

# 9 Schichtgitterhalbleiterproben (WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>)

## 9.1 Einleitung

In dieser Arbeit wurden Messungen an Einkristallen, Dünnschichten und polykristallinen Proben von MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> und WSe<sub>2</sub> durchgeführt. Außerdem wurden auch Versuche mit Proben aus der kristallinen Mischverbindung Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub> durchgeführt, die hier aber abgesehen von den Hall- und Leitfähigkeitsmessungen zur Charakterisierung, nicht beschrieben werden. Diese Chalkogenide des Molybdäns und Wolframs kristallisieren in einer Schichtgitterstruktur. Wenn nicht ausdrücklich auf anderes hingewiesen wird, sind mit der Bezeichnung Schichtgitterhalbleiter die oben genannten Verbindungen gemeint.

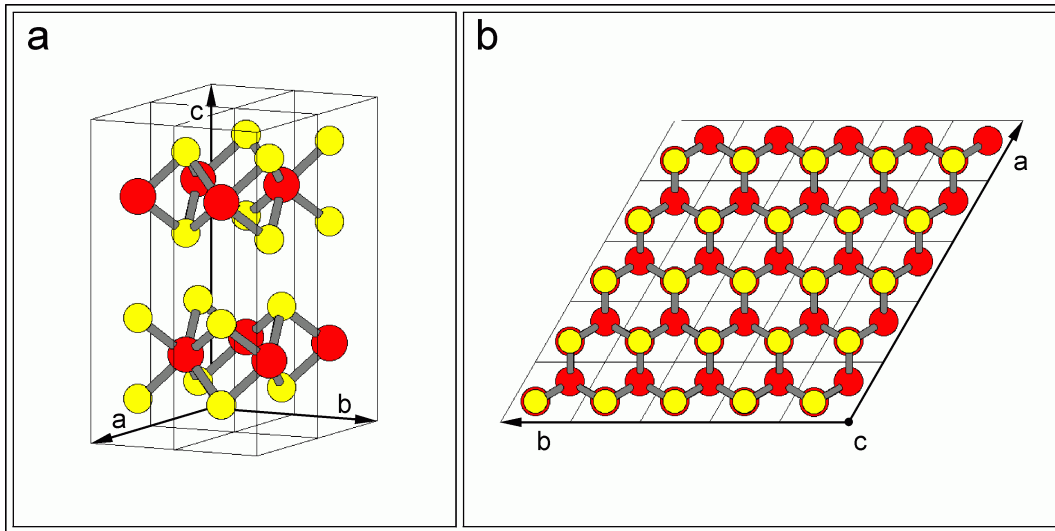
Später wurden Proben hergestellt und mit dem SMSC charakterisiert, an denen eine kombinatorische Untersuchung [66–69] verschiedener passivierender Substanzen geplant waren.

## 9.2 Struktur und Eigenschaften

Eine umfassende Darstellung der Strukturen und Eigenschaften der Übergangsmetallchalkogenide, darunter auch der Schichtgitterhalbleiter, wurde von Wilson und Yoffe [70] zusammengestellt.

Molybdän(IV)sulfid und -selenid, sowie Wolfram(IV)sulfid und -selenid kristallisieren in einer Schichtgitterstruktur, in der jede Schicht jeweils aus nacheinander folgenden Lagen von Chalkogenatomen, einer folgenden Lage Metallatomen und einer weiteren Lage Chalkogenatome gebildet wird. Darin werden die Metallatome trigonal prismatisch von jeweils sechs Chalkogenatomen koordiniert.

Dies ist in Abb.9.1 a, einem aus vier Elementarzellen gebildeten Ausschnitt zweier übereinander liegender Schichten der 2H<sub>b</sub>-Stapelvariante des MoS<sub>2</sub>, besonders gut zu erkennen. In der Abbildung sind die Schwefelatome gelb, die Molybdänatome rot eingezeichnet. Als Durchmesser wurden in dieser und der folgenden Abbildung die kovalenten Atomdurchmesser verwendet. Wegen des partiell ionischen Charakters der Verbindungen sollten die Schwefelatome etwas größer, die Metallatome etwas kleiner gezeichnet sein.



