

2 EIGENSCHAFTEN UND PRÄPARATION DER SCHICHTGITTERMATERIALIEN MoS_2 UND WS_2

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Eigenschaften und die Herstellungsmethoden der Schichtgittermaterialien MoS_2 und WS_2 dargelegt. Schwerpunkte sind, entsprechend der Blickrichtung dieser Arbeit, die kristallographischen Eigenschaften und die Herstellung dünner Schichten. Wilson und Yoffee haben die Eigenschaften der gesamten Klasse der Schichtgittermaterialien Ende der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt^[16], eine Zusammenfassung insbesondere der elektrochemischen, photoelektrischen und der Oberflächeneigenschaften hat Aruchamy^[19] 1991 herausgegeben.

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse parallel und senkrecht zu den van-der-Waals-Ebenen, d.h. die Schichtanordnung der Atome im Festkörper, führen zu stark anisotropen Eigenschaften. So ist der thermische Ausdehnungskoeffizient senkrecht zu den van-der-Waals-Ebenen zehnmal größer als parallel dazu. Umgekehrt ist die Geschwindigkeit der Schallausbreitung in der Richtung der van-der-Waals-Ebenen doppelt so groß wie senkrecht dazu. Das Gleiche gilt für die thermische Leitfähigkeit, die zehnmal so groß parallel zu den Lagen ist. Über MoS_2 wird für die elektrischen Leitfähigkeit sogar ein Faktor 1000 berichtet^[16].

2.1 KRISTALLOGRAPHISCHE EIGENSCHAFTEN

Die Kristallstruktur des natürlichen Minerals Molybdänit, MoS_2 , wurde bereits 1923 von Linus Pauling et al. publiziert^[42]. Sie fanden heraus, daß MoS_2 in der hexagonalen Struktur kristallisiert, daß in einer Einheitszelle zwei Formeleinheiten MoS_2 enthalten sind, und ermittelten die Gitterkonstante c zu 12,30 Å, sowie das Achsenverhältnis c/a zu 3,90. Die Gitterkonstanten für MoS_2 und WS_2 in den derzeit gültigen JCPDS-Dateien werden in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten der Schichtgitterhalbleiter MoS_2 und WS_2 nach der JCPDS-Kartei.

Material	JCPDS-Datei	a [nm]	c [nm]	c/a
2H- MoS_2	37-1492	0,316116(2)	1,22985(5)	3,8905
2H- WS_2	8-237	0,3154	1,2362	3,9195

Tabelle 2.2: Abstände zwischen den Atomen in den Schichtgittermaterialien 2H-MoS_2 und 2H-WS_2 . Der Index vdW1-vdW1 bezeichnet die Abstände innerhalb eines Stapels S-M-S, der Index vdW1-vdW2 weist auf Abstände zwischen Atomen benachbarter Stapel hin, $\parallel c$ ist ein Abstand parallel zur c-Richtung, $\perp c$ senkrecht zu c.

Material	R ($M_{\text{vdW1-}}M_{\text{vdW2}}$) [nm] (1)	R ($M_{\text{vdW1-}}M_{\text{vdW1}}$) [nm] (2)	R (M-S) [nm] (3)	R ($S_{\text{vdW1-}}S_{\text{vdW2}}$) [nm] (4)	R ($S_{\text{vdW1-}}S_{\text{vdW1}}$) [nm] $\parallel c$ (5); $\perp c$ (6)
2H-MoS_2	0,641 ^[43]	0,317 ^[44,45]	0,241 ^[43,44]	0,347 ^[43] 0,349 ^[45]	$\parallel c$ 0,319 ^[43] $\perp c$ 0,316 ^[43]
2H-WS_2	-	0,3153 ^[46]	0,2405 ^[46]	0,353 ^[46]	$\parallel c$ 0,3153 ^[46] $\perp c$ 0,314 ^[46]

