2$ bar, $T_{Rkt} = 1000$ °C)

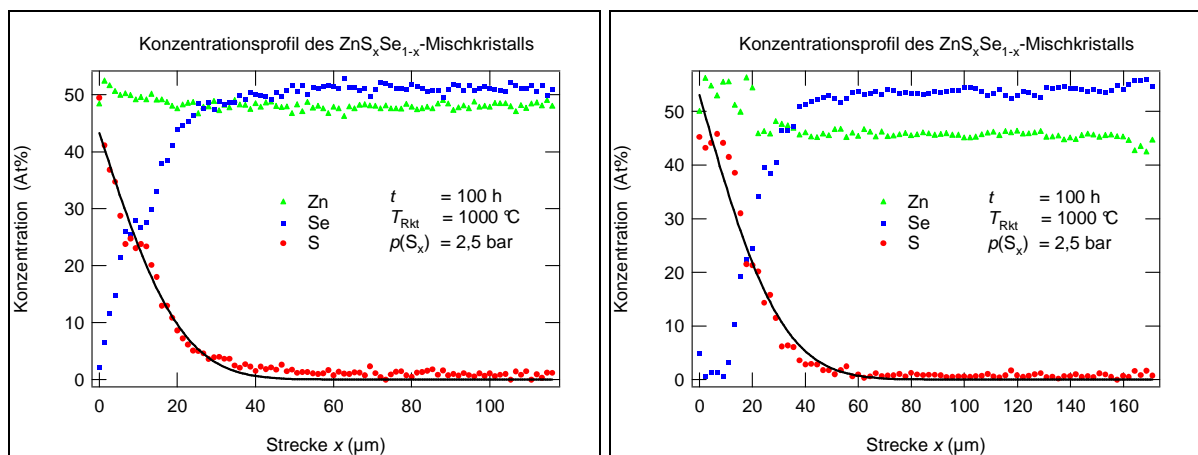


Abb. A.21-22: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(S_x) = 2,5$ bar, $T_{Rkt} = 1000$ °C)

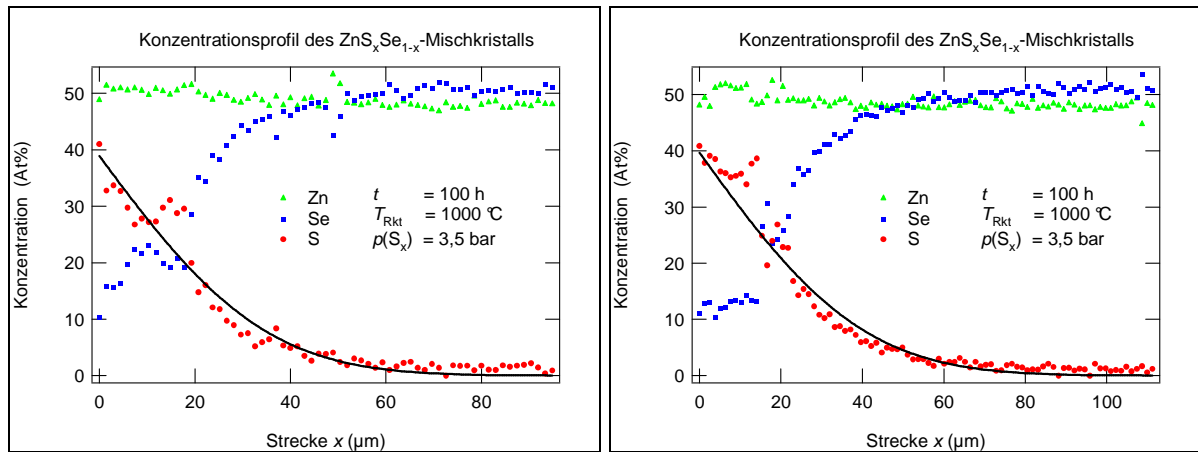


Abb. A.23-24: Konzentrationsprofile ($t = 100$ h, $p(\text{S}_x) = 3,5$ bar, $T_{\text{Rkt}} = 1000$ °C)