**Abb. 9.1:** Struktur der Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)sulfide und -selenide am Beispiel des  $MoS_2$  ( $2H_b$ -Stapelvariante, Schwefel: gelb, Molybdän: rot):  
 a) Die trigonal prismatische Koordination der Metallatome und die Ausdehnung der Elementarzelle über zwei Schichten ist in vier Elementarzellen gezeigt.  
 b) Sicht in  $[001]$ -Richtung auf die Oberseite eines Ausschnitts von  $5 \times 5$  Elementarzellen.

Die kantenverknüpften Prismen bilden ebene Schichten mit hexagonaler Symmetrie, die in Abb.9.1 b in einer Aufsicht auf die (001)-Ebenen gezeigt sind. Der gezeigte Ausschnitt besteht aus  $5 \times 5 \times 1$  Elementarzellen der  $2 - H_b$ -Form.

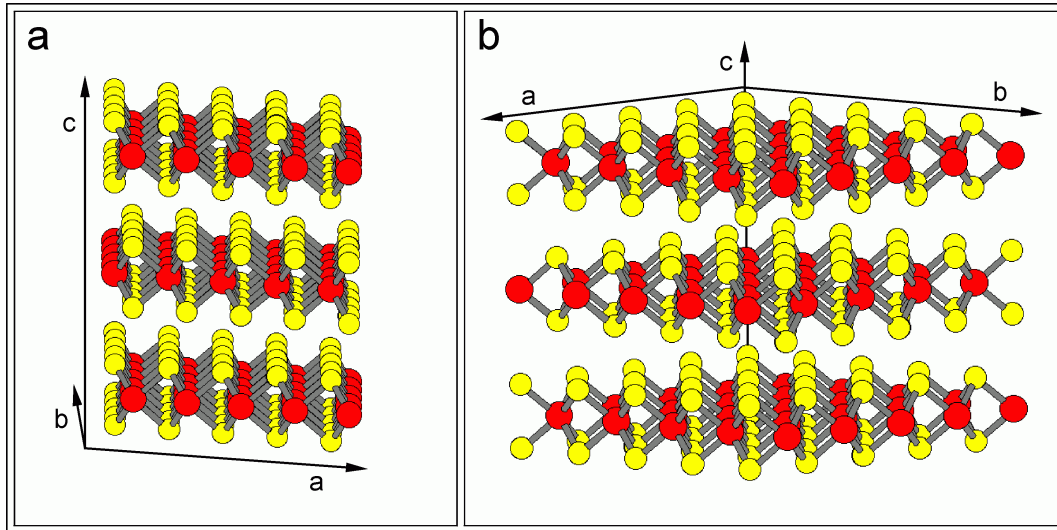
Die Schichten sind untereinander nur durch schwache van der Waalsche Wechselwirkung verbunden, während die Bindungen untereinander überwiegend kovalenten und nur leicht ionischen Charakter besitzen. Der partielle Ionenbindungsanteil (PIC) kann aus den Elektronegativitäten ( $\chi_{Mo} = 1,8$ ,  $\chi_W = 1,7$ ,  $\chi_S = 2,58$ ,  $\chi_{Se} = 2,55$  [71]) nach Hannay und Smyth [72, 73] mit folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$PIC \cong 0,16 |\chi_B - \chi_A| + 0,035(\chi_B - \chi_A)^2 \quad . \quad (9.1)$$

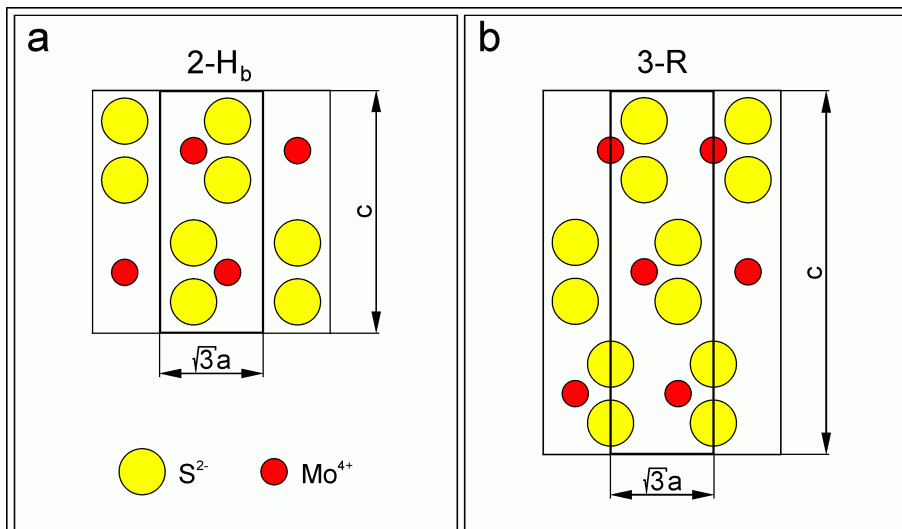
Er beträgt bei den Sulfiden und Seleniden des Molybdäns und Wolframs nur rund 15 %.