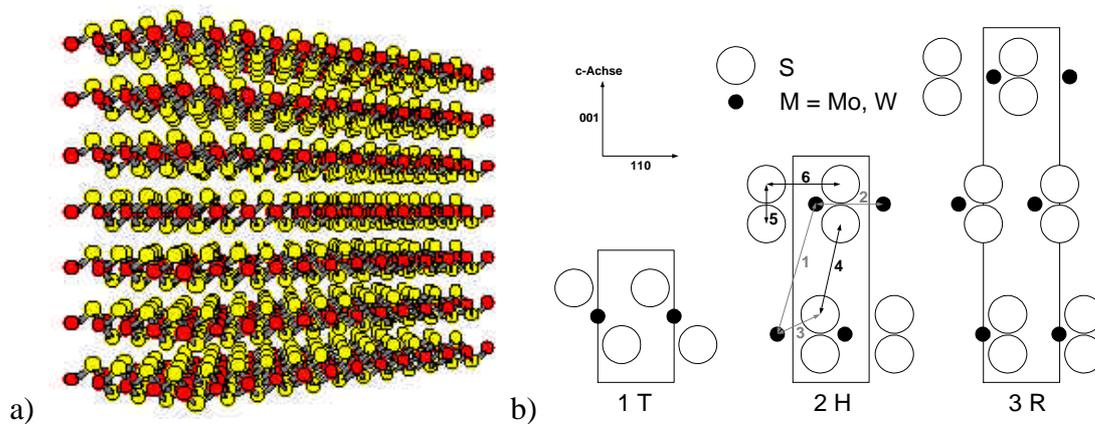


Abb. 2.1: a) Anordnung der Atome in den Schichtgittermaterialien MoS_2 und WS_2 (aus^[47]). Die Metallatome (\cdot) sind in Lagen angeordnet, die beidseitig jeweils von einer Lage Schwefelatomen (o) umgeben sind. Es ergeben sich Stapel S-Mo-S bzw. S-W-S, die untereinander durch van-der-Waals Wechselwirkung gebunden sind und die anisotropen Eigenschaften bedingen. b) Schematische Darstellung der Stapel S-Mo-S bzw. S-W-S für die drei Polytypen 1T, 2H und 3R. Die unterschiedliche Verschiebung der Stapel gegeneinander sowie die Größe der kristallographischen Einheitszelle ist für jeden Polytypen erkennbar. Die eingezeichneten Abstände sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Kristallographisch werden drei Polytypen für die Schichtgittermaterialien unterschieden (Abb. 2.1 b), bei denen entweder jeder zweite, dritte oder jeder vierte S-Metall-S-Stapel (nachfolgend mit S-M-S bezeichnet) wieder genau über dem ersten liegt. Die dazugehörige Nomenklatur 1T, 2H und 3R gibt erstens an, wieviele S-M-S-Stapel die Einheitszelle bilden und bezeichnet zweitens mit dem Buchstaben das Kristallsystem des Polytypen. Die relevanten Kristallsysteme sind das trigonale (T), das hexagonale (H) und das rhombische (R) (Abb. 2.2).

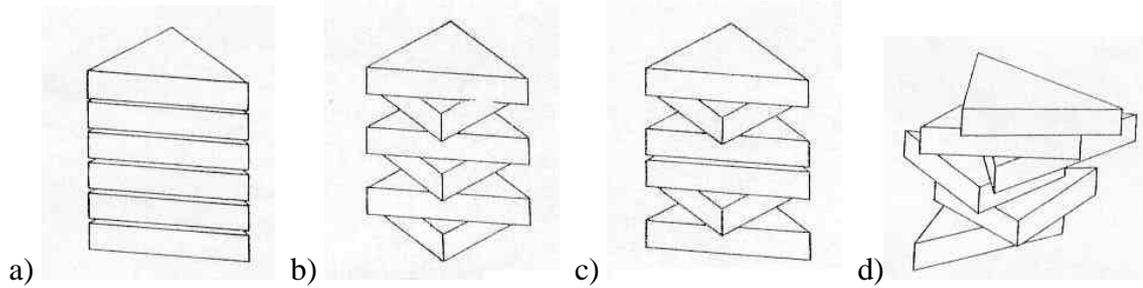


Abb. 2.2: Alternative Darstellung der Stapelfolgen der Polytypen 1T (a) und 2H (b). Bei der Reihenfolge der Stapel können regelmäßige Baufehler auftreten (c), sie können auch völlig unregelmäßig übereinander liegen (d) wie in einem nicht ausgerichteten Kartenstapel. Man spricht dann von einer turbostratischen Anordnung. Ein keilförmiger Baustein entspricht einem Ausschnitt aus einem S-M-S, zwischen den Bausteinen befinden sich die van-der-Waals-Lücken. (aus ^[48])

Die van-der-Waals-Materialien $2H\text{-MoS}_2$ und $2H\text{-WS}_2$ kristallisieren beide in hexagonaler Struktur. Für diesen Polytyp sind in Tabelle 2.2 die verschiedenen Atomabstände angegeben und in Abb. 2.1 b entsprechend eingezeichnet. Wie Abb. 2.1 a zeigt, sind die Metallatome in einer hexagonalen Lage in einer dichten Packung angeordnet. Jede dieser Metallatomlagen wird von einer Lage von ebenfalls dicht gepackten Schwefelatomen in der Weise umgeben, daß das Metallatom trigonal prismatisch von sechs Schwefelplätzen umgeben ist. In dieser S-M-S-Dreierlage herrschen kovalente Bindungsverhältnisse, von einer Dreierlage zur nächsten aber nur die schwachen van-der-Waals-Kräfte, so daß diese Materialien häufig auch van-der-Waals-Halbleiter genannt werden^[26]. Abb. 2.3 zeigt drei benachbarte Elementarzellen für $2H\text{-MoS}_2$. Auch die trigonal prismatische Koordinierung von Mo mit Schwefel ist erkennbar. Die sehr guten Schmiereigenschaften sind denen des Graphits ähnlich, das eine vergleichbare van-der-Waals-Schichtanordnung aufweist. Betrachtet man die MoS_2 -Gitterstruktur als dreidimensionales Netz verknüpfter Polyeder, ist sie als Stapelfolge ausschließlich kantenverknüpfter, trigonaler MoS_6 -Prismenlagen anzusehen.

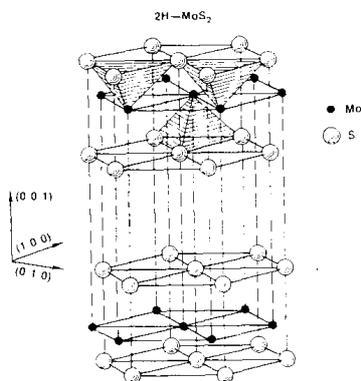


Abb. 2.3: Darstellung von drei benachbarten, hexagonalen Einheitszellen des 2H-Schichtgitterpolytypen am Beispiel von MoS_2 . Zu erkennen ist die trigonal prismatische Koordinierung eines Metallatoms von sechs Schwefelplätzen ^[10].

