

## 9 ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION

In der vorliegenden Dissertation wurde das texturierte Wachstum von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten beim reaktiven Magnetronspütern von einem Molybdän- bzw. Wolframtarget in Ar- $\text{H}_2\text{S}$ -Gasmischungen untersucht. Die dazu verwendeten Methoden waren in erster Linie die energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) während der Abscheidung mit Hilfe von "weißer" Synchrotronstrahlung sowie ex situ-Untersuchungen wie die Rutherford-Rückstreuung (RBS) und die elastische Rückstreuanalyse (ERDA) zur Bestimmung der Stöchiometrie, die Röntgenreflektometrie zur Bestimmung der Dichte, die Elektronenmikroskopie (REM und TEM) zur Bewertung der Morphologie und des Wachstumsmodus.

Beim reaktiven Magnetronspütern von metallischen Targets konnten durch Veränderung des  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteils im Sputtergasgemisch von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten mit Schwefelgehalten bis zu  $x = 2,3$  hergestellt werden. Stöchiometrisches  $\text{MS}_2$  mit  $M = \text{Mo}, \text{W}$  entsteht allerdings nur bei Substrattemperaturen unter  $200^\circ\text{C}$ . Höhere Substrattemperaturen ergaben  $\text{MS}_x$  mit der ungefähren Stöchiometrie  $x = 1,7 - 1,8$ . Die Ursachen hierfür sind nicht eindeutig. Die Bildung kleiner, röntgenamorpher Kristallite der jeweiligen metallische Phase bzw. von  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  neben  $\text{MS}_x$  ist ebenso denkbar wie die Interkalation von überschüssigen Metallatomen in die van-der-Waals-Lücken. Teilweise enthielten die Schichten bemerkenswerte Wassertoffkonzentrationen von bis zu einigen Prozent, die vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Plasma stammen können. Der erwartete Einbau des Sputtergases Argon erfolgt nur mit sehr geringen Konzentrationen ( $\leq 10^{-4}$ ) und lag meist unter der Nachweisgrenze, insbesondere auch dann, wenn Substratvorspannungen von bis zu  $-300 \text{ V}$  angelegt wurden, die den Argonbeschuß der Schichten deutlich verstärken. Die Stöchiometrie und die Verunreinigungskonzentrationen wurde mittels RBS und ERDA ermittelt; beide Methoden ergaben vergleichbare Ergebnisse.

Der spezifische Widerstand der in der HASYLAB-Anlage auf oxidiertem Silizium abgeschiedenen  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten betrug etwa zwischen 100 und  $750 \Omega\text{cm}$ . Diese insgesamt hohen Widerstände weisen auf geringe Ladungsträgerkonzentrationen und eine intrinsische Leitfähigkeit hin. Seebeckkoeffizienten von 100 -  $800 \mu\text{V/K}$  konnten gemessen werden und zeigen, daß diese gesputterten Schichten geringe p-Leitfähigkeit besitzen. Diese Eigenschaft ermöglicht es, bei Erzielung von photoaktiven Absorberschichten aus  $\text{MS}_2$  durch Aufbringen eines n-leitenden Fenstermaterials die

Solarzellenkonstruktion zu benutzen, wie sie in Abb. 1.1 am Beispiel von einem p-leitendem  $\text{CuInS}_2$ -Absorber und einem n-ZnO-Fenster dargestellt ist.

