

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-MoS₂ um rund 0,03 eV kleiner als bei 2H₁-MoS₂ [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 WS₂ [113], 540°C - 685°C bei MoS₂ [112] oder 550 - 700°C bei MoS₂ [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 SeCl₄, TeCl₄, GeBr₂ oder MoBr₂ 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 MoO₂I₂ die transportwirksame Substanz darstellt [112]:

	E_{gap} / eV		E_V /eV	Probe	Messung	Lit.
	direkt	indir.				
MoS_2	1,74			EK	spekt. Photostrom optisch	[82]
	1,9					[78]
	1,75					[99, 104]
	1,78	1,29				[105]
	1,8	1,68; 1,3		nK	opt. Abs. Spekt.	[106]
		1,17		PKF	opt. Abs. Spekt.	[107]
	1,3				[96]	
	1,6		-6,25	EK		[25]
$MoSe_2$	1,38(5)	1,10(24)		EK	spekt. Photostrom	[108]
	1,40			EK		[82]
	1,40				optisch	[104]
	1,6					[78]
	1,42	1,1				[105]
		1,14		PKF	opt. Abs. Spekt.	[107]
	1,1				[96]	
	1,47	1,26	-5,78	PKF	spekt. Photostrom	[108]
WS_2	1,80(25)	1,31(26)		EK	opt. Abs. Spekt.	[108]
	2,0			PKF		[109]
	2,07				optisch	[78]
		1,35				[96]
	1,89	1,29	-6,04	PKF	spekt Photostrom	[108]
WSe_2	1,57(19)	1,40(23)		EK	spekt. Photostrom	[108]
	1,55			EK		[110]
	1,57					
		1,2				[96]
		1,37	-5,8	EK	Mott-Schottky Plot	[3]
	1,57	1,37	-5,74	PKF	spekt. Photostrom	[108]
	1,3	-5,51	EK		[25]	

Tab. 9.2: Literaturwerte für die experimentell bestimmte Bandlücke (E_{gap}) bei direktem und dem wichtigsten indirekten Übergang sowie die energetische Lage der Valenzbandoberkante (E_V) für die vier Schichtgitterhalbleiter MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 und WSe_2 . Die Messungen wurden an Einkristallen (EK), natürlichen Kristallen (nK) und polykristallinen Filmen (PKF) durchgeführt.



Die Art des eingesetzten Transportmittels und etwaiger zusätzlicher Elemente (Dotanden, z.B. As, Nb, Re) bestimmen nicht nur die Größe und Qualität der erhaltenen Kristalle, sondern auch ihren dominierenden Ladungsträgertyp und oft auch die Stapelfolge der Schichtgitterkristalle.

So werden MoS_2 , MoSe_2 und WSe_2 bei Transport mit Iod oder Chlor immer in der 2H_b -Stapelform abgeschieden [97], wie auch bei direktem Dampftransport ohne Transportmittel [79, 89].

Dagegen werden mit Brom 3R-MoS_2 [103], Mischungen von 2H_b - und 3R-MoSe_2 [89] und wieder $2\text{H}_b\text{-WSe}_2$ [79] erhalten.

Weitere Informationen über die Struktur der Kristalle und die mit oder ohne Bromtransport beobachteten Stapelfolgen sind in den genannten Literaturstellen [79, 89, 103, 105, 112] zu finden.

In Tab.9.3 wird ein kurzer Überblick über in der Literatur beschriebene Herstellungen p- und n-leitender Schichtgitterhalbleiter gegeben. Transportreaktionen mit Brom liefern in der Regel n-leitende Kristalle, die häufig schlechter, d.h. kleiner und brüchiger, sind. Transport mit Chlor, Iod, Tellur und Selenüberschuß bringt dagegen auch p-leitende Kristalle hervor.