Der schichtförmige Aufbau ist in der folgenden Abb.9.2 a in einer Ansicht von vorne auf die senkrecht stehenden (010) Ebenen und Abb.9.2 b in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung, dargestellt. In Richtung der  $c$ -Achse liegen hier drei Schichten, was bei der  $2H_b$ -Stapelform 1,5 Elementarzellen entspricht.

Ähnlich den kubisch und hexagonal dichten Kugelpackungen gibt es für die Schichten unterschiedliche Anordnungsmöglichkeiten übereinander. Bei den Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)sulfiden und -seleniden werden im idealen Fall zwei Formen, die hexagonale  $2H_b$  und die trigonale  $3R$  Stapelvariante beobachtet, die in Abb.9.3 für  $MoS_2$  in einer Sicht auf die (110)-Ebene dargestellt sind. Bei der  $2H$ -Form umfaßt die



**Abb. 9.2:** Struktur der Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)sulfide und -selenide am Beispiel des  $\text{MoS}_2$  ( $2H_b$ -Stapelvariante, Schwefel: gelb, Molybdän: rot):  
 a) drei Schichten, Blick ungefähr in  $[010]$ -Richtung;  
 b) drei Schichten, leicht gegen in  $[110]$ -Richtung geneigter Blick, links:  $(100)$ -Fläche, rechts:  $(010)$ -Fläche, oben:  $(001)$ -Fläche



**Abb. 9.3:** Bei Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)chalcogeniden vorkommende Schichtfolgen am Beispiel  $\text{MoS}_2$  [74, 75]:  
 a) hexagonale  $2H_b$ -Form; b) rhomboedrische (trigonale)  $3R$ -Form

Elementarzelle zwei und in der 3R-Form drei Schichten. Die 2H-Schichtenfolge wird in  $2H_a$  mit untereinander angeordneten Metallatomen und  $2H_b$  unterteilt, wobei hier entlang der  $c$ -Achse auf ein Metallatom jeweils zwei Schwefelatome folgen. Bei den Mo- und W-Chalkogeniden wurde nur die  $2H_b$ -Form aufgefunden [76].

In Abb.9.3 wurden für die Darstellung Ionenradien nach Pauling verwendet [77], deren Größenverhältnisse aber nach Messungen der Ladungsdichteverteilung in Kristallen mittlerweile angezweifelt werden [20]. Die realen Größenverhältnisse von Metall- und Sulfidionen in Schichtgitterkristallen sollte zwischen denen der kovalenten Radien und der Ionenradien nach Pauling liegen.

Durch die unterschiedliche Stapelabfolge bilden beide Formen Kristalle unterschiedlicher Kristallsysteme: Die 2-H Form kristallisiert im hexagonalen System in der dihexagonal-dipyramidalen Klasse ( $D_{6h}$ ) und die 3-R Stapelform im trigonalen System in der ditrigonal-pyramidalen Klasse ( $C_{3v}$ ).

Die Abmessungen der Elementarzellen und ihre zugehörigen Punktgruppen sind in Tab.9.1 zusammengefaßt.

Stapelvariante	a/ Å	c / Å	Raumgruppe	Lit.
$2H_b - MoS_2$	3,16	12,29	$D_{6h}^4$	[78]
$3R - MoS_2$	3,17	18,38	$C_{3v}^5$	[78]
$2H_b - MoSe_2$	3,288	12,92	$D_{6h}^4$	[79]
$3R - MoSe_2$	3,299	19,392	$C_{3v}^5$	[79]
$3R - WS_2$	3,162	18,50	$C_{3v}^5$	[78]
$2H_b - WSe_2$	3,282	12,937	$D_{6h}^4$	[78]

**Tab. 9.1:** Abmessungen der Elementarzelle und Symbol der Raumgruppe nach Schoenflies für die jeweilige im hexagonalen System kristallisierende 2H-Stapelvariante und die im trigonalen (rhomboedrischen) System kristallisierende 3R-Variante der Mo- und W-Chalkogenide. Die  $2H_b$ -Formen von  $WS_2$  und  $WSe_2$  wurden bislang nicht beschrieben.