In situ-EDXRD-Spektren mit einer Zeitauflösung von 20 - 30 s konnten während des Sputtern von  $\text{MoS}_x$  und  $\text{WS}_x$  bei unterschiedliche Sputterleistungen, Sputterdrücken,  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdrücken, Substrattemperaturen, Substratvorspannungen und auf verschiedenen Substraten aufgenommen werden. Mit der in situ-Methode konnten strukturelle Eigenschaften der Schichten, wie der Texturparameter, d.h. das Intensitätsverhältnis der beiden hauptsächlich auftretenden Beugungsreflexe (002) und (100), die c-Gitterdehnung, Korngrößen und die Variationsbreite  $\Delta c/c$  in Abhängigkeit von den genannten Abscheidebedingungen **und** in Abhängigkeit von der Schichtdicke gemessen werden. Als zusätzliche Information zu den Beugungsreflexen sind in den EDXRD-Spektren die Fluoreszenzlinien von Molybdän bzw. Wolfram enthalten. Aus den Intensitäten der  $\text{MoK}_\alpha$ - bzw.  $\text{WL}_\alpha$ -Fluoreszenzlinien wurde eine Flächenzahldichte der Mo- bzw. W-Atome berechnet, die als Schichtdickennormierung diente. Profilometrisch bestimmte Schichtdicken waren als Basis eines zeitabhängigen Vergleichs unterschiedlicher Abscheidungen wegen des großen Dichtegradienten in den Schichten ungeeignet.

Außer der 2H- $\text{MoS}_2$  bzw. 2H- $\text{WS}_2$ -Phase konnten aus den EDXRD-Spektren keine anderen Phasen identifiziert werden. Dies gilt auch für geringe  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdrücke, für die auch die entsprechende metallische Phase hätte erwartet werden können, sowie für einige  $\text{MoS}_x$ -Schichten, die Sauerstoffverunreinigungen von bis zu 20% enthielten.

Der Vergleich des Wachstums von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten ergab im wesentlichen, daß eine ähnliche Entwicklung der Textur beobachtet werden konnte. Anfänglich wachsen die Kristallite mit der c-Achse senkrecht zum Substrat ( $c_\perp$ ), um je nach Abscheiderate bei Schichtdicken zwischen wenigen 10 nm und etwa 100 nm in ein Wachstum umzuschlagen, in dem die c-Achsen der Kristallite parallel und die van-der-Waals-Ebenen senkrecht zum Substrat orientiert sind. Beim Wachstum von  $\text{MoS}_x$  mit Sauerstoffverunreinigungen, die durch das Sputtergas verursacht wurden, konnten keine signifikanten strukturellen Unterschiede zu Abscheidungen festgestellt werden, bei denen nahezu sauerstofffreie  $\text{MoS}_x$ -Schichten hergestellt wurden. Allerdings können in Halbleitermaterialien bereits geringe Konzentrationen an Fremdatomen große Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften haben<sup>[259]</sup>, weshalb deren genauere Untersuchung für die gesputterten  $\text{MS}_x$ -Schichten notwendig ist.

Die (002)-Reflexintensität wies nach einem anfänglichen linearen Anstieg ein Sättigungsverhalten auf. Dieser Verlauf ermöglichte es, für Abscheidungen bei einem Sputterdruck von 0,09 mbar, d.h. einer kleinen Abscheiderate, Reaktionsordnungen nach dem Johnson-Mehl-Avrami-Modell für die (0 0 2l)-Reflexe mit  $l=1, 2, 3$  von

$n = 1,44$  ( $\text{MoS}_x$ ) bzw.  $n = 1,21$  ( $\text{WS}_x$ ) zu berechnen. Der kleinere Wert für die  $\text{WS}_x$ -Abscheidung spiegelt den flacheren Anstieg der (0 0 2l)-Intensitäten wieder. Für Schichtmaterialien werden Reaktionsordnungen zwischen  $n = 1$  und  $n = 3$  erwartet, weshalb die ermittelten Reaktionsordnungen auf das Kristallitwachstum mit Vorzugsrichtung bei abgeschlossener Keimbildung zurückgeführt werden.