9.3.2 Polykristalline Schichten

In einem PVD-Prozeß wurden in 360 h durch Sublimation und Rekristallisation von MoS_2 in einem Temperaturgradienten von 1050°C bis 1070°C bis 10 cm^2 große, dicke 2H-MoS_2 -Schichten erhalten, die auf der Ampullenwand aufwuchsen. Es handelt sich dabei um MoS_2 -Schichten vom Typ II, bei denen die Schichten parallel zur Substratoberfläche orientiert sind, während nur geringere Anteile senkrecht zum Substrat orientierter Kristallite (Typ I) erhalten wurde. Bei höheren Temperaturen wurden schwefelarme Schichten erhalten, darunter erfolgte die Bildung von Kristalliten des Typs I [121].

9.3.3 Dünnschichten

In der Literatur wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung dünner Filme von Schichtgitterhalbleitern beschrieben, die üblicherweise erst nach einer Temperung zu photoaktiven Materialien führen.

Amorphe MoS_2 -Dünnschichten konnten durch kathodische Abscheidung aus wässriger Natriumtetrathiomolybdatlösung an Nickel-bedampftem Quarzsubstrat hergestellt werden, nach Tempern in Argon wurden photoaktive (Bandlücke $1,78 \text{ eV}$), texturierte Schichten mit parallel zur Oberfläche ausgerichteten van der Waalsebenen erhalten [122]. Die Verwendung einer Cr/Ni-Schicht auf dem Substrat verbesserte die Haftung der MoS_2 -Schicht [123].

Produkt	Größe /mm ²	Edukte	Transportmittel /cm ⁻³	Durchführung	Lit.
p-MoS ₂		MoS ₂ + 0,5 - 3 % NbS ₂	3 mg Cl ₂	1200°C/1140°C, 100 h	[116]
		MoS ₂ + 0,01 at % As	I ₂ oder Cl ₂	1060°C/1000°C	[97]
n-MoS ₂		MoS ₂	5 mg Br ₂	1200°C/1140°C, 100 h	[116]
		MoS ₂	3 mg Cl ₂	1200°C/1140°C, 100 h	[116]
		Mo + 2 S	—	14 d	[89]
p-WS ₂		MoS ₂	I ₂ oder Cl ₂	1060°C/1000°C	[97]
		WS ₂ + 0,5-3 % NbS ₂	3 mg Cl ₂	1200°C/1140°C, 100 h	[116]
p-WS ₂		WS ₂ + 0,01 at % As	I ₂ oder Cl ₂	1060°C/1000°C	[97]
		WS ₂	3 mg Cl ₂	1200°C/1140°C, 100 h	[116]
n-WS ₂	3 × 3	W + 2 S	5 mg Br ₂	1100°C/1050°C, 4 d	[117]
	10 × 10	W + 2 S	2 mg Cl ₂	1100°C/1050°C, 4 d	[117]
		WS ₂	3 mg Br ₂	1200°C/1140°C, 100 h	[116]
p-MoSe ₂		MoSe ₂ + 0,01 at % As	I ₂ oder Cl ₂	1060°C/1000°C	[97]
n-MoSe ₂		Mo + 2 Se	—	14 d	[89]
		MoSe ₂	I ₂ oder Cl ₂	1060°C/1000°C	[97]
p-WSe ₂	20 × 15	WSe ₂	2 mg SeCl ₄	980°C/950°C, 120 h	[110]
	50	W + 2 Se	TeCl ₄	14 d	[11]
	200	WSe ₂ + 5 at % Se	—	1060°C/1000°C, 10 d	[89]
		WSe ₂ + Cr, Cu, Mo	—		[118]
n-WSe ₂	3 × 3	WSe ₂ + 5 % Se	2 mg SeCl ₄	980°C/950°C, 100 h	[110]
	20 × 5	WSe ₂	3 mg Br ₂	890°C/860°C, 8 d	[118]
n-WSe ₂	4 × 2,5	WSe ₂ + V	I ₂ oder Cl ₂	1060°C/1000°C	[119]
		WSe ₂ + Re	I ₂ oder Br ₂	800°C/750°C	[97]

Tab. 9.3: Übersicht über eingesetzte Edukte, Transportmittel und Temperaturbereiche bei in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von p- oder n-leitenden Einkristallen von Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)sulfiden und -seleniden. Die Edukte werden mit dem Transportmittel in einer verschlossenen Quarzampulle eingesetzt, sie werden von der heißeren in die kältere Zone transportiert, wo die Einkristalle wachsen. Die eingesetzten Chalkogenide waren polykristallin.