Die van-der-Waals-Ebenen liegen in der (001)-Ebene der hexagonalen Einheitszelle (Abb. 2.3). Die hier verwendete Notation ist die $(hk\ell)$ -Notation, nicht die ältere Bravais-Notation $(hki\ell)$, die für das hexagonale Kristallsystem auch üblich ist. Weil zwischen beiden Notationen die einfache Beziehung $i = -(h + k)$ besteht, soll im folgenden der Einfachheit halber nur die $(hk\ell)$ -Notation benutzt werden.

2.2 SCHICHTWACHSTUM VON MoS_2 UND WS_2

Beim Abscheiden von dünnen Schichten entstehen meist polykristalline Materialien, wenn nicht spezielle Bedingungen eingehalten oder besondere Techniken verwendet werden. Abb. 2.4 zeigt die beiden häufigsten Orientierungen der van-der-Waals-Ebenen relativ zur Substratoberfläche, die beim Schichtwachstum der Schichtgittermaterialien MoS_2 und WS_2 beobachtet werden. Die Anordnung der van-der-Waals-Ebenen parallel zur Substratoberfläche wird als c_{\perp} -Orientierung bezeichnet, da die c -Achse der Kristallite senkrecht zur Substratebene steht. Entsprechend wird die Orientierung der van-der-Waals-Ebenen senkrecht zum Substrat als c_{\parallel} -Orientierung bezeichnet.

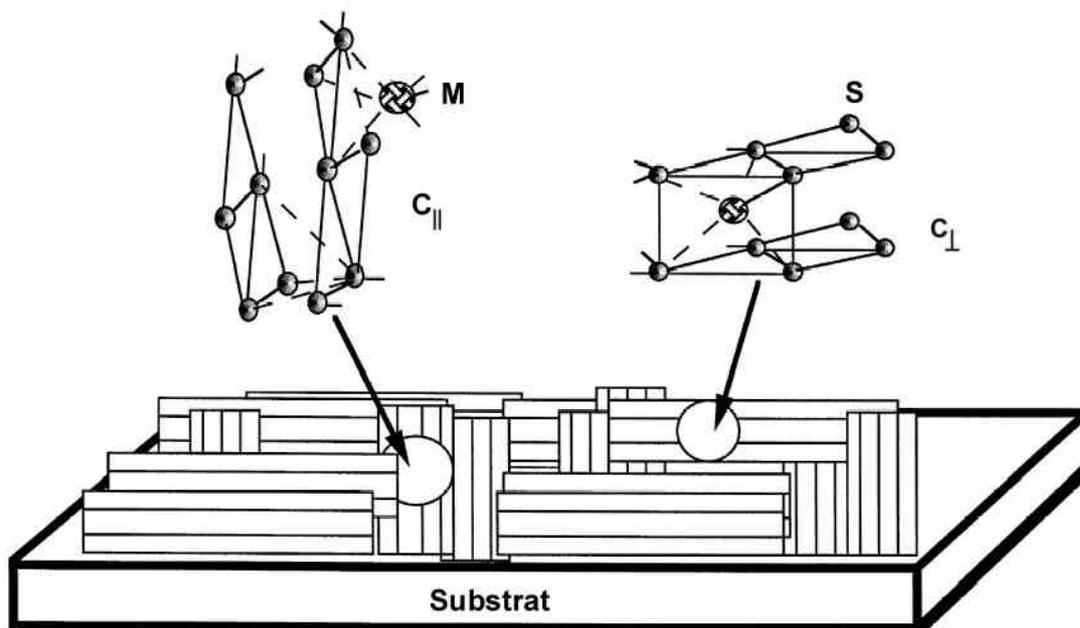


Abb. 2.4: Die beiden auftretenden Orientierungen von Kristalliten in den Schichtgittermaterialien MS_2 ($M = \text{Mo}, \text{W}$). Die Kristallite, deren c -Achse senkrecht auf dem Substrat stehen werden mit c_{\perp} , Kristallite, deren c -Achse parallel zum Substrat verläuft, mit c_{\parallel} bezeichnet. Die trigonal prismatische Koordinierung der Übergangsmetallatome (M) mit Schwefelatomen ist für beide Typen ersichtlich. (nach ^[49])

Für MoS₂ und WS₂ sind diese beiden Texturen für verschiedene Abscheidungsverfahren, wie Verdampfen von Metall und S₈ zu Multischichten oder Schleudern von organischen Lösungen mit anschließendem Tempern, nicht-reaktives und reaktives Sputtern, MOCVD, Sulfurisierung der Metalloxide mit S₈ oder H₂S und elektrochemische Abscheidungen, nachgewiesen worden. MoS₂- und WS₂-Schichten mit hoher Photoleitfähigkeit konnten bereits hergestellt werden, wobei sich die c_⊥-Textur der Schicht als notwendige Eigenschaft für eine hohe Photoaktivität herausstellte^[20-25].

Häufig wird bei unterschiedlich dicken Schichten bei sonst gleichen Abscheidebedingungen eine Veränderung der Textur beobachtet. Bis zu einer Schichtdicke von ca. 100 - 300 nm (je nach Abscheiderate) beobachtet man eine c_⊥-Textur, bei fortgesetzter Abscheidung werden auch (110)-, (100)- und (101)-Reflexe, deren relative Intensität zum (002)-Reflex mit größeren Schichtdicken zunimmt, sichtbar; die Schicht erhält eine c_{||}-Textur. Diesen Texturumschlag haben Hadouda et al.^[50] bei der Festkörperreaktion einer Multischicht Mo/S/Mo...Mo/S zu MoS₂ beobachtet. Eine Abhängigkeit der Textur vom Sputterdruck ist ebenfalls beschrieben worden^[51,52].