Die (002)-Signalintensität bei Eintreten der Sättigung, die dem kohärent beugenden Kristallvolumen der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht proportional ist, ist abhängig von der Substrattemperatur und der Abscheiderate. Je höher die Substrattemperatur und je höher der Sputterdruck, d.h. je geringer die Abscheiderate, desto größer ist die (002)-Sättigungsfläche. Dies gilt für gesputterte  $\text{MoS}_x$ - wie für  $\text{WS}_x$ -Schichten und belegt zusammen mit den REM- und TEM-Aufnahmen, daß die beiden Materialien beim reaktiven Sputtern nach dem gleichen Mechanismus kristallisieren und den Texturumschlag erfahren. Dieses gleichartige Wachstumsverhalten liegt in der gleichen Kristallstruktur und nahezu identischen Gitterparametern begründet. Die Verbesserung der Kristallinität und die Verringerung von Stapelfehlern durch erhöhte Substrattemperaturen wurde bereits von Regula et al.<sup>[98]</sup> für gesputterte  $\text{WS}_x$ -Schichten festgestellt, was unsere Ergebnisse bestätigt.

An gesputterten TiN- und  $\text{LaNiO}_3$ -Schichten wurde ein Modell des Texturumschlags beschrieben<sup>[147,148,150]</sup>, das die Minimierung der Gesamtenergie als Triebkraft des Texturumschlags in zwei Teilaspekten betrachtet, die jeweils vor bzw. nach dem Umschlag der Textur dominieren. Die Oberflächenenergie wird bei diesen Schichtmaterialien zu Beginn der Abscheidung den größeren Beitrag zur Gesamtenergie liefern und bestimmt deshalb anfangs die Textur. Mit zunehmender Schichtdicke werden Mikrospannungen in den Körnern zunehmen und führen schließlich bei TiN- und  $\text{LaNiO}_3$ -Schichten zur Veränderung der Vorzugsorientierung in Richtung entspannterer Kristallite und so zu einem entsprechenden Texturumschlag.

Für die hier untersuchten Schichtgitterschichten belegt die Abhängigkeit der Textur und der Dicke der Basisschicht von Substrattemperatur und Abscheiderate mit den REM- und TEM-Aufnahmen, daß die Defektdichte für das Auftreten des Texturumschlags verantwortlich ist. Bei hohen Temperaturen und hohen Sputterdrücken ist die Anzahl der gebildeten Versetzungen und anderer Defekte wegen der hohen Oberflächenbeweglichkeit der Adatome bzw. geringer Energie der gesputterten Atome gering. Der Texturumschlag erfolgt dann erst bei großen Schichtdicken und ist nicht mehr umkehrbar, da die Wachstumsgeschwindigkeiten von (001)- der des konkurrierenden (100)-Wachstums unterlegen ist. Das dieser Überlegung zugrundeliegende Modell des "Überlebens der Schnellsten"<sup>[126,128]</sup> kann auf Schichtgittermaterialien übertragen werden, wenn das Größenverhältnis z.B. von  $\text{WS}_2$ -Kristalliten in

c-Richtung und senkrecht dazu (1:60 bis 1:500<sup>[246,247]</sup>) als Näherung für das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten in diesen beiden Richtungen angenommen wird. Das Auftreten hoher Defektdichten kann auf die schwachen van-der-Waals-Kräfte zwischen den S-M-S-Stapeln zurückgeführt werden, die Erzeugung von Punktdefekten in gesputtertem  $WS_x$  wird allerdings auch auf das Teilchenbombardement aus dem Plasma begründet<sup>[98]</sup>.