Gelb-braune, transparente, amorphe Dünnschichten von MoS_2 wurden durch Abscheidung aus ammoniakalischer Ammoniummolybdatlösung mit Thioacetamid und Natriumdithionit erhalten. MoSe_2 wurde mit Natriumselenosulfat anstelle des Thioacetamids als Chalcogenquelle erhalten. Nach Tempern in einem Autoklaven bei 300°C wurde durch Röntgenbeugung die Kristallisation der Filme nachgewiesen [107].

Ähnlich wurden graue MoS_2 -Dünnschichten direkt aus Lösungen von Ammoniummolybdat und Ammoniumthiocyanat an Glasoberflächen abgeschieden. Nach Tempern bei 300°C bis 450°C kristallisierten die Filme, XRD-Messungen zeigten Orientierungen der van der Waals-Ebenen parallel und senkrecht zur Substratoberfläche. [124]

Abscheidungen von MoS_2 und WS_2 , wie auch FeS_2 aus Lösungen von Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl oder Eisenpentacarbonyl in Xylol in Gegenwart von Schwefel, lieferten mikrokristalline (max. $10\ \mu\text{m}$) Dünnschichten geringer Photoaktivität. Diese Schichten konnten als Substrat für die Abscheidung (CVD) der entsprechenden Sulfide in einer Transportreaktion mit Brom als Transportmittel eingesetzt werden. Die dann erhaltenen Schichten zeigten gute Photoaktivität [125].

Hochtexturierte MoS_2 -filme mit Kristalliten, deren c -Achse senkrecht zur Substratoberfläche orientiert ist (Typ II), konnten auf (200)-Wolframsubstraten erhalten werden. Die Schichten wurden durch abwechselndes Aufdampfen 8 bis 150 nm dicker Schichten von Molybdän und Schwefel im atomaren Verhältnis 1/3 erhalten. Während des Temperprozesses bei 1073°C für 30 min, bei dem die MoS_2 -Schichten entstanden, wurde auch der Schwefelüberschuß entfernt. Der Kristallisationsprozeß wurde als eine van der Waals Texturierung, eine Pseudoepitaxie, beschrieben [126].

Ein Verfahren zur Herstellung hochtexturierter WSe_2 -Filme (praktisch 100 % Typ II) durch van der Waals Rheotaxie ist in [127] beschrieben. Dabei wächst eine WSe_2 -Schicht auf einer Ni_xSe_y -Schmelze auf. Im Prozeß wird ein Quarzsubstrat (Herasil) mit einer Nickel- und einer darüberliegenden WO_3 -Schicht verwendet, daß in einer $\text{H}_2/\text{N}_2/\text{Se}$ -Atmosphäre in einem Ofen mit Selen zur Reaktion gebracht wird. Ein Problem ist die Reproduzierbarkeit der Schichtqualität und vor allem die Haftung der stark gespannten Filme bei Dicken über 100 nm bis maximal $4\ \mu\text{m}$.

Kristalline 2H_b - WS_2 -Dünnschichten wurden durch die thermische Zersetzung amorpher WS_3 -Schichten im Argonstrom bei 850°C hergestellt. Die WS_3 -Schichten wurden durch reaktives Magnetron-sputtern bei -10°C bis -20°C erhalten. Die 2H_b -Dünnschichten waren p-leitend und zeigten geringe Photoaktivität mit Photostromdichten um $0,1\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$, die durch mehrtägige Behandlung mit EDTA etwa verdoppelt werden konnten [109].