A.2 Verwendete Geräte

- REM: Philips / FEI – Electron Optics, Eindhoven, Niederlande, XL 30 – SEM – W, 2001.
- EDX: EDAX, Taunusstein, DX4 – Analysator, S – UTW Detektor, Model New XL – 30, 2001.
- Pulverdiffraktometer: STOE-Pulverdiffraktometrie-System Stadi-P mit PSD, Cu-K α -Strahlung, Anodenstrom 30 mA, 40 kV Anodenspannung, Messbereich 15 – 80° 2 ϑ , PSD-Schrittweise 0,5°, Messzeit / Step: 40 s.

A.3 Verwendete Chemikalien

- | | | |
|------------------|---|----------------|
| • I ₂ | gepulv., doppelt subl., 99,8-100,5 % | Merck |
| • S | gepulv., purum, subl. | Merck |
| • Se | gepulv., -100 mesh, 99,5+ % | Aldrich |
| • Te | gepulv., 99 % | Merck |
| • Zn | gepulv., techn. | Riedel-de Haën |
| • ZnS | Polykristalle (\varnothing 10·1 mm ³) | Crystal GmbH |
| • ZnSe | Polykristalle (\varnothing 7,5·1 mm ³) | Crystal GmbH |
| • ZnSe | Einkristalle (5·5·1 mm ³) | Crystal GmbH |

Receiving slit width (mm)	0.076(16)
Divergence angle (°)	1.272(52)
Simple axial model (mm)	0.9(62)
Tube_Tails	
Source Width (mm)	0.013(31)
Z1 (mm)	-1.385(70)
Z2 (mm)	1.694(71)
Fraction	0.000(14)

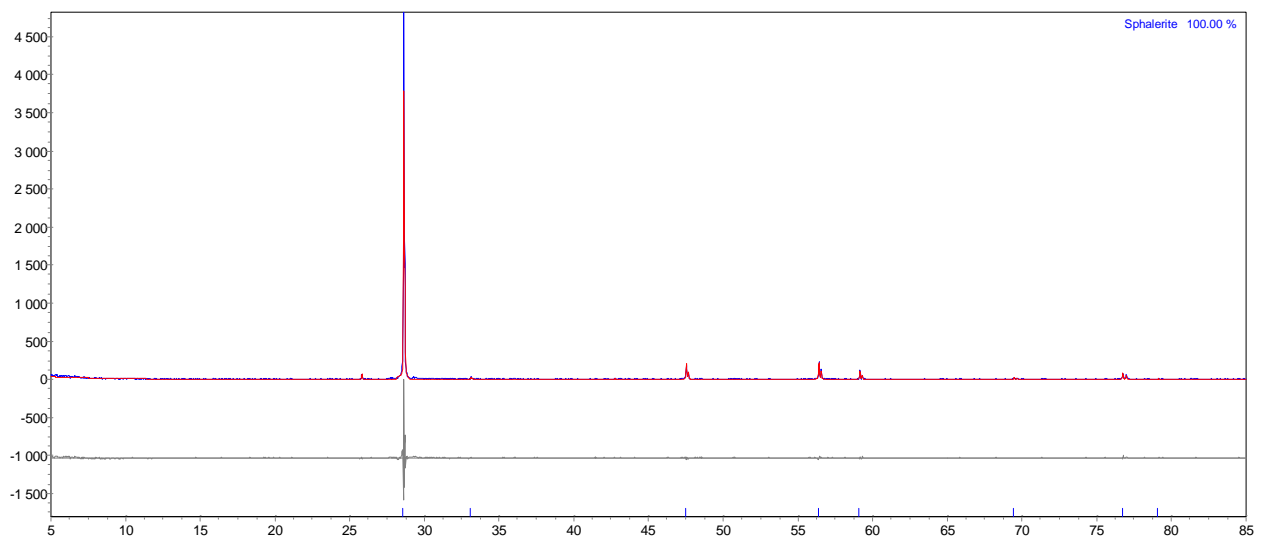
Corrections

Specimen displacement	-0.0957(40)
LP Factor	53

Structure 1

Phase name	Stilleite
R-Bragg	6.875
Spacegroup	F-43m
Scale	0.0000330(48)
Cell Mass	577.396
Cell Volume (Å ³)	182.195(12)
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	1340(580)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	369.502(24)
Crystal Density (g/cm ³)	5.26245(34)
Preferred Orientation (Dir 1 : 1 1 1)	0.16(49)
(Dir 2 : 3 1 1)	0.3731(80)
Fraction of Dir 1	0.02(17)
Lattice parameters	
a (Å)	5.66907(12)

Site	Np	x	y	z	Atom	Occ	Beq
Zn1	4	0.00000	0.00000	0.00000	Zn	1	0.00(41)
Se1	4	0.25000	0.25000	0.25000	Se	1	0.00(35)

A.4.2 ZnS

A.5 Berechnung der Dampfdrücke

A.5.1 Schwefel

Der Dampfdruck des Schwefels in bar wird nach [61] berechnet aus:

$$T(\text{K}) = 444,6 + 69,01[(p/p_0) - 1] - 27,48[(p/p_0) - 1]^2 + 19,14[(p/p_0) - 1]^3; \quad p < 1,06 \text{ bar}$$

und

$$T(\text{K}) = 444,6 + \frac{158,92 \cdot \log(p/p_0)}{1 - 0,234 \cdot \log(p/p_0)}; \quad p > 1,06 \text{ bar}$$

A.5.2 Selen

Der Dampfdruck des Selen in atm lässt sich nach [62] berechnen aus:

$$\log p(\text{atm}) = \frac{-5230}{T(\text{K})} + 5,440$$

Demzufolge sollte Selen bei ca. 690 °C einen Dampfdruck von 1 bar aufweisen. Dieser Wert erscheint jedoch etwas hoch, da der Siedepunkt von Selen zu 684 °C bestimmt ist [75, 83].

Aus diesem Grund wurde für einen Selen-Druck von 1 bar eine Temperatur von 684 °C eingestellt; die benötigten Temperaturen für andere Drücke wurden hingegen gemäß der oben genannten Formel berechnet.

A.6 Berechnung der Fehlerbalken durch „IGOR“

Die Standardabweichung σ wird durch das Kalkulationsprogramm „Igor“ berechnet nach:

WaveStats → V_sdev (standard deviation of Y Values)



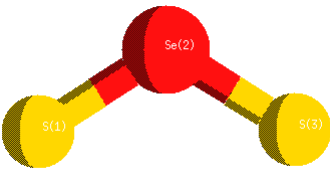
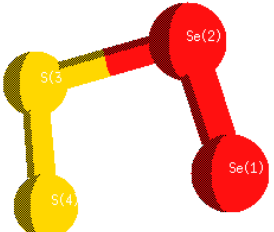
$$\rightarrow \sigma = \sqrt{\frac{1}{V_npnts - 1} \sum (Y_i - V_avg)^2}$$

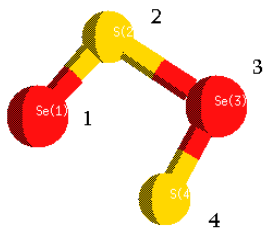
(mit: V_npnts = Anzahl der Messwerte und V_avg = Durchschnittswert der Messwerte)

A.7 Schwefel/Selen-Gasphasenspezies

In der folgenden Tabelle sind die einzelnen, mit „Turbomole“ berechneten Gasphasenspezies aus Tabelle 7.3 mit den berechneten Bindungsabständen und –winkeln aufgelistet. Schwefelatome werden durch gelbe Kugeln symbolisiert, Selenatome durch rote. Die Torsionswinkel der vieratomigen Moleküle sind nach den Berechnungen alle ca. 0° groß und werden daher nicht aufgelistet.

Tab. 0.1: mit dem Programm „Turbomole“ berechnete Gasphasenspezies

Molekül	Abbildung: berechnete Struktur der Moleküle	Bindungsabstände /Å	Bindungswinkel
SSe(g)		S-Se: 2,06	-
S ₂ Se(g) (I)		S-S: 1,95 S-Se: 2,11	S-S-Se: 118,3°
S ₂ Se(g) (II)		S-Se: jeweils 2,08	S-Se-S: 115,9°
S ₂ Se ₂ (g) (I)		S-S: 1,93 S-Se: 2,51 Se-Se: 2,19	S-S-Se: 98,4° S-Se-Se: 93,1°

$S_2Se_2(g)$ (II)

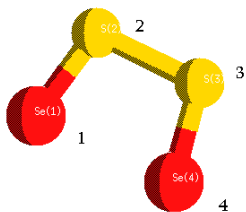
Se(1)-S(2): 2,06

Se-S-Se: 98,5°

S(2)-Se(3): 2,50

S-Se-S: 94,7°

Se(3)-S(4): 2,06

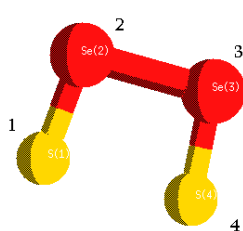
 $S_2Se_2(g)$ (III)

Se(1)-S(2): 2,07

Se-S-S: jeweils 100,8°

S(2)-S(3): 2,33

S(3)-Se(4): 2,07

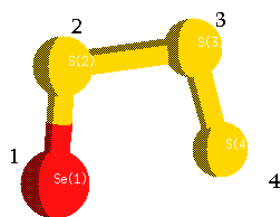
 $S_2Se_2(g)$ (IV)

S(1)-Se(2): 2,06

S-Se-Se: jeweils 94,6°

Se(2)-Se(3): 2,59

Se(3)-S(4): 2,06

 $S_3Se(g)$ 

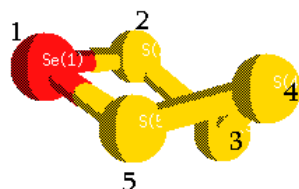
Se-S(2): 2,07

Se-S-S: 101,1°

S(2)-S(3): 2,28

S-S-S: 101,9°

S(3)-S(4): 1,93

 $S_4Se(g)$ 

Se-S(2): 2,29

S-Se-S: 95,7°

Se-S(5): 2,29

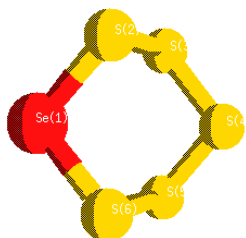
Se-S-S: jeweils 103,1°

S(2)-S(3): 2,03

S-S-S: jeweils 94,7°

S(4)-S(5): 2,03

S(3)-S(4): 2,18

 $S_5Se(g)$ 

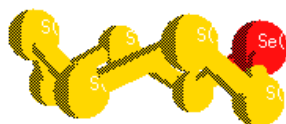
Se-S: jeweils 2,24

S-Se-S: 99,7°

S-S: jeweils 2,10

Se-S-S: jeweils 102,8°

S-S-S: jeweils 103,4°

 $S_7Se(g)$ 

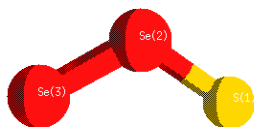
Se-S: jeweils 2,23

S-Se-S: 106,9°

S-S: jeweils 2,09

Se-S-S: jeweils 108,9°

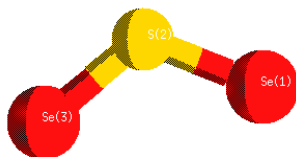
S-S-S: jeweils 109,0°

$\text{SSe}_2(\text{g})$ (I)

Se-Se: 2,23

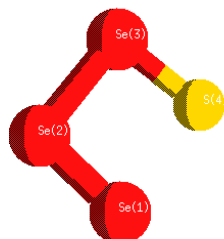
116,3°

Se-S: 2,09

 $\text{SSe}_2(\text{g})$ (II)

Se-S: jeweils 2,11

118,5°

 $\text{SSe}_3(\text{g})$ 

Se-Se: jeweils 2,18

Se-Se-Se: 92,4°

Se-S: 2,06

Se-Se-S: 92,9°

A.8 Abkürzungsverzeichnis

DFT	Dichtefunktionaltheorie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (= <u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -ray Spectr.)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (= <u>H</u> ighest <u>O</u> ccupied <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital)
LED	lichtemittierende Diode (= <u>L</u> ight <u>E</u> mitting <u>D</u> iode)
MO	Molekülorbital (= <u>M</u> olecular <u>O</u> rbital)
PSD	positionsempfindlicher Detektor (= <u>P</u> osition <u>S</u> ensitive <u>D</u> etector)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RI	<u>R</u> esolution of <u>I</u> dentify
SUTW	<u>S</u> uper <u>U</u> ltra <u>T</u> hin <u>W</u> indow
UV	ultraviolett
c	Konzentration
c_s	Konzentration an der Oberfläche
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
d	Dimensionalität der Bewegung
d_{hkl}	Netzebenenabstände
D	(effektiver) Diffusionskoeffizient (auch: Diffusivität)
D_0	präexponentieller Faktor der ARRHENIUS-Beziehung (Gl. 4.8)
D_s	Selbstdiffusionskoeffizient
D_{OF}	Oberflächen-Diffusionskoeffizient
D_K	Korngrenzen-Diffusionskoeffizient
D_S	Diffusionskoeffizient der Schwefelatome (im entsprechenden Festkörper)
\sqrt{Dt}	Diffusionslänge
E_A	Aktivierungsenergie
E_F	FERMI-Energie
E_f	Bildungsenergie eines Defekts (hier: Zwischengitterteilchens)

E_m	Wanderungsenergie zwischen Gitterplätzen
J	Teilchenfluss
k_B	BOLTZMANN-Konstante
K	Gleichgewichtskonstante
m	Masse
M	Anzahl pro Fläche
\bar{n}	Hauptquantenzahl
p	Druck
p_{Diff}	Dampfdruck der diffundierenden Teilchen
$p(\text{S}_x), p(\text{Se}_x)$	Dampfdruck des Schwefels bzw. Selen in der Gasphase
P	Population der Orbitale
T	Temperatur
T_{Rkt}	Reaktionstemperatur
t	(Reaktions-)Zeit
x	Strecke entlang einer Raumrichtung
x	stöchiometrischer Faktor
τ	mittlere Verweilzeit eines Teilchens auf einem Energieminimum
ℓ	mittlere Sprunglänge
f	Korrelationsfaktor
λ	Wellenlänge
ϑ	Glanzwinkel
ΔH_{298}°	Standardbildungsenthalpie bei 298 K
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_M H$	Mischungsenthalpie
S_{298}°	Standardbildungsentropie bei 298 K
$\Delta_R S$	Reaktionsentropie
$\Delta_M S$	Mischungsentropie
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpie
$\Delta_R G_{1273}$	freie Reaktionsenthalpie bei 1273 K

Literaturverzeichnis

- [1] T. HOMANN, U. HOTJE, M. BINNEWIES, A. BÖRGER, K.-D. BECKER, T. BREDOW: *Solid State Sci.*, **2006**, *8*, 44-49,
- [2] U. HOTJE, C. ROSE, M. BINNEWIES: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, *631*, 2501-2507
- [3] S. FUJITA, H. MIMOTO, H. TAKEBE, T. NOGUCHI: *J. Cr. Growth*, **1979**, *47*, 326-334
- [4] S. GERIGHAUSEN, *Dissertation*, Universität Hannover, **1996**
- [5] S. LOCMEELIS, *Dissertation*, Universität Hannover, **1998**
- [6] T. PLAGGENBORG, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**
- [7] S. KNITTER, *Dissertation*, Universität Hannover, **1999**
- [8] U. HOTJE: *Dissertation*, Universität Hannover, **2005**
- [9] S. GRUHL, C. VOGT, J. VOGT, U. HOTJE, M. BINNEWIES: *Microchim. Acta* , **2005**, *149*, 43-48
- [10] H.F. TAYLOR, W.E. MARTIN, D.B. HALL, V.N. SMILEY: *Appl. Phys. Lett.*, **1972**, *21* (3), 95-98
- [11] W. E. MARTIN, D. B. HALL: *Appl. Phys. Letters*, **1972**, *21* (7), 325-327
- [12] S. ASAMI, A. EBINA, T. TAKAHASHI: *Jap. J. Appl. Phys.*, **1978**, *17*(5), 779-785
- [13] P. W. ATKINS: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [14] K.-T. WILKE, J. BOHM: *Kristallzüchtung*, Harri Deutsch, Thun, **1988**
- [15] T. B. MASSALSKI (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM Int., Materials Park, **1992**
- [16] L. VEGARD: *Z. Phys.*, **1921**, *5*, 17
- [17] R. S. ROTH (Hrsg.): *Phase Equilibria Diagrams Vol. IX*, The American Ceramic Society, Westerville, **2005**
- [18] N. RIEHL: *Einführung in die Lumineszenz*, Verlag Karl Thieme KG, München, **1971**
- [19] T. G. NORRIS: *Rad. Tech.*, **2002**, *73*(6), 511-533
- [20] T. JÜSTEL, H. NIKOL, C. RONDA: *Angew. Chem.*, **1998**, *110*, 3250-3271

- [21] D. SHEN, S. Y. AU, G. HAN, D. QUE, N. WANG, I. K. SOU: *J. Mat. Sci. Lett.*, **2003**, *22*, 483-487
- [22] B. O. DABBOUSI, J. RODRIGUEZ-VIEJO, F. V. MIKULEC, J. R. HEINE, H. MATTOUSI, R. OBER, K. F. JENSEN, M. G. BAWENDI: *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9463-9475
- [23] H. WELLER. In: F. CARUSO (Hrsg.): *Colloids and Colloid Assemblies*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**
- [24] M. ALI, D. D. SARMA: *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, *7*(6), 1960-1964
- [25] A. D. LAD, P. P. KIRAN, G. R. RAVINDRA KUMAR, S. MAHAMUNI: *Appl. Phys. Lett.*, **2007**, *90*, 133113
- [26] A. R. KORTAN, R. HULL, R. L. OPILA, M. G. BAWENDI, M. L. STEIGERWALD, P. J. CARROLL, L. E. BRUS: *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1327-1332
- [27] A. MEWS, A. EYCHMÜLLER, M. GIERSIG, D. SCHOOSS, H. WELLER: *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 934-941
- [28] W. L. WILSON, P. F. SZAJOWSKI, L. E. BRUS: *Science*, **1993**, *262*, 1242-1244
- [29] M. A. HINES, P. GUYOT-SIONNEST: *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 468-471
- [30] T. GRAHAM: *Philosophical Magazine*, **1833**, *2*, 175-190
- [31] A. FICK: *Ann. Phys.*, **1855**, *94*, 59-86
- [32] L. ONSAGER: *Phys. Rev.*, **1938**, *54*, 554-557
- [33] W. J. MOORE: *Basic Physical Chemistry*, de Gruyter, New York, **1990**
- [34] H. MEHRER. In: P. HEITJANS, J. KÄRGER (Hrsg.): *Diffusion in Condensed Matter*, Springer, Berlin, **2005**
- [35] W. C. LESLIE, E. HORNBOGEN. In: R. W. CAHN, P. HAASEN (Hrsg.): *Physical Metallurgy*, North Holland, Amsterdam, **1996**
- [36] R. JAKIELA, A. BARCZ, E. WEGNER, A. ZAGOJSKI: *J Alloy Comp*, **2006**, *423* (1-2), 132-135
- [37] E. O. KIRKENDALL, *Trans. AIME*, **1942**, *147*, 104-110
- [38] J. R. MANNING: *Diffusion Kinetics for Atoms in Crystals*, Van Nostrand, Princeton, **1968**
- [39] W. FRANK, U. GÖSELE, A. SEEGER. In: G. E. MURCH, A. S. NOWICK (Hrsg.): *Diffusion in Crystalline Solids*, Academic Press, Orlando, **1984**
- [40] H. J. WOLLENBERGER. In: R. W. CAHN, P. HAASEN (Hrsg.): *Physical Metallurgy*, North Holland, Amsterdam, **1996**
- [41] A. SEEGER, H. MEHRER. In: A. SEEGER, D. SCHUMACHER, J. DIEHL, W. SCHILLING (Hrsg.): *Vacancies and Interstitials in Metals*, North Holland, Amsterdam, **1970**
- [42] W. FRANK, U. GÖSELE, H. MEHRER, A. SEEGER. In: G. E. MURCH, A. S. NOWICK (Hrsg.): *Diffusion in Crystalline Solids*, Academic Press, Orlando, **1984**

- [43] F. C. FRANK, D. TURNBULL: *Phys. Rev.*, **1956**, *104*, 617-618
- [44] U. GÖSELE, W. FRANK, A. SEEGER: *Appl. Phys.*, **1980**, *23*, 361-368
- [45] L. BOLTZMANN: *Wied. Ann.*, **1894**, *53*, 959-964
- [46] A. EINSTEIN: *Ann. Phys.*, **1905**, *17*, 549-560
- [47] M. VON SMOLUCHOWSKI, *Ann. Phys.*, **1906**, *21*, 756-780
- [48] P. HEITJANS, S. INDRIS: *J. Phys.: Condensed Matter*, **2003**, *15*, 1257-1289
- [49] R. KNIEP, G. KREINER: *Angew. Chem.*, **2002**, *114*, 4765-4776
- [50] D. TURNBULL. In: *Atom Movements*, Amer. Soc. for Metals (Hrsg.), Cleveland, **1951**
- [51] J. C. FISHER: *J. Appl. Phys.*, **1951**, *22*(1), 74-77
- [52] W. JOST, K. HAUFFE: *Diffusion: Methoden der Messung und Auswertung*, Steinkopff, Darmstadt, **1972**
- [53] L. G. HARRISON: *Trans. Faraday Soc.*, **1961**, *57*, 1191-1199
- [54] D. SHAW: *Semiconduc. Sci. Technol.*, **1997**, *12*, 1079-1091
- [55] J. CRANK: *The Mathematics of Diffusion*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2002**
- [56] H. S. CARSLAW, J.C. JAEGER: *Conduction of Heat in Solids*, Oxford Sci. Publ., Oxford, **1959**
- [57] W. JOST: *Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen*, Steinkopff, Dresden, **1937**
- [58] E. RIEDEL: *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1990**
- [59] H. KRISCHNER, B. KOPPELHUBER-BRITSCHAU: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, Braunschweig, **1994**
- [60] Win XPOW (*Computerprogramm*). Ver. 1.08. STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**
- [61] H. F. STIMSON: *J. Res. nat. Bur. Stand.*, **1949**, *42*, 209-217
- [62] K. K. KELLEY: *Bl. Bur. Mines*, **1935**, *383*, 89
- [63] C. ROSE: *Dissertation*, Universität Hannover, **2002**
- [64] R. DARGEL: *Private Communications*, **2006**
- [65] S. LOCMELIS: *Private Communications*, **2007**
- [66] Igor Pro (*Computerprogramm*). Ver. 6.0.1.0. WaveMetrics Inc., Lake Oswego, **2007**
- [67] E. S. WAJDA, G. A. SHIRN, H. B. HUNTINGTON: *Acta met.*, **1955**, *3*, 39-42
- [68] T. M. GESING: *Private Communications*, **2007**
- [69] GMELIN-Institut (Hrsg.): *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Schwefel: Teil A*, Verlag Chemie, Weinheim, **1953**
- [70] GMELIN-Institut (Hrsg.): *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Selen: Teil A*, Verlag Chemie, Weinheim, **1953**

- [71] S. VERMA, R. D. VARRIN JR., R. W. BIRKMIRE, T. W. F. RUSSEL: *Photovoltaic Specialists Conf.*, **1991**, *2*, 914-919
- [72] A. PUTNIS, J. D. C. MCCONNELL: *Principles of Mineral Behaviour*, Blackwell Sci. Publ., Oxford, **1980**
- [73] R. AHLRICHS, M. BÄR, M. HÄSER, H. HORN, C. KÖLMEL: *Chem. Phys. Letters*, **1989**, *162*, 165-169
- [74] A. SCHÄFER, C. HUBER, R. AHLRICHS: *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 5829-5835
- [75] M. BINNEWIES, E. MILKE: *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**
- [76] CVTrans (*Computerprogramm*). O. TRAPPE, R. GLAUM, Universität Gießen, **1997**
- [77] E. T. HANDELMAN, W. KAISER: *J. Appl. Phys.*, **1964**, *35*, 3519-3522
- [78] M. STRAßBURG, M. KUTTLER, U. W. POHL, D. BIMBERG: *Thin Solid Films*, **1998**, *336*, 208-212
- [79] V. I. KLIMOV, A. A. MIKHAILOVSKY, S. XU, A. MALKO, J. A. HOLLINGSWORTH, C. A. LEATHERDALE, H. J. EISLER, M. G. BAWENDI: *Science*, **2000**, *290*, 314-317
- [80] M. V. ARTEMYEV, U. WOGGON, R. WANNEMACHER, H. JASCHINSKI, W. LANGBEIN: *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 309
- [81] I. GUR, N. A. FROMER, M. L. GEIER, A. P. ALIVISATOS: *Science*, **2005**, *310*, 462-465
- [82] B. J. LANDIA, S. L. CASTROB, H. J. RUFA, C. M. EVANSA, S. G. BAILEYC, R. P. RAFFAELLEA: *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **2005**, *87*, 733
- [83] M. DE SELINCOURT: *Pr. phys. Soc.*, **1940**, *52*, 348

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 07.01.2008

(Unterschrift)

Name: Hendrik Roth

Lebenslauf

Persönliche Daten

Hendrik Roth
Geb. am 24.02.1980 in Hannover
Eltern: Birgit und Stephan Roth
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1986 bis 1990	Friedrich-Ebert-Grundschule in Hannover-Badenstedt
1990 bis 1992	Orientierungsstufe Badenstedt in Hannover
1992 bis 1999	Gymnasium Helene-Lange-Schule in Hannover-Linden
21.06.1999	Abitur, Note: 1,8

Studium

10/1999 – 11/2004	Universität Hannover, Studium der Chemie, Schwerpunkt Anorganische Chemie
09/2001	Vordiplom
04/2004	mündliche Diplomprüfung
05/2004 – 11/2004	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Binnewies: „Chemische Reaktionen unter Einwirkung von Ultraschall“
16.01.2005	Diplom-Chemiker, Note: sehr gut
seit 12/2004	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover, Doktorand