Die Dehnung des Gitterparameters in c-Richtung zeigt während des Schichtwachstums einen charakteristischen Verlauf, der insbesondere bei Abscheidungen mit geringer Abscheiderate ein ausgeprägtes Maximum bei geringen Schichtdicken aufweist und anschließend auf einen etwas geringeren Wert relaxiert. Dieses Verhalten ist bei  $MoS_x$ - und bei  $WS_x$ -Abscheidungen vergleichbar. Anhand von Durchbiegungsmessungen von Schichten auf abgedünnten Siliziumsubstraten konnte gezeigt werden, daß die c-Gitterdehnungen von bis zu 4,5% zu Ende der Abscheidungen (bei Schichtdicken zwischen 30 und 3000 nm) **nicht** durch mechanische Schichtspannungen hervorgerufen werden. Die Erklärung der Dehnung durch Defektbildung beim Schichtwachstum erscheint aus der Analyse der REM- und TEM-Bilder plausibel. Die gleichzeitig mit der Gitterdehnung auftretende Stöchiometrie von  $MS_x$  mit  $x < 2$  weist weiterhin darauf hin, daß sich überschüssige Metallatome zwischen die van-der-Waals-Ebenen einlagern. Diese Selbstinterkalation ist für andere Schichtgittermaterialien ein gut untersuchtes Phänomen, weil die reversible Interkalation von Fremdatomen (insbesondere Li) in Schichtgitter technologisch für die Speicherung von Energie in Batterien interessant ist. Die geringe Bildungsenthalpie von Schwefelleerstellen gegenüber der von Metalleerstellen in  $MoS_2$  und  $WS_2$ <sup>[260]</sup> ist eine mögliche Ursache für die Schichtstöchiometrie  $MS_x$  mit  $x < 2$ . Beim Beschuß der (001)-Flächen eines  $MoS_2$ -Einkristalls mit hochenergetischen (1 keV)  $Ne^+$ -Ionen wurde deshalb auch die Bildung von Schwefelleerstellen an der Oberfläche beobachtet<sup>[261]</sup>.

Die Endwerte der c-Gitterdehnung für die  $MoS_x$ - und  $WS_x$ -Abscheidungen zeigen für die beiden Materialien eine unterschiedliche Abhängigkeit von der normierten Abscheiderate (Atomflächenzahlrate). Mit steigender Abscheiderate stieg die c-Gitterdehnung erst steil an, um bei höheren Raten konstant zu bleiben. Für  $MoS_x$ -Schichten stieg die Gitterdehnung nicht über etwa 2,5% lag. Die Gitterdehnung in Richtung der c-Achse von  $WS_x$ -Schichten fiel dagegen mit wachsender Abscheiderate von 4,5% auf etwa 1% und verbleibt dann auf diesem Sättigungswert. Für  $MoS_x$ -Abscheidungen konnte gezeigt werden, daß diese Abhängigkeiten tatsächlich von der Abscheiderate und nicht von der Energie der gesputterten Atome abhängt. Dieser Nachweis gelang durch den Vergleich der c-Gitterdehnung aus vier Variationen der Abscheiderate. Es wurden jeweils der Sputterdruck und die Sputterleistung im DC- und im HF-Entladungsmodus variiert. Die Abhängigkeit der Gitterdehnung von der Abscheiderate

verhielt sich in allen vier Variationen gleich. Weil sich nur beim Verändern des Sputterdrucks, nicht aber bei der Variation der Sputterleistung, die Energieverteilung der gesputterten Atome, die auf die Schicht treffen, ändert, ist dies ein Beleg für die Ratenabhängigkeit der c-Gitterdehnung in  $\text{MoS}_x$ -Schichten. Der Befund für die  $\text{WS}_x$ -Gitterdehnung bedarf dabei allerdings der Bestätigung durch weitere Experimente, z.B. im HF-Anregungsmodus.

Eine Verringerung der Abscheiderate hatte auch die Erhöhung der Korngröße von Kristalliten in c-Richtung zur Folge. Die Körner wachsen bei einem Sputterdruck von 0,09 mbar bis zu einer Größe von 50 - 60 nm ( $\text{MoS}_x$ ) bzw. 14 nm ( $\text{WS}_x$ ). Diese kleinen Kristallite sind wahrscheinlich der Grund für die geringe elektrische Leitfähigkeit der Schichten. Die Variationsbreite des c-Gitterparameters  $\Delta c/c$  von 0,8% ( $\text{MoS}_x$ ) bzw. 1,9% ( $\text{WS}_x$ ) verändert sich bei diesem Sputterdruck dagegen während der gesamten Abscheidezeit nicht. Werden die sehr breiten (0 0 2l)-Reflexe in Analogie zum Schichtgittermaterial Graphit dem gleichzeitigen Auftreten zweier Phasen, einer hexagonalen 2H- $\text{MS}_2$ -Phase und einer durch Stapelfehler ausgezeichneten turbostratischen  $\text{MS}_2$ -Phase erklärt<sup>[29]</sup>, so muß für  $\text{WS}_x$  ein deutlich verstärktes turbostratisches Wachstum angenommen werden.