Die aus allen Stapelvarianten bestimmte mittlere Elementarzellenhöhe beträgt 12.54 Å. Wie zu erkennen ist, fallen die maximalen Unterschiede der Abmessungen in  $a$ -Richtung mit unter 4% und die Unterschiede der Höhe mit unter 5% gering aus. Werden die Sulfide und Selenide getrennt betrachtet, liegen die Unterschiede sogar unter 0,5%.

Die Ursache dürfte neben der chemischen Ähnlichkeit von Mo und W mit gleicher Valenzelektronenkonfiguration vor allem in den fast identischen Atom- bzw. Ionenradien der beiden Metalle liegen, was auf die Abnahme der Atomdurchmesser besonders im Bereich der Lanthaniden zurückgeführt werden kann. Als Folge davon können Mischkristalle der Molybdän- und Wolframchalkogenide oft als feste Lösungen beschrieben werden [80, 81]. In  $MoS_xSe_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) beispielsweise steigt die optische Bandlücke linear mit wachsendem Schwefelgehalt an [82]. Dagegen verläuft

die Änderung des spezifischen Widerstandes bei  $\text{MoS}_x\text{Se}_{2-x}$  zwar kontinuierlich, aber nicht linear mit kontinuierlicher Änderung der Zusammensetzung [83].

Auch in  $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{Se}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) werden kontinuierliche Änderungen der Thermospannung und der spezifischen Leitfähigkeit mit der Änderung der Zusammensetzung festgestellt [84].

Die starken Bindungsunterschiede zwischen der überwiegend kovalenten Bindung innerhalb der Schichten parallel zu den van der Waals Ebenen und der schwachen van der Waalschen Bindungen der Schichten untereinander haben eine Vielzahl unterschiedlicher Eigenschaften in Schichtrichtung und senkrecht dazu zur Folge.

So sind die Kristalle zwischen den Schichten leicht spaltbar und bilden häufig flache, relativ dehnbare Kristalle, in denen die Schichten parallel zu den großen Flächen der Kristalle liegen.

Auch Interkalationen zwischen den Schichten werden beobachtet. Beispielsweise wird bei Zusatz von n-Butyllithium zu  $\text{MoS}_2$  im Verlauf einer radikalischen Reaktion unter Oktanfreisetzung Lithium eingelagert [85, 86]. Bei Zusatz von Wasser kann dies zum Auftrennen der Schichten genutzt werden.

Während des Kristallwachstums von  $\text{MoSe}_2$  ohne Transportmittel in Gegenwart von Indium wird dieses eingelagert, es entstehen n-leitende Kristalle [87]. Die direkte Bandlücke nimmt bei  $\text{MoSe}_2$  mit steigenden Indiumgehalt proportional von 1,60 eV auf 1,39 eV ( $\text{InMoSe}_2$ ) ab [87], und bei  $\text{WSe}_2$  von 1,43 eV bis auf 1,33 eV ( $\text{In}_{0,5}\text{MoSe}_2$ ) [88].

Bei Kristallzüchtungen unter Einsatz von Halogenen als Transportmittel können diese häufig interkalieren [89]. Auch in dieser Arbeit wurde der spätere nicht unerhebliche Austritt von Iod aus einer solchen Probe beobachtet.

Bei n- $\text{WSe}_2$  wurde in stark saurer Lösung bei kathodischer Polarisierung die bis zu einem gewissen Grad reversible Einlagerung von Wasserstoff und in verdünnten Säuren die Einlagerung von Oxoniumionen beobachtet, die bei anodischer Polarisierung und Belichtung unter Wasserstoffentwicklung wieder austraten. Bei p- $\text{WSe}_2$  wurde dagegen nur Wasserstoffentwicklung, aber keine Einlagerung beobachtet. [90, 91]

Auch die optische Absorption zeigt eine starke Anisotropie zwischen Lichteinfall senkrecht oder parallel zu den Schichten, was aus deutlich unterschiedlichen Reflexionsspektren mit senkrecht und parallel zur c-Achse polarisiertem Licht geschlossen wurde [92].