Für das Schichtwachstum von MoS₂ wurden zwei Möglichkeiten vorgeschlagen^[53], wie das anfängliche Anlagern eines Schwefel-Molybdän-Schwefel-Stapels erfolgt, der parallel zum Substrat ausgerichtet ist (c_⊥-Wachstum). Prinzipiell ist denkbar, daß entweder zuerst eine Schwefel- oder zuerst eine Molybdänschicht an der Grenzfläche zum Substrat auftritt. Hochaufgelöste TEM-Aufnahmen der ersten Atomlagen von MoS₂-Schichten werden so interpretiert, daß beide Möglichkeiten in realen Schichten vorkommen können. Dieses Prinzip kann wegen der ähnlichen Bindungsverhältnisse auch auf die anderen Schichtgitterverbindungen übertragen werden.

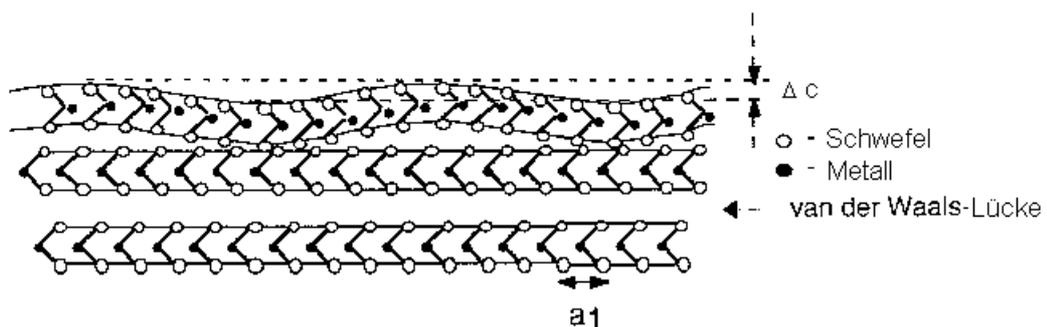


Abb. 2.5: Eine wellenförmige Ausbildung der van-der-Waals-Ebenen kann durch Gitterfehlanpassung zum Substrat oder durch Durchbiegen der Kristallite wegen einseitigen Auftretens von Schwefelstellen verursacht werden. Δc gibt die Größe der Aufweitung des c-Gitterparameters an. (nach^[54])

Eine wellenförmige Ausbildung der van-der-Waals-Ebenen, wie in Abb. 2.5 gezeigt, kann durch Gitterfehlpassung zum Substrat erfolgen^[54] oder durch eine abwechselnde Bindung von Schwefel- und Metallatomen des ersten Schichtatomlagenstapels an das Substrat. Lince et al.^[44] machen für das Auftreten von gebogenen MoS₂-Kristalliten Schwefelfehlstellen, die beim Schichtwachstum bevorzugt auf einer Seite des S-Mo-S-Stapels entstehen, verantwortlich. Diese führen zu einer unsymmetrischen Verteilung der Ladungen in der Mo-Atomlage, worauf der Stapel mit einem Durchbiegen reagiert. Ein weiterer Mechanismus für die wellenförmige Ausbildung der van-der-Waals-Ebenen ist denkbar, wenn man berücksichtigt, daß prinzipiell zwei Arten der Bindung der ersten Schichtatome für c_⊥-orientierte Kristallite möglich ist. Entweder kann die Schwefel-Atomlage oder die Molybdän-Atomlage direkt an der Grenzfläche liegen^[53]. Wenn beide Bindungsarten lateral nebeneinander stattfinden, kann dies ebenfalls zum Auftreten von wellenförmigen van-der-Waals-Ebenen führen.

Elektronenbeugungsexperimente an MoS₂ zeigen, daß sich zwei van-der-Waals-Ebenen beim Kristallitwachstum nur in bestimmten, kristallographisch ausgezeichneten Verdrehungswinkeln zueinander anlagern. Stabenow^[55] folgert daraus, daß neben dem absoluten Minimum in der spezifischen Korngrenzenenergie bei der parallelen Anordnung weitere Minima vorliegen.

2.3 CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG / STÖCHIOMETRIE

Die chemische Zusammensetzung von Verbindungen hängt von den Bedingungen bei der Synthese (insbesondere Temperatur und Druck) sowie von den angebotenen Reaktionspartnern ab. Die Phasen, die in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen im thermodynamischen Gleichgewicht entstehen, werden in Phasendiagrammen dargestellt. Abb. 2.6 zeigt die beiden Phasendiagramme der Systeme Mo-S und W-S. Sie gelten für einen Druck von 1013 mbar und für das thermodynamische Gleichgewicht, d.h. strenggenommen nicht für typische Sputterbedingungen bei 10⁻¹ bis 10⁻⁴ mbar und Teilchenbeschuß sowie für das Schichtwachstum. Näherungsweise können die Phasendiagramme jedoch zur Diskussion der zu erwartenden Phasen verwendet werden. Nur für MoS_x ist ein Homogenitätsbereich der MoS₂-Phase bei $x \geq 2$ vorhanden. Allerdings stellen Johnson et al.^[56] fest, daß aufgrund widersprüchlicher Ergebnisse in der Literatur der Homogenitätsbereich von MoS₂ unklar ist. Bei geringerem Schwefelanteil ist für MoS_x eine monokline Phase der Zusammensetzung Mo₂S₃ bei Temperaturen über $\approx 600^\circ\text{C}$ bekannt, im Fall von WS_x wird von keiner Phase der Zusammensetzung $x < 2$ berichtet. Unter Vakuumbedingungen konnte gezeigt werden, daß der Schmelzpunkt von 2H-MoS₂ bei Temperaturen von 1000°C nicht erreicht wird und es sich auch keine Zersetzung eintritt^[57].

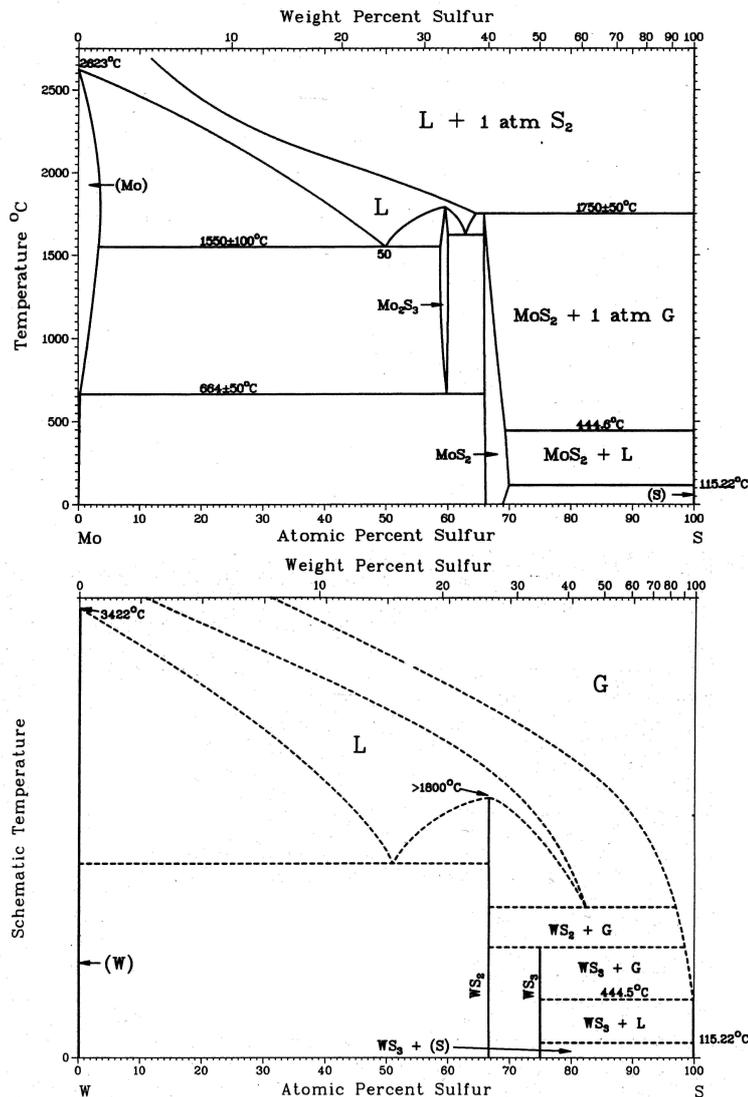


Abb. 2.6:
Phasendiagramme^[58,59] der Systeme Mo-S (oben) und W-S (unten). Nur für MoS_x ist ein Homogenitätsbereich der MoS_2 -Phase bei $x \approx 2$ vorhanden. Bei geringerem Schwefelanteil ist für MoS_x eine Phase der Zusammensetzung Mo_2S_3 bekannt, im Falle von WS_x wird von keiner Phase der Zusammensetzung $x < 2$ berichtet.

Der Schwefelgehalt von MS_x in dünnen Schichten ist eine gut untersuchte Eigenschaft, weil sich herausgestellt hat, daß häufig nicht stöchiometrisches MS_2 erhalten wird. Amorphes MoS_3 , das aus Molybdatlösungen ausgefällt wurde, kristallisierte beim Tempern bis 1100°C unter Bildung des hexagonalen MoS_2 -Polytypen. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, entsteht unter Abgabe von Schwefel Mo_2S_3 ^[48]. Gesputterte MoS_x -Schichten wurden über einen großen Stöchiometriebereich mit $0,7 \leq x \leq 2,8$ hergestellt^[51,60]. Dimigen et al.^[61] konnten beim reaktiven Sputtern von MoS_x -Schichten mit einem Molybdäntarget bei Sputterdrücken bis zu 0,033 mbar kein stöchiometrisches MoS_2 erhalten, und begründen dies mit zu geringen Sputterdrücken, um ein Rückspattern zu verhindern und eine Schwefelsättigung zu erreichen. Übereinstimmend wird berichtet^[61,62], daß eine erhöhte Substrattemperatur zur Verringerung des Schwefelanteils in MoS_x -Schichten führt. Reichelt und Mair^[62] führen das darauf zurück, daß die Desorption von Schwefeladatomern der geschwindigkeits-

bestimmende Schritt bei der Abscheidung von MoS_x ist und die Stöchiometrie x nach Gleichung (2.1) von der Substrattemperatur T_{Sub} abhängig ist:

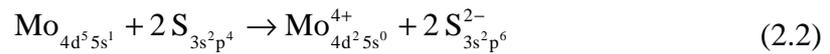
$$x = \frac{R_S - \frac{N_S}{\tau_S}}{R_{\text{Mo}}} = \frac{R_S - N_S \nu \exp(-E_{\text{ad}}/kT_{\text{Sub}})}{R_{\text{Mo}}} \quad (2.1)$$

R_S und R_{Mo} sind die Abscheideraten sämtlicher Spezies von S und Mo, also von Molekülen, Atomen und Ionen, N_S ist die Anzahl von Schwefelplätzen an der Schichtoberfläche, τ_S die durchschnittliche Verweildauer von Schwefel auf der Schicht, ν der atomare Frequenzfaktor, E_{ad} die Adsorptionsenergie und k die Boltzmannkonstante.

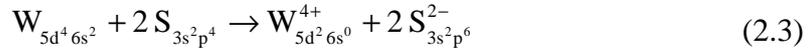
Kuwano und Nagai^[63] beobachteten beim Atomstrahlputtern von einem MoS₂-Target mit Argon und ohne die Verwendung von H₂S ebenfalls schwefelarme MoS_x-Schichten mit $1,4 \leq x \leq 1,6$. Sie entwickelten deshalb ein spezielles Target für das Argonstrahlputtern, bei dem ein gebündelter Argonatomstrahl ($E = 2 \text{ keV}$) auf ein Target gerichtet wird. Die hochenergetischen Argonatome stäuben aus dem Targetmaterial Atome in Richtung Substrat. Die Besonderheit des Targets besteht darin, daß es aus zwei Teilen besteht, einer Schwefelscheibe und einem darüber gelegten Kreissegment aus Molybdän, das den gleichen Radius besitzt wie die Schwefelscheibe. Das Target kann variabel zum Argonstrahl angewinkelt werden, so daß sich die Schichtstöchiometrie einstellen läßt. Die Autoren berichten von MoS_x-Schichten im Stöchiometriebereich von $0,03 \leq x \leq 2,36$. Dieses Beispiel zeigt, daß es schwierig ist, stöchiometrisches MoS₂ bzw. WS₂ herzustellen. Zur Lösung dieses Problems wurden unterschiedliche Ansätze vorgeschlagen.

2.4 ELEKTRONISCHE UND PHOTOELEKTRISCHE EIGENSCHAFTEN

MoS₂ und WS₂ weisen, wie oben gezeigt, vergleichbare strukturelle Eigenschaften auf, was auf ähnliche Bindungsverhältnisse hinweist. Molybdän und Wolfram gehören der 6. Nebengruppe des Periodensystems an und besitzen die Elektronenkonfigurationen [Kr] 4d⁵ 5s¹ bzw. [Xe] 4f¹⁴ 5d⁴ 6s² auf. Die durch die Besetzung der 4f-Orbitale erfolgende Lanthanoid-Kontraktion bewirkt, daß sich Mo und W in ihren Eigenschaften wie Sublimationstemperaturen, Atom- und Ionenradien, Elektronegativitäten, Normpotentialen sowie Bildungsenthalpien der Verbindungen einander sehr ähnlich sind^[64]. Für MoS₂ würde eine rein ionische Betrachtung aufgrund der höheren Negativität des Schwefels zur einer d₂-Konfiguration führen:



Analog kann man für WS_2 formulieren:



Die Schwefel p-Orbitale bilden bei der Bindungsbildung zu MS_2 bindende σ - und antibindende σ^* -Bänder. Die Übergangsmetall-d-Zustände liegen dazwischen und werden durch die trigonal prismatisch koordinierten Schwefelorbitale hybridisiert^[26]. Die d_{xz} - und d_{yz} -Metallorbitale werden durch Schwefel- p_x - und p_y -Orbitale abgestoßen und sind deshalb energetisch am ungünstigsten. Die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -Metallorbitale liegen dagegen in der Ebene der Metallatomlage und wechselwirken daher schwächer mit den p-Orbitalen. Zwischen den S- p_z - und den M- d_{z^2} -Orbitalen kommt es zu geringen Überlappungen und schwachen, bindenden Kräften. Die M- d_{z^2} -Zustände sind deshalb die günstigsten d-Zustände und mit den d_{z^2} -Elektronen vollständig aufgefüllt, so daß das Fermi-niveau zwischen den d-Bändern liegt. Abb. 2.7 stellt diesen Zustand für MoS_2 dar, er gilt entsprechend auch für WS_2 . Die (direkte) Bandlücke über den d_{z^2} -Orbitalen erklärt die Halbleitereigenschaften der MS_2 -Verbindungen. In Tabelle 2.3 sind die direkten und indirekten Bandlücke für MoS_2 und WS_2 aufgelistet. Genauere Berechnungen zur Bandstruktur sowie experimentelle Ergebnisse, die mittels Photoelektronenspektroskopie erhalten wurden, sind in der Literatur^[45,65,66] zu finden. Eine Photoanregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband führt zu keinem Bruch chemischer Bindungen, weil die optische Absorption an der Bandkante vor allem durch direkte Übergänge von Elektronen, die nicht aus den bindenden p-Orbitalen sondern aus den nichtbindenden d-Zuständen stammen^[16]. Diese Tatsache bedingt die Stabilität der Übergangsmetallchalkogenide gegen Photokorrosion selbst in oxidierenden Lösungsmitteln und ist wegen der potentiellen, langen Lebensdauer von Schichtgittersolarzellen ein wichtiger Vorteil dieser Materialien gegenüber Halbleitern, die nur p-Elektronen an der Valenzbandkante besitzen.