Beim Sputtern von  $\text{MoS}_x$  ist mit steigendem Betrag der Substratvorspannung eine deutliche Reduzierung der (002)-Sättigungsintensität, d.h. des Beugungsvolumens dieser Kristallitorientierung feststellbar. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß die Defektbildung die maximale Dicke der (001)-orientierten Basisschicht reduziert. Hohe Substratvorspannungen bewirken eine starke Beschleunigung von Argonionen auf das Substrat, so daß sie mit erhöhter Energie auf die Schicht treffen und dort Defekte erzeugen können. An  $\text{WS}_x$ -Schichten konnte diese Beobachtung bei Substratvorspannungen zwischen 0 und -100 V nicht gemacht werden.

Filigrane dendritische Strukturen, die nach dem Modell von Moser et al.<sup>[132]</sup> durch eine zufällige Übereinstimmung der Abstände M-M und S-S im Kristallgitter von  $\text{MS}_2$  entstehen, konnten bei Schichten beobachtet werden, die mit hohen Abscheideraten hergestellt wurden. Diese sehr porösen Schichten weisen ein ausgesprochenes Licht-einfangvermögen auf, wie Reflexionsmessungen im sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich erbracht haben. Die dabei auftretende Vorzugsorientierung der  $\text{MS}_x$ -Kristallite in (100)-Richtung, bietet zwar nicht den für optoelektronische Anwendungen wichtigen Vorteil gesättigter van-der-Waals-Oberflächen. Wenn allerdings eine ausreichende Ladungsträgerkonzentrationen und -lebensdauern in solchen Schichten gewährleistet werden könnten, kann die poröse Struktur mit ihrer großen Oberfläche von Vorteil sein. Die hohe elektrische Leitfähigkeit parallel zu den van-der-Waals-Ebenen könnte genutzt werden, um die notwendige Schichtdicke für Solarzellen zu

reduzieren. Eine zusätzliche Oberflächenstrukturierung zur Erhöhung der Lichtsammlung durch Mehrfachreflexion wie sie für Hochleistungssolarzellen aus einkristallinem Silizium entwickelt wurde, wäre nicht mehr notwendig. Mikrokristallines  $MS_x$  würde als Sensibilisator mit einem Matrixmaterial wie z.B.  $TiO_2$  in Kontakt gebracht. In einer sogenannten Kompositsolarzelle würden bei Photoanregung Elektronen aus dem Sensibilisator in die Matrix injizieren, wie am elektrochemischen System  $TiO_2/WSe_2/(I_3^-/I)$  gezeigt werden konnte<sup>[262]</sup>. Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß eine solche anwendungsbezogene Betrachtung der  $c_{||}$ -Textur von Schichtgitterschichten komplizierte technologische Probleme aufwirft. Die Poren in derartigen Schichten müßten unter Beibehaltung guter Halbleitereigenschaften dem Matrixmaterial ausgefüllt werden. Die dauerhafte chemische Absättigung der (100)-Kristallitflächen ist in diesem Zusammenhang ein anderes zu lösendes Problem, da Schichtgitter bevorzugt an ungesättigten Bindungen dieser Flächen lichtinduziert korrodieren können<sup>[259]</sup>. Die  $c_{||}$ -Orientierung von Schichtgitterkristalliten ist darüber hinaus auch vorteilhaft für technologisch interessante Interkalationsanwendungen<sup>[151]</sup>.

