

## ZUSAMMENFASSUNG

Das texturierte Schichtwachstum von  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten beim reaktiven Magnetronspütern in einer  $\text{Ar-H}_2\text{S}$ -Atmosphäre von einem Mo- bzw. W-Target wurde erstmals in situ durch energiedispersive Röntgenbeugung (EDXRD) mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Die Materialien  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WS}_2$  sind von Interesse als Absorber in Dünnschichtsolarzellen. Sie gehören zu den Schichtgitterhalbleitern und kristallisieren in einer charakteristischen Folge von Atomlagenstapeln S-M-S (mit  $M = \text{Mo, W}$ ) und in der hexagonalen Struktur. Die Stapel sind untereinander nur schwach durch van-der-Waals-Kräfte gebunden, während die Bindungen in den Stapeln kovalenter Natur sind. Dies ist die Ursache für die stark anisotropen elektrischen Eigenschaften dieser quasi-zweidimensionalen Verbindungen. Reaktives Magnetronspütern ist eine etablierte Methode zur Abscheidung dünner Schichten und bietet wegen des Beschusses der Schicht durch Ionen aus dem Plasma den Vorteil, daß potentiell geringere Substrattemperaturen als bei anderen Schichtabscheidungsverfahren verwendet werden können. Die Analyse der Schichtstöchiometrie mittels elastischer Rückstreuanalyse (ERDA) und Rutherford Rückstreuung (RBS) ergab in Abhängigkeit vom  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil im Sputtergas Schwefel-Metall-Verhältnisse  $x \leq 2,3$ . Stöchiometrisches  $\text{MS}_2$  entsteht allerdings nur bei Substrattemperaturen unter  $200^\circ\text{C}$ , bei denen die Schichten nahezu röntgenamorph sind. Gut kristallisierte Schichten konnten bei Substrattemperaturen von  $450^\circ\text{C}$  und darüber präpariert werden; das S/M-Verhältnis betrug dann etwa  $x = 1,7 - 1,8$ .

Aus den in situ-EDXRD-Spektren mit einer Zeitauflösung von 20 - 30 s konnten in Abhängigkeit von den Abscheideparametern  $\text{H}_2\text{S}$ -Partialdruck, Sputterleistung, Sputterdruck (0,005 bis 0,09 mbar), Substrattemperatur ( $190$  bis  $620^\circ\text{C}$ ) **und** der Schichtdicke strukturelle Eigenschaften der entstehenden Schichten bestimmt werden. Geringe Abscheideraten führten zur Bildung einer starken (001)-Textur, bei der die van-der-Waals-Ebenen parallel zum Substrat angeordnet sind, was als Voraussetzung für eine hohe Photoaktivität der  $\text{MS}_x$ -Schichten gilt. Bei hohen Raten schlägt die anfängliche (001)-Vorzugsorientierung der Kristallite in eine (100)-Textur um, d.h. die van-der-Waals-Ebenen sind dann senkrecht zur Substratoberfläche orientiert. Aus der energetischen Lage und der Intensität des (002)-Reflexes wurden die Verläufe der Dehnung  $\epsilon$  der c-Achse relativ zur Gitterkonstante des Pulvermaterials sowie das relative Volumen der kohärent beugenden Kristallite, die mit ihrer c-Achse senkrecht zum Substrat angeordnet sind, während des Sputterns bestimmt. Aus REM- und TEM-Aufnahmen ist erkennbar, daß die (001)-orientierte Basisschicht nur wenige zehn bis maximal etwa 100 nm dick ist. Röntgenreflektometrische Messungen ergaben eine Dichte der Basisschicht, die nahe der Röntgendichte von  $\text{MS}_2$ -Einkristallen liegt. Aus ERD-Messungen konnten mit steigender Abscheiderate jedoch fallende, bis max. 70%

geringere Dichtewerte bestimmt werden, die ein weiterer Beleg für die extrem poröse Struktur der Schichten sind.

Eine Deutung des Texturumschlags aufgrund des Modells konkurrierender Beiträge der Oberflächenenergie und der mikroskopischen Verspannungsenergie zur Gesamtenergie der Kristallite wird vorgeschlagen. Die Unumkehrbarkeit des Umschlags der Textur kann aufgrund konkurrierender Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallite senkrecht und parallel zur c-Kristallitachse erklärt werden.

Die Gitterdehnung  $\epsilon$  der c-Achse der Elementarzelle von  $\text{MoS}_2$  bzw.  $\text{WS}_2$  zeigt mit zunehmender Schichtdicke einen charakteristischen Verlauf, der nachweislich nicht durch das Auftreten von mechanischen Schichtspannungen entsteht. Die Dehnung steigt zu Beginn der Abscheidung bis zu einem Maximalwert steil an und relaxiert anschließend zu einem nur wenig kleineren Sättigungswert. Der Maximalwert von  $\epsilon$  beträgt bis zu 4% und ist abhängig von der Abscheiderate. Für  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten konnten entgegengesetzte Abhängigkeiten der Sättigungswerte der c-Gitterdehnung von der Abscheiderate festgestellt werden. Während bei hohen Abscheideraten die Sättigungswerte der c-Gitterdehnung ca. 1% ( $\text{WS}_x$ ) bzw. 2,5% ( $\text{MoS}_x$ ) betragen, steigt er für  $\text{WS}_x$  bei Verringerung der Abscheiderate an, fällt aber bei  $\text{MoS}_x$ -Beschichtungen, die bei geringerer Rate durchgeführt wurden. Es wird angenommen, daß Kristallbaufehler wie Stapelfehler und Stufenversetzungen, Selbstinterkalation oder analog zum Graphit turbostratisches Wachstum, d.h. in Abweichung von einer perfekten regelmäßigen Stapelung in den Polytypen 2H oder 3R die zufällige Anordnung der in Schichtgittermaterialien untereinander schwach gebundenen Atomlagenstapel S-M-S, für die Gitterdehnung in Richtung der c-Achse verantwortlich ist. In Verbindung mit dem Metallüberschuß vieler Schichten im Vergleich zur  $\text{MS}_2$ -Stöchiometrie ist die Dehnung der kristallographischen Elementarzelle auch durch die Interkalation von zusätzlichen Metallatomen in die van-der-Waals-Ebenen erklärbar.

Die Auswertung der Halbwertsbreiten der (0 0 2l)-Reflexe ( $l = 1, 2, 3$ ) ergab Korngrößen von maximal 60 nm ( $\text{MoS}_x$ ) bzw. 14 nm ( $\text{WS}_x$ ). Das Kornwachstum erreichte mit fortschreitender Schichtdicke eine Plateau. Die sehr kleinen Kristallite können durch eine hohe Defektdichte erklärt werden. Hohen elektrische Widerstände von bis zu einigen Hundert  $\Omega\text{cm}$  konnten an den intrinsischen Schichten gemessen werden. Seebeckmessungen ergaben, daß sowohl die  $\text{MoS}_x$ - als auch die  $\text{WS}_x$ -Schichten geringe p-Leitfähigkeiten aufweisen. An hochaufgelösten TEM-Aufnahmen konnten Versetzungsdichten bis zu  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  abgeschätzt werden.

Zur Verringerung der Defektdichten und daraus resultierend zur Vergrößerung der Kristallite in den  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten wird vorgeschlagen, daß höhere Substrattemperaturen oder ein zusätzlicher Temperprozeß angewendet werden, damit  $\text{MoS}_x$ - und  $\text{WS}_x$ -Schichten mit hoher Photoaktivität erzielt werden können, die für Dünnschichtsolarzellen benötigt werden.