Tabelle 2.3: Direkte und indirekte Bandlücke für die Schichtgitterhalbleiter MoS_2 und WS_2 .

Material	E_g direkt [eV]	E_g indirekt [eV]
MoS_2	1,71 ^[25]	1,23 - 1,35 ^[67]
WS_2	1,7 - 1,9 ^[40]	1,29 - 1,35 ^[40]
WS_2	1,78 ^[68,69]	1,34 ^[68]

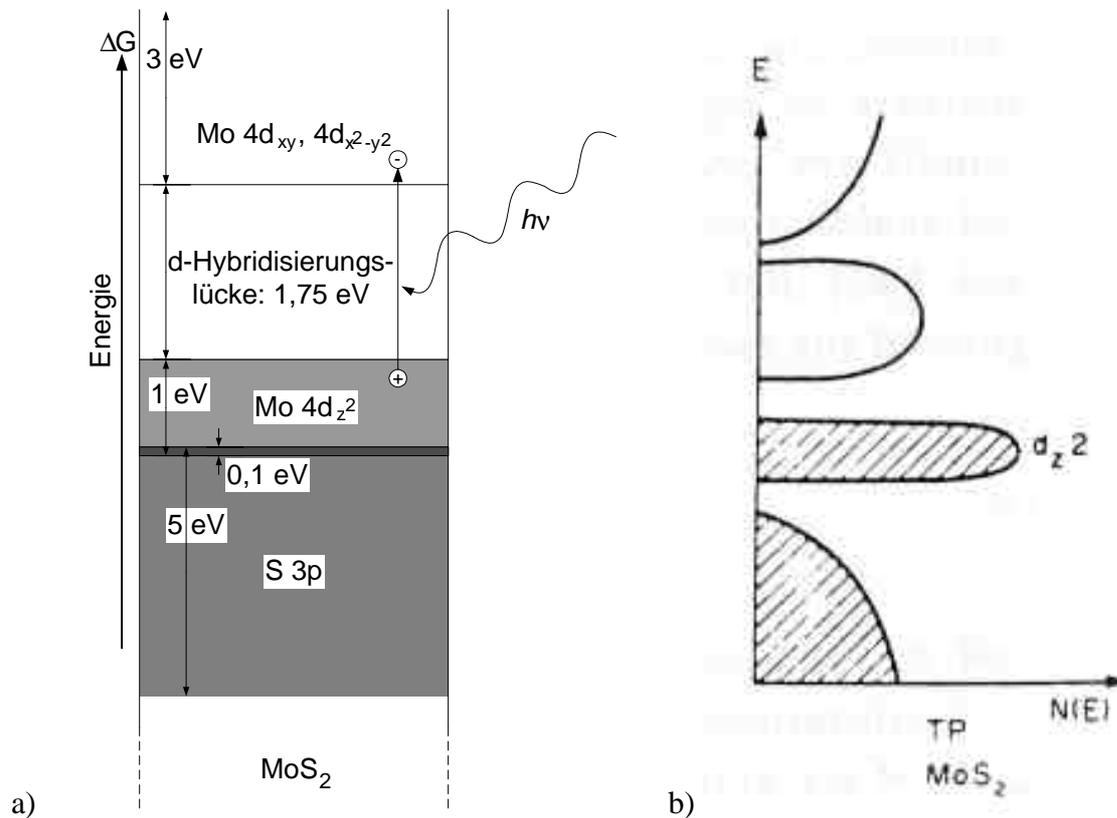


Abb. 2.7: Einfache Banddiagramme für MoS₂, die die relative energetische Lage der Bänder, die Besetzung der Bänder mit Elektronen (a, b) und die Anzahl der Zustände (b) angeben. (TP = trigonal prismatische Koordination von Mo mit S, nach ^[3] und ^[70]).

Die direkte Bandlücke von MoS₂ und WS₂ Verbindungen von 1,7 - 1,9 eV paßt sehr gut zur spektralen Verteilung der Sonneneinstrahlung auf der Erde. Außerdem besitzen die als Pulver schwarzen Materialien einen großen Absorptionskoeffizienten $\alpha = 4,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (bei 2,05 eV) (WS₂)^[40]. Für eine 95%ige Absorption des Lichtes im Energiebereich von 1,5 bis 3 eV errechnen sich daraus notwendige Schichtdicken von 400 bis nur 30 nm^[39].

Elektrochemische Solarzellen mit Einkristallen von MS₂ (M = Mo, W) wurden bereits hergestellt^[3,69,71,72], hohe Wirkungsgrade bis zu 17 % konnten allerdings bisher nur mit WSe₂-Einkristallen erzielt werden^[73]. Die Einkristallzüchtung erfolgt üblicherweise mittels Gasphasentransport aus den Elementen bzw. bereits aus einem Pulver der Zielverbindung. Als Transportmittel dienen dabei die Halogene Cl₂, Br₂ oder I₂, die mit den jeweiligen Metallen bei Temperaturen von 700 bis 1100°C zu gasförmigen Halogeniden oder bei Wolfram, von dem kein Iodid existiert, bei Zugabe katalytischer Mengen Sauerstoffs zu WO₂I₂ reagieren. Diese Verbindungen werden durch die Einstellung eines Temperaturgradienten in einer Quarzglasampulle transportiert und reagieren am Ort der Kristallisation mit gasförmigem S₂^[74]. Eine umfangreiche Darstellung der photoelektrischen und insbesondere der photoelektrochemischen Eigenschaften von

Einkristallen und polykristalliner Schichten der gesamten Gruppe der Schichtgittermaterialien hat Aruchamy^[19] herausgegeben.

MoS₂- und WS₂-Schichten mit hoher Photoleitfähigkeit konnten hergestellt werden, wobei sich die c_⊥-Textur der Schicht als notwendige Eigenschaft für eine hohe Photoaktivität herausstellte^[20-25]. Eine entscheidende Verbesserung der Photoaktivität kann durch oberflächenbeeinflussende Substanzen, insbesondere durch dünne Nickelschichten, erreicht werden (siehe Abschnitt 4.7). Andere erfolgreiche Syntheseverfahren photoaktiver Schichten erfordern entweder hohe Prozeßtemperaturen von mindestens 550°C^[21] bis zu 1000°C^[49] oder sie wurden auf NaCl-Einkristallen^[75] bzw. auf Wolframblechen^[76] abgeschieden. Anzumerken ist, daß auch die Solarzellen auf Basis von WSe₂-Schichten bisher nur auf Quarzglassubstraten hergestellt wurden^[38,77], da hohe Temperaturen bei der Seleninsierung von gesputterten Wolframschichten notwendig waren. Die Kontaktierung erfolgte nicht durch parallel zur Substratebene über und unter dem Absorbermaterial aufgebraachte Schichten (wie in Abb. 1.1) sondern durch eine laterale Anordnung von Rückkontakt, Absorber und Frontkontakt.

Große Kristallite sind eine andere wichtige Voraussetzung für gute photovoltaische Eigenschaften von dünnen Schichten. So wird von Kristallitgrößen von bis zu 20 µm x 20 µm x 0,3 µm berichtet^[49]. Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen von polykristallinen MoS_x- und WS_x-Schichten vieler Arbeiten in der Literatur^[51,78-84] können aber nur wesentlich geringere Korngrößen (10 - 100 nm) errechnet werden. Auch hier stellt sich eine hohe Substrattemperatur als entscheidender Prozeßparameter für große Kristallite heraus^[24].

Durch Baufehler im Schichtgitter erzeugte Stufen bzw. Stapelfehler weisen ungesättigte Bindungen (s. Abb. 2.8), sogenannte dangling bonds auf. Die Zusammensetzung am Rand führt zu Oberflächenzuständen, von denen einige in der Bandlücke angeordnet sind und als Ursache für Rekombinationszentren und Kurzschlüsse in Solarzellen betrachtet werden^[26]. Derartige Zustände können durch Chemisorption, etwa durch eine Nachbehandlung mit geeigneten Komplexbildnern bzw. anderen Reagenzien, wie z.B. EDTA oder I₃^{-[85]}, gesättigt werden. In den vollständig gesättigten van-der-Waals-Oberflächen der Schichtgitter liegt der spezifische Vorteil dieser Materialien für die Verwendung als Solarzellenabsorber.

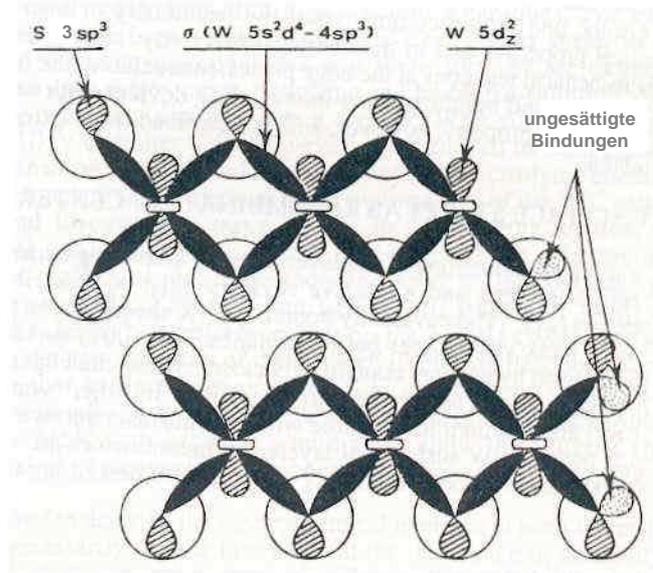


Abb. 2.8: Schematische Darstellung ungesättigter Bindungen an einem stufenförmigen Baufehler der Oberfläche des Schichtgitterhalbleiters WS_2 (nach ^[86]).

2.5 VERWENDETE HERSTELLUNGSMETHODEN

Die verwendeten Abscheidungsverfahren für dünne Schichten MoS_x und WS_x sind vielfältig. Bei der metallorganischen Gasphasenabscheidung (MOCVD)^[87-89] wird mit (häufig giftigen) Ausgangsverbindungen gearbeitet, die sich bei den gewählten Prozeßbedingungen am Substrat zersetzen und zur Bildung der Sulfide führen. Elektrodeponierte oder aus der organischen Lösung durch Schleudern gewonnene Schichten^[25,83] haben die Nachteile jeder naßchemischen Synthese. Wasserverunreinigungen sind häufig nachteilig für qualitativ anspruchsvolle Verwendungen. Verbreitete Herstellungsmethoden sind die Sulphurisierung bzw. Selenisierung von WO_3 ^[49,90-92] das Tempern von Multischichten M/S/M/S...^[21,50] oder die Variationen des Sputterverfahrens^[7,8,51,79,93-98], auf die im nächsten Kapitel eingegangen wird.