Unterschiedliche Arten von Stufenversetzung und eine symmetrische Kippgrenze zwischen zwei  $WS_x$ -Kristalliten konnten an TEM-Aufnahmen identifiziert werden. Einige aus der perfekten  $c_{\perp}$ -Orientierung gebogenen Kristallite konnten als Ausgangspunkt für die Bildung von  $c_{||}$ -ausgerichteten Kristalliten ausfindig gemacht werden. Für die  $MoS_x$ - und  $WS_x$ -Schichten konnten Versetzungsdichten von bis zu  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden.

Auf metallischen Mo- bzw. Pt-Schichten abgeschiedenes  $MoS_x$  kristallisierte mit deutlich größerer Anzahl an aufrecht stehenden Kristalliten, was auf eine erhöhte Nukleation von  $c_{||}$ -Kristalliten [(100)-Textur] hinweist, wie die entsprechenden XRD-Messungen zeigen. Die in situ-EDXRD-Experimenten während  $WS_x$ -Abscheidungen deuten darauf hin, daß das Beugungsvolumen der (001)-orientierten Kristallite bei Verwendung oxidierter Si-Substraten größer ist als auf nicht oxidierten. Für  $MoS_x$ -Abscheidungen scheint bei einer Substrattemperatur von  $450^\circ\text{C}$  die Wahl des Substrates keine signifikanten Auswirkungen auf die röntgenographische Struktur der Schichten zu haben. Die Rolle der Metallunterlage bzw. der Art des Substrates auf die Textur ist allerdings nicht endgültig geklärt, so daß hierzu weitere Experimente notwendig sind.

Ausblickend ist festzustellen, daß mit dieser Arbeit das Wachstumsverhalten der Schichtgittermaterialien  $MoS_x$  und  $WS_x$  erstmals mit in situ-Röntgenbeugungsmethoden untersucht werden konnte. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Texturumschlag beim reaktiven Sputtern dieser Materialien durch eine hohe Defektdichte in der  $c_{\perp}$ -orientierten Basisschicht (deren c-Achse senkrecht zur Substratoberfläche steht)

beschleunigt wird und danach nicht mehr umkehrbar ist. Diese Untersuchungen haben Wege aufgezeigt, mittel des Magnetronsputters MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten mit einer Vorzugsrichtung abzuschneiden, in der die van-der-Waals-Ebenen parallel zum Substrat ausgerichtet sind. Derartig orientierte Schichten haben gute Eigenschaften als Absorberschichten in Dünnschicht-Solarzellen. Aus dieser Deutung erwachsen neue Fragestellungen: Kann der Wachstumsprozeß beeinflusst werden, wenn die Prozeßparameter der Sputterabscheidung während der Abscheidung variiert werden? Welchen Einfluß hat dabei die Art des Substrates (z.B. einkristalline Substrate oder Metallbleche aus Molybdän oder Wolfram), welchem Mechanismus folgt das Kristallitwachstum, wenn Surfactants benutzt werden? Können Substrattemperaturen über 700°C und/oder Abscheideraten  $\ll 1 \text{ nm min}^{-1}$  noch deutliche Vergrößerungen der  $c_{\perp}$ -ausgerichteten Basisschichtdicke oder geringere Versetzungsdichten hervorbringen?

Damit sei angedeutet: Die in situ-EDXRD-Methode und der bewährte Experimentaufbau an der Hamburger Synchrotronstrahlungsquelle HASYLAB bieten ausreichend Anlaß zu weiteren Expeditionen in die Hansestadt. Es bleiben zum Verständnis des Texturumschlags von reaktiv gesputterten MoS<sub>x</sub>- und WS<sub>x</sub>-Schichten einige wichtige Fragen offen. Insbesondere die Anwendung dieser Materialien als Solarzellenabsorber bedarf der Lösung komplexer Probleme, die die Abhängigkeiten zwischen Abscheideparametern, Struktur und elektronischen Eigenschaften der Schichten betreffen.