Polykristalline Dünnschichten aus p- WSe_2 , p- WS_2 und p- MoSe_2 konnten bei 850°C , 1040°C bzw. 1130°C aus polykristallinem Rohmaterial durch Aufwachsen an der Ampulleninnenwand erhalten werden. Die Ampullenseite der Schicht war glatt, die Innenseite dagegen rau. Quanteneffizienzen bis zu 50 % wurden in Photostromspektren gemessen [108].

9.3.4 Gepreßte Proben

Um größere polykristalline Proben zu erhalten, wurden Versuche beschrieben, in denen WSe_2 -Kristallpulver bei 950°C bei 316 bar zu Scheiben von 2 cm Durchmesser gepreßt wurden [128]. Ein Zusatz von Selen verbesserte Photospannung und Kurzschlußstrom in photoelektrochemischen Zellen mit diesen Proben, der hohe Dunkelstrom konnte erst durch Behandlung mit Silbernitratlösung, das freie Selenbindungen absättigen soll, verringert werden.

9.4 Literaturüberblick: Elektrochemische Messungen an Schichtgitterhalbleitern

Die Untersuchung der Elektrochemie und Photoelektrochemie von Molybdän- und Wolframchalkogeniden vom Schichtgittertyp begann vor rund 25 Jahren. Wichtige Meilensteine waren die genaue Berechnung der Bandstruktur dieser Materialien und die Erkenntnis der daraus folgenden besondere chemische Stabilität gegenüber Korrosion. In der Folge wurden sie als Materialien für experimentelle photoelektrochemische Solarzellen mit Wirkungsgraden $> 10\%$ bei unbehandelten Oberflächen eingesetzt. Geeignete Elektrolyten dafür wurden erprobt, wobei besonders der Iod/Iodid-Elektrolyt zu nennen ist. Weitere wichtige Entdeckungen waren das Auffinden von makroskopischen Domänen unterschiedlicher Dotierung, und insbesondere die Identifizierung von Kristallstufen und Flächen senkrecht der van der Waals Ebene als reaktive Zonen und Rekombinationszentren für lichtinduziert gebildete Ladungsträger. Danach gingen die Anstrengungen besonders in Richtung der Passivierung dieser Rekombinationszentren, was z.T. durch Ätzen und durch Chemisorption speziell von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) erreicht wurde. Elektrochemische Solarzellen mit einem photoelektrochemisch geätzten n- WSe_2 -Absorber erreichten einen Wirkungsgrad von bis zu 17,1 %.

Der folgende Abschnitt gibt einen annähernd chronologischen Überblick über die Entwicklung.

Bei MoS_2 wird das Leitungsband aus den $4d_{xy}$ - und $4d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und das Valenzband aus dem $4d_{z^2}$ -Orbital gebildet, und letzteres überlappt erst etwa 1 eV tiefer mit dem 3p-Band des Schwefels überlappt. Bei den anderen Schichtgitterchalcogeniden des Molybdäns und Wolframs wurden ähnliche Bandstrukturen erhalten. [95]

Daher ist ein Elektronenübergang unter Belichtung mit sichtbarem Licht mit einer Energie nicht wesentlich größer als die Bandlücke (MoS_2 : 1,75 eV) nur mit einem d-d-Übergang verbunden. Ein im d-Valenzband zurückbleibendes Loch entspricht hier nicht einer gebrochenen Bindung, wie etwa bei CdS mit einem Schwefel 3p-Valenzband. Infolgedessen sind die Schichtgitterhalbleiter wesentlich stabiler gegenüber anodischer Korrosion auch unter Belichtung. Außerdem wird bei MoS_2 im Unterschied zu polaren Metallsulfiden in der elektrochemischen und photoelektrochemi-