Wie bei Graphit tritt bei Schichtgitterhalbleitern eine starke Anisotropie der Leitfähigkeit in den gut leitenden Schichten und zwischen den einzelnen Schichten auf. Es wurden Leitfähigkeitsverhältnisse (parallel/senkrecht) von  $\approx 200$  [74] bei  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  und  $\text{WSe}_2$  beschrieben, aber auch wesentlich höhere Werte von  $\approx 50000$  bei  $\text{MoSe}_2$  [83] und  $\approx 5000$  bei  $\text{WSe}_2$  [83].

Die starke Anisotropie der Leitfähigkeit, damit auch der Ladungsträgermobilität, hat zur Folge, daß die innerhalb der Schichten besonders mobilen Ladungsträger im elektrischen Feld zwischen den Schichten in kleinen Sprüngen wechseln, wobei sie diffusionsgetrieben innerhalb der Schichten ihre Position wechseln [93]. In der Nähe von Rekombinationszentren, Stufen, Kratzern, Korngrenzen etc., können die Ladungs-

träger auf ihrem Weg durch die Schichten senkrecht dazu in Richtung der Rekombinationszentren abgelenkt werden [94].

Bei  $MoS_2$  [73, 95, 96] wie auch  $MoSe_2$  [96],  $WS_2$  [96] und  $WSe_2$  [96, 97] wird der energetisch obere Bereich des Valenzbandes von den  $4d_{z^2}$ -Orbitalen des Metalls gebildet, der bei  $MoS_2$ , nicht aber bei  $WSe_2$  [93], mit einem von den 3p-Orbitalen des Schwefels gebildeten Band im unteren Bereich überlappt. Die  $4d_{z^2}$ -Orbitale sind senkrecht zu den Schichten orientiert.

Das Leitungsband wird von den  $4d_{xy}$ - und  $4d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen des Metalls gebildet, die parallel zu den Schichten ausgerichtet sind [70, 95, 98].

Aufgrund der Breite des  $4d_{z^2}$ -Bandes von ca. 1 eV [98] und der Bandlücke von rund 1,8 eV ist bei Ladungsträgerübergängen eine Beteiligung des 3p-Bandes des Schwefels erst ab einer Energie von ca. 3 eV zu erwarten [95]. Bei Anregung im Bereich des sichtbaren Lichtes handelt es sich dagegen um einen d-d-Übergang ohne Beteiligung der p-Elektronen des Schwefels [99, 100].

Bei vielen anderen halbleitenden Metallsulfiden, z.B. CdS, bedeutet das Vorhandensein von Löchern im Valenzband die Bindungslösung zwischen Metall und Schwefel, so daß diese Materialien eine entsprechende Korrosionsanfälligkeit zeigen [100].

Bei den Schichtgitter-Chalcogeniden des Molybdäns und Wolframs entsprechen Löcher im Valenzband keinen fehlenden Bindungselektronen, sondern nichtbindenden inneren d-Elektronen, solange die Anregungsenergie die Energie der Bandlücke nicht zu sehr übersteigt. Diese Verbindungen zeigen an ihrer van der Waals-Oberfläche daher eine bemerkenswerte Stabilität gegenüber photoelektrochemischer Korrosion auch in oxidierenden Elektrolyten [93, 99]. Die höhere Stabilität zeigt sich auch im Vergleich mit analogen Schichtgitterhalbleitern der Gruppe IV (Zirkonium- und Hafniumchalcogenide), bei denen die Valenzbandoberkante durch die p-Orbitale der Chalcogenide gebildet werden [96].

Die unpolare van der Waals-Oberfläche ohne unabgesättigte Orbitale trägt zusätzlich zu der Korrosionsstabilität dieser Schichtgitteroberflächen bei [100].

Dagegen sind die senkrecht zur van der Waals-Ebene orientierten Schichten, die bei gespaltenen Kristallproben etwa an Stufen oder Kratzern vorkommen, wegen ihrer nicht abgesättigten Bindungen (dangling bonds) wesentlich reaktiver. In entsprechenden Elektrolyten adsorbieren etwa  $OH^-$  oder  $I^-$  stark an diesen Stufen, nicht aber an der vdW-Oberfläche [101].

Elektrochemische Messungen zeigten, daß Reaktionen mit Redoxelektrolyten im Dunkeln nur an diesen Flächen ablaufen und einen vermindernden Einfluß auf Photoreaktionen an der vdW-Oberfläche ausüben [102].

Für photoelektrochemische Messungen an Halbleitern sind die Bandlücke und die Lage der Valenzbandkante zentrale Größen. Bei den Molybdän- und Wolframchalcogeniden werden jeweils eine direkte und eine indirekte Bandlücke in der Nähe des optischen Bereichs beobachtet. Da die Angaben in der Literatur oft Abweichungen zeigen oder nicht genau unterscheiden, ob es sich um einen direkten oder indirekten Übergang handelt, wurde in Tab.9.2 eine Übersicht von Literaturwerten für verschiedenen Probenotypen aufgestellt.

Zusätzlich werden geringere Unterschiede der Bandlücke in der Größenordnung von 0,05 eV bei unterschiedlicher Stapelfolge der Molybdän und Wolframchalkogenide beobachtet. So ist die Bandlücke bei 3R-MoS<sub>2</sub> um rund 0,03 eV kleiner als bei 2H<sub>1</sub>-MoS<sub>2</sub> [103].

## 9.3 Literaturüberblick: Herstellung von Schichtgitterhalbleitern

### 9.3.1 Einkristalle

Eine Übersicht über die Herstellungsmöglichkeiten der Disulfide und Diselenide des Molybdäns und Wolframs wird in [105, 112, 113] gegeben, darüber hinaus auch für andere Schichtgitterhalbleiter in [114].

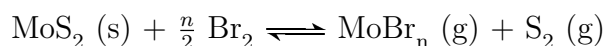
Die Sulfide und Selenide der Metalle der VI. Nebengruppe werden meist in Quarzampullen direkt aus den Elementen hergestellt, wobei feinkristalline, pulverförmige Produkte erhalten werden. Wegen der stark exothermen Reaktion werden keine Mischungen der Edukte eingesetzt. Statt dessen werden das Metall und der Schwefel bzw. das Selen auf getrennten Seiten der Ampulle vorgelegt. Die Reaktion läuft dann bei Temperaturen von 300°C - 700°C bei WS<sub>2</sub> [113], 540°C - 685°C bei MoS<sub>2</sub> [112] oder 550 - 700°C bei MoS<sub>2</sub> [105] über die Gasphase ab. Um Explosionen zu vermeiden, werden meist nur geringe Heizraten (ca. 40°C/h) über längere Zeiträume verwendet.

Einkristalle können bei konstanter Temperatur oder im Temperaturgradienten direkt (DVT: Direct Vapor Transport) aus den entsprechenden polykristallinen Chalkogeniden hergestellt werden oder durch chemische Transportreaktionen (CTR). Mitunter werden die Herstellung aus den Elementen und die Züchtung der Kristalle auch in einem Experiment durchgeführt.

Die direkt gezüchteten Kristalle sind reiner, kristallisieren aber schlechter, und es wird eine bedeutend längere Versuchsdauer als beim chemischen Transport benötigt.

Bei den Transportreaktionen [115] finden vor allem die Halogene Chlor, Brom und Iod und verschiedene Halogenide wie SeCl<sub>4</sub>, TeCl<sub>4</sub>, GeBr<sub>2</sub> oder MoBr<sub>2</sub> als Transportmittel Verwendung. Die Mo- und W-Halogenide werden dabei in der heißeren Zone gebildet und zur kälteren transportiert, wo auch die Chalkogenidkristalle wachsen. Ein Problem bei durch Gastransport hergestellten Kristallen ist die oft beobachtete Einlagerung des Transportmittels, was die physikalischen Eigenschaften der Kristalle beeinflussen kann. Ein wesentlicher Vorteil sind die in der Regel deutlich größeren und regelmäßiger gewachsenen Kristalle.

Der Transport mit Brom verläuft bei Molybdändisulfid über folgendes Reaktionsgleichgewicht [112]:



Beim Transport mit Iod sind dagegen Spuren von Wasser nötig, da hier das MoO<sub>2</sub>I<sub>2</sub> die transportwirksame Substanz darstellt [112]: