

## 5.2 Herstellung und Charakterisierung anderer Metalloxide

### 5.2.a.1 Herstellung von SnO<sub>2</sub>

Zinnoxid ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von  $E_g = 3.7 \text{ eV}$ <sup>240</sup> für welches es bereits eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten gibt: als nanostrukturierter chemischer Sensor,<sup>241,242,243,244,245,246,247,248</sup> als optoelektronisches Material und leitendes Oxid (FTO – fluor doped tin oxide)<sup>249,250,251,252,253,254</sup> und als Photokatalysator.<sup>255</sup> Ferner wird es als Kathodenmaterial vorgeschlagen, um die Effizienz von Lithiumionenbatterien zu erhöhen.<sup>256</sup>

Zinnoxid kann über thermische Verdunstung,<sup>257,258,259,260</sup> oder durch schnelle Oxidation von elementarem Zinn bei verschiedenen Temperaturen hergestellt werden.<sup>261,262</sup>

In dieser Arbeit wurden die SnO<sub>2</sub>-Schichten mittels der Methode von Park<sup>263</sup> hergestellt. Dazu wurden 1.78 g Mikro SnO<sub>2</sub>-Pulver, 0.4 g Nano-SnO<sub>2</sub> und 2 g SnCl<sub>4</sub> 5 aq zunächst bei 450 °C 1 h gegläht. Das entstandene Pulver wurde in einem Mörser mit 0.228 g Zn(acetat)<sub>2</sub> 2aq, 2 ml Wasser und 0.5 ml Eisessig gemischt. Der Zusatz von ZnO soll für eine offene Struktur und damit sehr gute Porosität bei den SnO<sub>2</sub>-Schichten sorgen. Die Schichten wurden mittels XRD untersucht und charakterisiert (Abbildung 5.27). Der 5% ZnO Anteil ist in der XRD nicht mehr zu sehen.

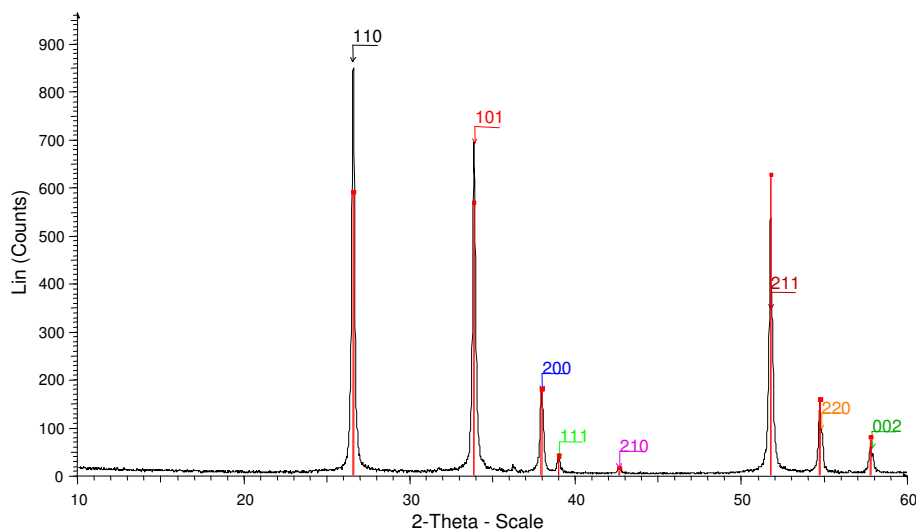


Abbildung 5.27: XRD Spektrum von SnO<sub>2</sub> getempert

Mittels Scherer-Gleichung wurden folgende Partikelgrößen ausgerechnet (Tabelle 6):

Tabelle 6: Partikelgröße SnO<sub>2</sub>

2 Theta	FWHM	Richtung	Partikelgröße [nm]
26.6	0.171	110	<b>45.3</b>
33.9	0.205	101	<b>37.1</b>
38.0	0.232	200	<b>32.4</b>
51.8	0.242	211	<b>29.6</b>
54.8	0.24	220	<b>29.4</b>
57.8	0.23	002	<b>30.3</b>

Bei den SnO<sub>2</sub>-Schichten variiert die Partikelgröße von 29.4 nm – 45.3 nm. Diese Werte wurden mit den REM-Aufnahmen verglichen (Abbildung 5.28).

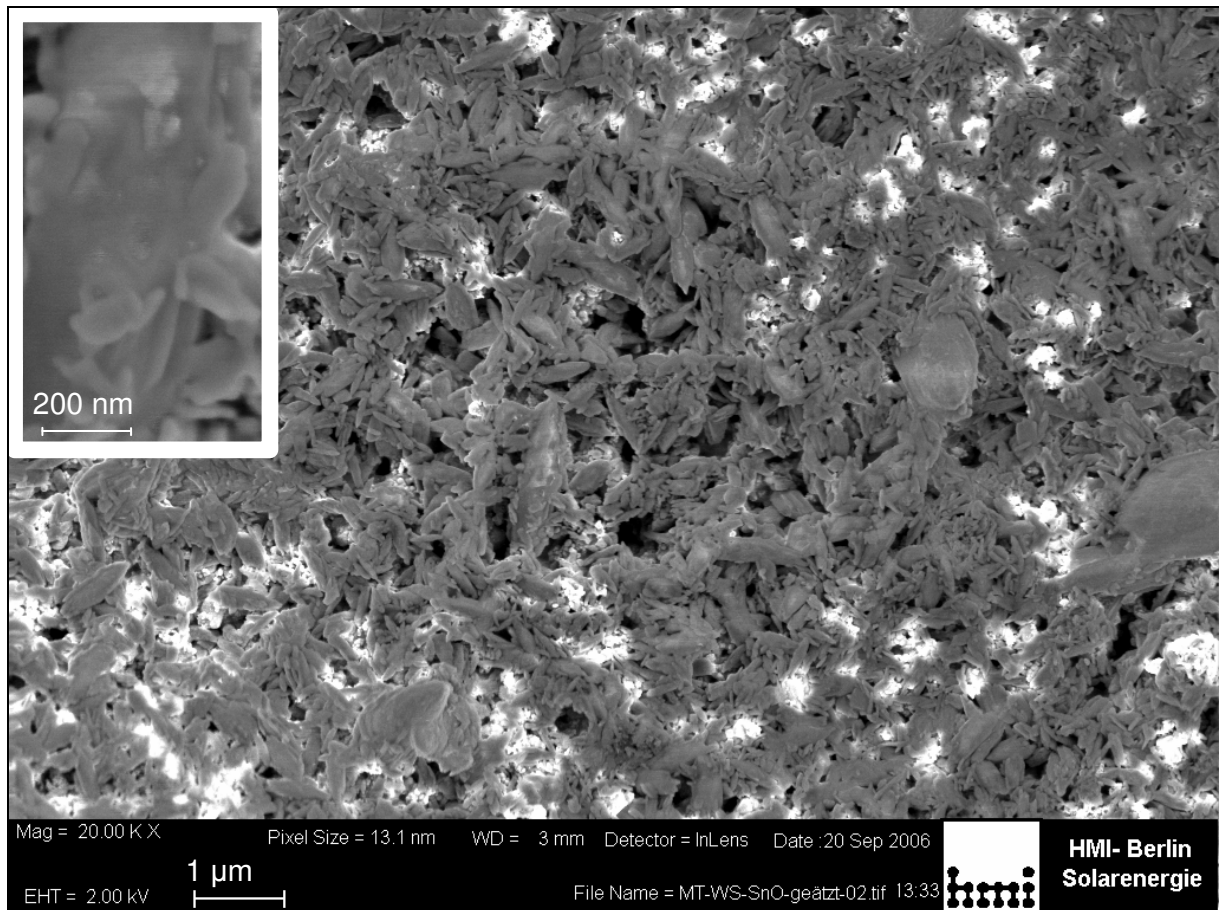


Abbildung 5.28: SEM SnO<sub>2</sub>, links oben Vergrößerung

In der Vergrößerung wird deutlich, dass die größeren Platten aus kleineren Partikeln aufgebaut sind, deren Größe etwa doppelt so groß ist wie in der

Partikelgrößenbestimmung in der XRD. Ein anderer wichtiger Morphologieaspekt ist die sehr große Porosität dieser Schicht, welche die Sensibilisierung erst ermöglicht.

### 5.2.a.2 Herstellung von $WO_3$

Wolframtrioxid ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.8 eV,<sup>264</sup> wessen Besonderheit elektrochromes Verhalten ist.<sup>265,266,267,268,269</sup>

Prinzipiell finden sich viele Möglichkeiten zur  $WO_3$ -Herstellung, wie Vakuumverdampfung, Sputtern oder Anodisation.<sup>270</sup>  $WO_3$ -Schichten können durch Oxidieren von gelöstem  $WOCl_4$  hergestellt werden,<sup>271</sup> durch Tempern von Ammoniummetawolframat unter Luft<sup>272</sup> oder aus Wolframsäure in Polyethylenglycol.<sup>273,274</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde  $WO_3$  nach der Methode von Sayama<sup>275</sup> hergestellt. Dazu wurden zuerst aus 3.25 g  $H_2WO_4$  in einer Schale 40 min an der Luft gegläht, so dass 3 g feinteiliges, pulverförmiges  $WO_3$  entstand. Damit aus diesem Pulver gut haftende Suspension entsteht, werden 3 g  $WO_3$ -Pulver mit 103 mg<sup>a</sup>  $SnO_2$  gemischt, und dann mittels Nazeeruddin<sup>276</sup> Methode suspendiert und auf das Substrat gebracht. In Abbildung 5.33 ist das XRD-Spektrum dieser Schicht zu sehen:

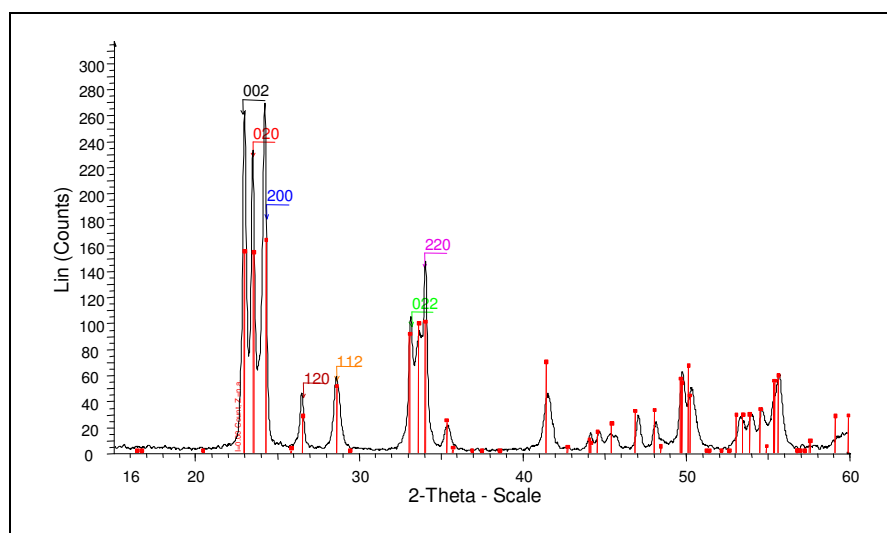


Abbildung 5.29: XRD Spektrum von  $WO_3$  getempert

<sup>a</sup> Die  $SnO_2$ -Suspension wird aus 70 mg  $SnCl_4$  5aq, 13 mg nano- $SnO_2$  und 60 mg mikro  $SnO_2$  in Eisessig/Wassergemisch (z.B. 0,5 ml/0,5 ml) herzustellen

Mittels Scherer-Gleichung wurden aus den vorliegenden Beugungssignalen folgende Partikelgrößen ausgerechnet (Tabelle 7):

Tabelle 7: Auswertung der Partikelgröße bei  $\text{WO}_3$

2 Theta	FWHM	Richtung	Partikelgröße [nm]
23.1	0.167	002	46.7
23.6	0.196	020	39.8
24.3	0.199	200	39.1
28.7	0.408	112	18.9
33.2	0.142	022	53.8
34.2	0.246	220	30.9

Die  $\text{WO}_3$ -Partikelgröße variiert zwischen 30.9 nm – 53.8 nm.

Die Schichten wurden mittels REM untersucht.

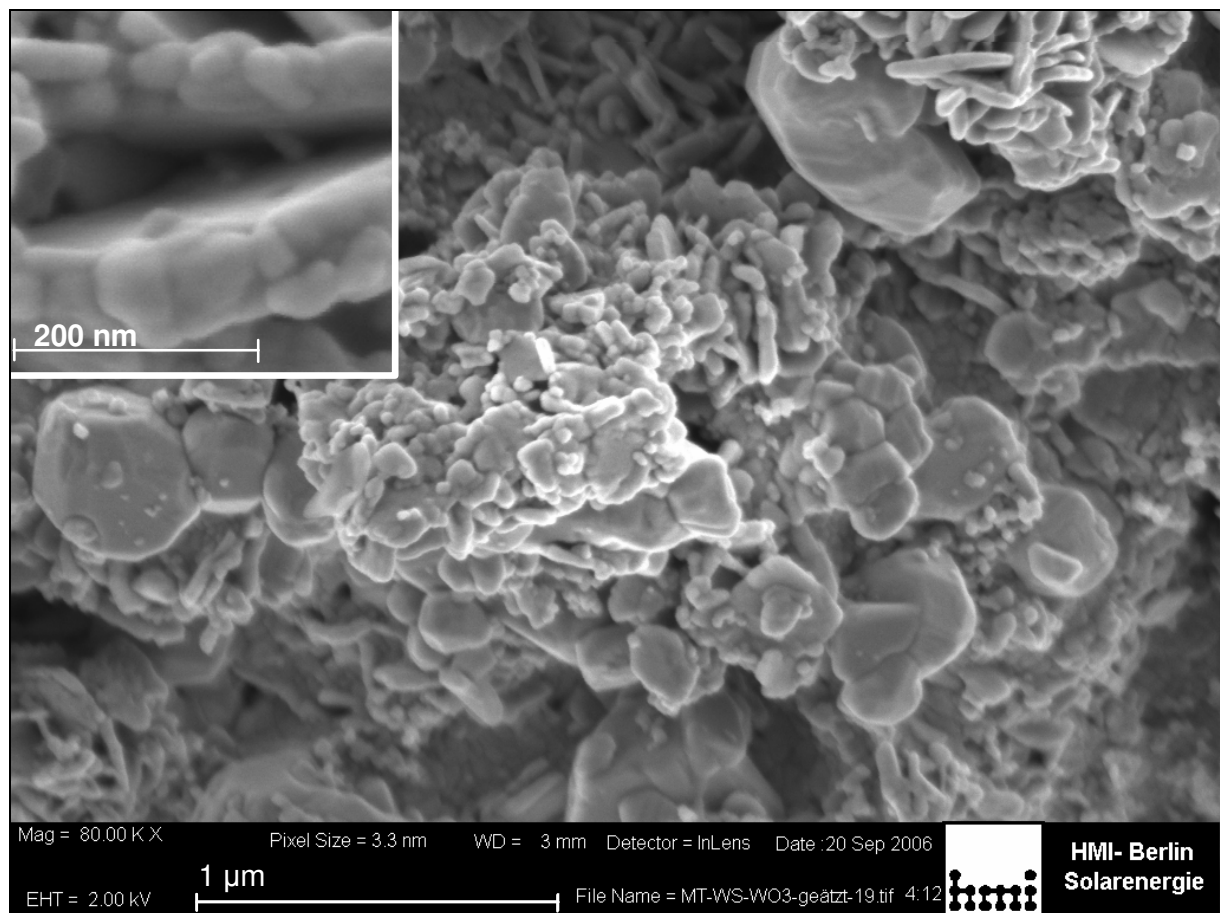


Abbildung 5.30: SEM  $\text{WO}_3$ , links oben Vergrößerung

Die poröse Struktur dieser Elektrode kann deutlich erkannt werden. Die Schicht ist aus größeren Platten aufgebaut. Diese sind Agglomerate von kleineren Partikeln. Die Größe der kleineren Partikel kann in Vergrößerung mit 46 nm – 61 nm abgeschätzt werden. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den aus der XRD abgeschätzten Partikelgrößen.

### 5.2.a.3 Herstellung von ZnO

Zinkoxid ist ein Halbleiter mit einer ähnlichen Bandlücke wie  $\text{TiO}_2$  [ $E_g = 3.35 \text{ eV}^{277,278}$ ]. Dieses Material kann als Katalysator eingesetzt werden, um Wasserstoff zu produzieren,<sup>279</sup> als Gassensor,<sup>280</sup> als optoelektronisches Element<sup>281</sup> oder in Solarzellen.<sup>282</sup>

ZnO Nanopartikel können mit verschiedenen Methoden hergestellt werden, wie z.B. Verdampfen – Kondensieren,<sup>283</sup> aus Lösungen,<sup>284,285,286</sup> Oxidierung von Zinkpulvern,<sup>287</sup> oder Wachsen auf verschiedenen Substraten.<sup>288</sup>

Für die Herstellung von ZnO-Schichten (Rensmo Methode<sup>289</sup>) wird zuerst ein ZnO-Pulver hergestellt, welches aus kleinen Teilchen besteht. Es wurden gleiche Mengen einer 1 M Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  und einer 1 M Lösung von  $\text{NH}_4\text{CONH}_2$  gemischt. Der entstandene Niederschlag wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. gewaschen und bei  $350^\circ\text{C}$  1 h getempert.

Aus dem Pulver wurde eine Suspension hergestellt (Nazeerudin Methode<sup>290</sup>). Dazu wurden 6 g des feinteiligen ZnO-Pulvers mit 1.8 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.2 ml Acetylaceton in einer Reibschale (bzw. mit einer Ultraschallkanone) homogenisiert. Die so entstandene Suspension wurde mit einem Glasstab auf dem FTO-Substrat verteilt. Die entstandenen Filme wurden mittels XRD untersucht (Abbildung 5.31):

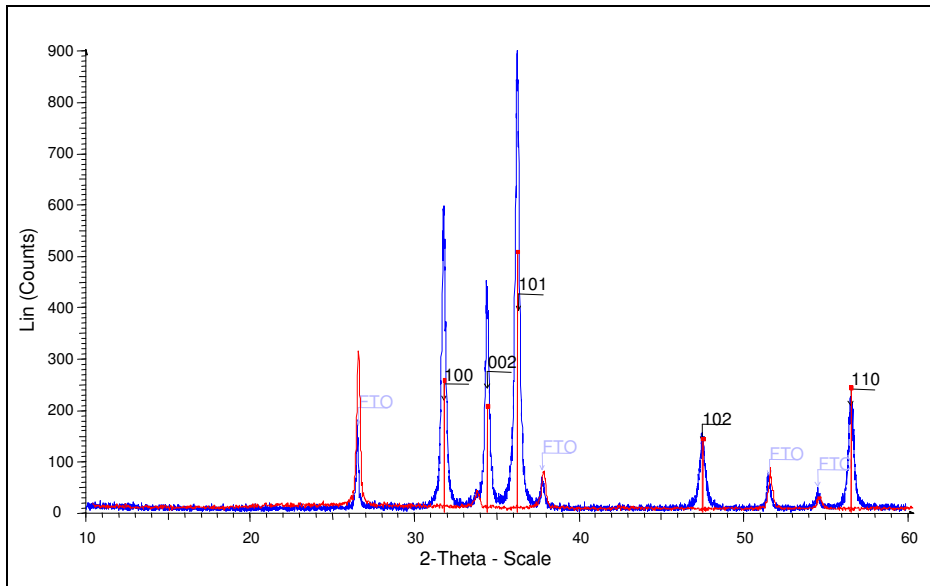


Abbildung 5.31: XRD-Spektrum ZnO-Schicht - blaue Kurve, FTO - rote Kurve

In Abbildung 5.31 ist das XRD-Spektrum des ZnO-Films auf FTO-Glas zu sehen (blau) und im Vergleich dazu das XRD-Spektrum einer reinen FTO-Glas Probe (rot) dargestellt. Aus dem Vergleich können deutlich die ZnO Signale erkannt werden. Die ZnO Signale sowie die zusätzlichen FTO Signale bei der Messung von ZnO-Film wurden gekennzeichnet.

Die Berechnung der Partikelgröße mittels Scherrer-Gleichung aus den Halbwertsbreiten hat ergeben:

Tabelle 8: Größe der ZnO Partikel berechnet mittels Scherer-Gleichung

2 Theta	FWHM	Richtung	Partikelgröße [nm]
31.8	0.274	100	<b>31.5</b>
34.4	0.273	002	<b>31.8</b>
36.3	0.294	101	<b>29.7</b>
47.5	0.397	102	<b>22.8</b>

Die entstandenen Schichten wurden mittels REM untersucht:

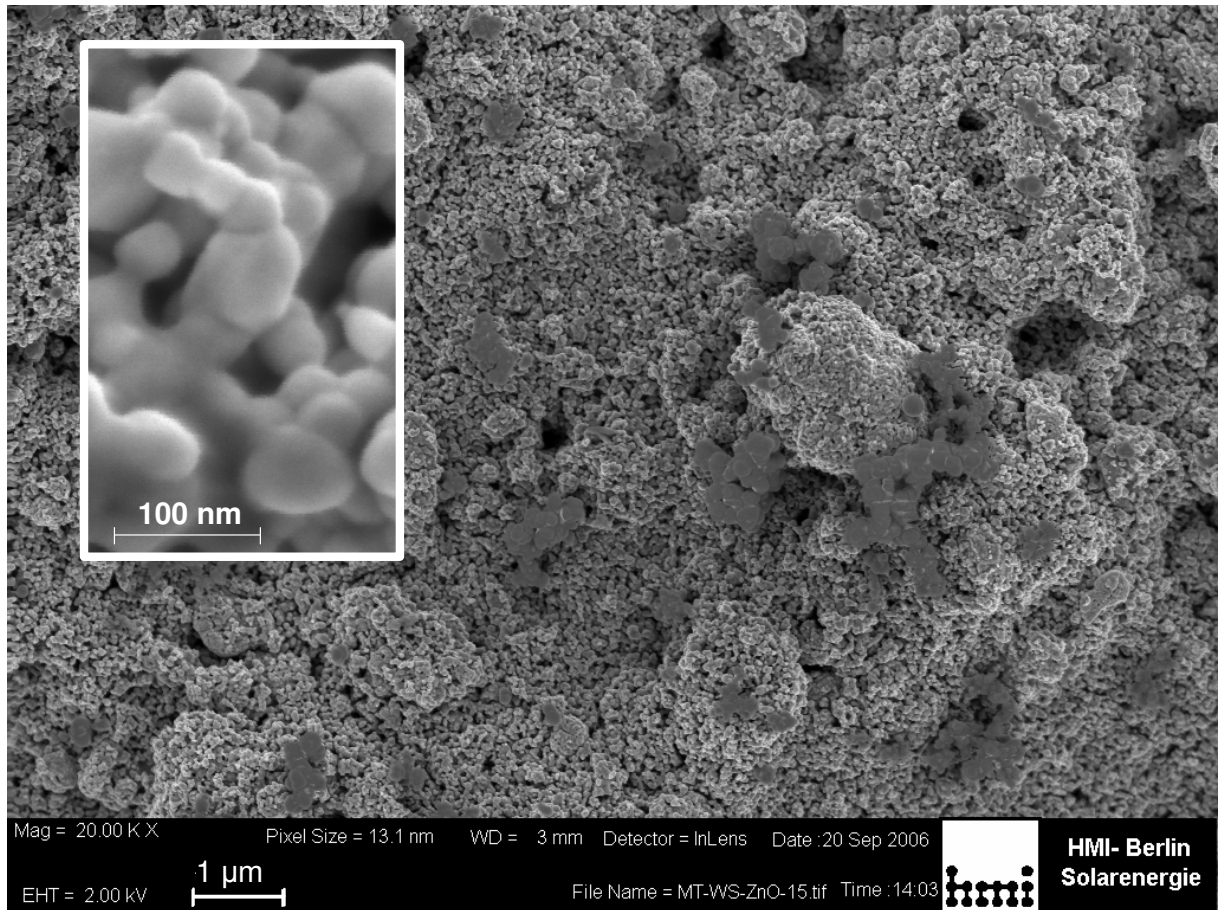


Abbildung 5.32: SEM ZnO-Film

In Abbildung 5.32 ist eine stark zerklüftete, poröse Schicht deutlich zu sehen. Die kleinsten Teilchen, die in der Vergrößerung erkannt werden können, sind 30 nm groß, was mit den XRD-Berechnungen übereinstimmt. Insgesamt ist jedoch die Verteilung der Größe der Teilchen nicht homogen, es sind auch 60 nm große Teilchen zu sehen.

### 5.3 Herstellung und Charakterisierung der Schichtgitterhalbleiter

Bei der Herstellung der Molybdän- und Wolframsulfide und –selenide kann eine Vielzahl an Verfahren angewendet werden. Die gängigsten dabei sind Gasphasentransport,<sup>291,292,293,294</sup> Zersetzung von  $\text{MoS}_3$ <sup>295,296,297</sup> oder von Ammoniumthiomolybdat in einer  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$  Mischung.<sup>298,299</sup>

Eine der bekanntesten physikalischen Methoden ist das Sputtern.<sup>300,301</sup>

Natürlich kann auch  $\text{MoO}_3$  in  $\text{H}_2\text{S}$  sulfurisiert werden, dabei muss es auf eine Temperatur von  $400\text{ }^\circ\text{C}$  -  $650\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt werden.<sup>302,303,304,305</sup>

Des Weiteren kann dieses Material auch mit Hilfe von Hydrazin als Reduktionsmittel bei moderaten Temperaturen hergestellt werden.<sup>306</sup>

$\text{MoS}_2$  kann auch hydrothermisch und solvothermisch hergestellt werden.<sup>307,308,309</sup>

Eine interessante Möglichkeit wurde von Nikitenko vorgeschlagen, bei der  $\text{WS}_2$  Nanostäbchen mit Hilfe von Ultraschall hergestellt werden.<sup>310</sup> Es ist jedoch bekannt, dass die Molybdän- und Wolframsulfide durch mechanische Belastung ihre photoaktiven Eigenschaften verlieren können. Dies wird mit der Zunahme an Fehlstellen und damit stärkerer Rekombination erklärt. Aus diesem Grund wurde auch die Herstellung von Nanopartikeln in Lösung (Acetonitril) durch mehrmaliges Verdampfen und Ultraschallbehandlung verworfen, die von Petersen vorgeschlagen wird.<sup>311,312</sup> Während dieser Arbeit wurden auch zahlreiche andere Sulfide und Selenide auf die Möglichkeit der Sensibilisierung geprüft. Da jedoch keine Photoströme festgestellt wurden, wurden diese nicht weiter untersucht. Die Versuchsvorschriften für diese Materialien finden sich im Anhang.



### 5.3.a Herstellung von $WS_2$ -Nanoröhren

(„nano tubes“, nach Tremel<sup>343</sup>)

In letzter Zeit ist das wissenschaftliche Interesse an Materialien mit Fulleren-ähnlichen Strukturen gestiegen. Insbesondere wurden Molybdän- und Wolframsulfide für die Herstellung von zylinderähnlichen Gebilden verwendet.<sup>313,314,315</sup> Die Herstellung erfolgt über elektrische Bogenentladung,<sup>316</sup> kurze elektrische Impulse eines STM Mikroskops,<sup>317</sup> Elektronenstrahl Bestrahlung<sup>318</sup> und Laser Ablation.<sup>319</sup> Es können aber auch Fulleren-ähnliche Partikel mit Hilfe der Sulfurisierung von dünnen Oxidfilmen bei erhöhten Temperaturen (850 °C) hergestellt werden.<sup>320,321,322</sup>

Mit Hilfe von asymmetrischen Wolframoxidpartikeln wurden makroskopische Mengen an Wolframsulfidnanoröhren hergestellt.<sup>323,324,325,326,327,328,329</sup>

$MoS_2$  Nanoröhren wurden durch chemischen Dampftransport erhalten, wobei Brom als Transportmittel verwendet wurde.<sup>330</sup>

Eine alternative Herstellungsmethode nutzt  $Al_2O_3$  als Substrat. Dabei wird eine poröse  $Al_2O_3$ -Schicht mit Ammoniumtetrathiomolybdat gesättigt und bei hohen Temperaturen unter  $H_2/N_2$  Mischung getempert. In den Poren von Aluminiumoxid bilden sich die Nanoröhren, anschließend wird das Substrat mit Hilfe von KOH gelöst, und es bleiben reine Nanoröhren übrig.<sup>331</sup>

Ziel der kontrollierten Herstellung der Nanoröhren ist die Entwicklung verbesserter Schmiermittel<sup>332,333</sup> und neuer Katalysatoren.<sup>334,335,336</sup> Es wird vermutet, dass  $MoS_2$  aufgrund seiner Fähigkeit zur Lithiuminterkalation in neuen Batterien bzw. zur Wasserstoffspeicherung dienen könnte.<sup>337,338,339,340</sup>

$MoS_2$  Nanoröhren wurden bereits zur Verbesserung der STM Spitzen erfolgreich eingesetzt.<sup>341,342</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden  $\text{WS}_2$  Nanoröhrchen nach der Methode von Tremel<sup>343</sup> hergestellt. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass makroskopische Mengen an Nanoröhrchen (im Grambereich) produziert werden können.

Dazu wurde zuerst eine Lösung von Ammoniumwolframat  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 2.1 g Citronensäure in  $\text{H}_2\text{O}$  (dest.) angesetzt und bei ca.  $120^\circ\text{C}$  für 4 h - 5 h bis zur Gelbildung gerührt. Zu diesem Gel wurden 2.45 g von Hexadecylamin in Ethanol gelöst zugegeben und 10 h gerührt. Die entstandene Mischung wurde in einem Autoklaven für 7 Tage bei  $180^\circ\text{C}$  gehalten.

Die als Ausgangssubstanz erhaltenen  $\text{WO}_3$  Stäbchen hatten in der XRD folgendes Diffraktogramm ergeben (Abbildung 5.33):

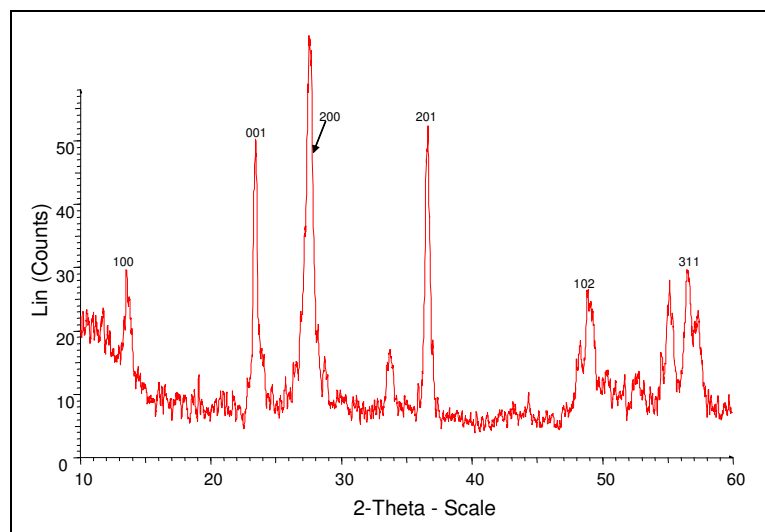


Abbildung 5.33: XRD Spektrum  $\text{WO}_3$  Rods

Als stärkste Signale treten deutlich die 100, 001, 200 und 201 Beugungsreflexe des  $\text{WO}_3$  hervor. Etwas schwächer sind die 102 und 311 Signale zu sehen.

Nach der Temperung unter  $\text{H}_2\text{S}$  bei ca.  $450^\circ\text{C}$  wurde folgendes Spektrum erhalten:

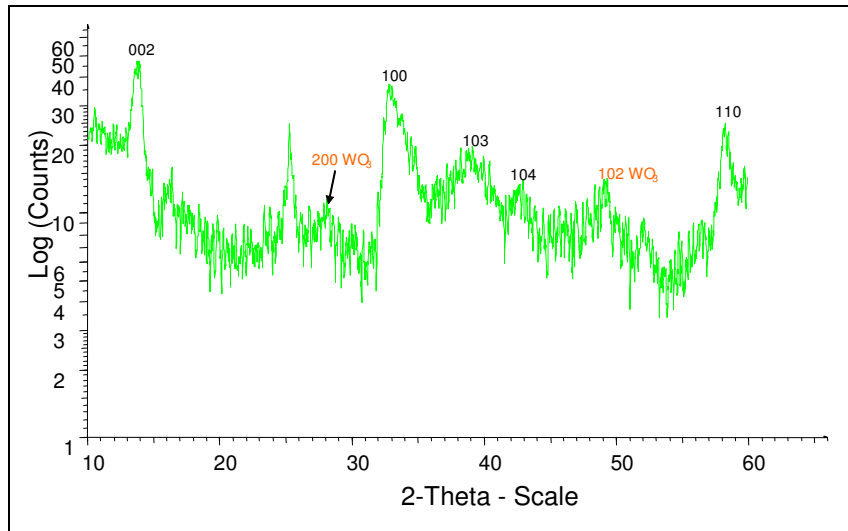


Abbildung 5.34: XRD Spektrum WS<sub>2</sub> Tubes

An den 200 und 102 Reflexen des WO<sub>3</sub> wird deutlich, dass kleinere Reste an WO<sub>3</sub> nicht umgesetzt wurden, vermutlich liegen diese innerhalb der gebildeten WS<sub>2</sub> Nanoröhrchen. Insgesamt spricht das Diffraktogramm jedoch für eine nahezu vollständige Umsetzung zu WS<sub>2</sub>, wobei die 002 und 100 Richtung am stärksten ausgeprägt sind.

Die TEM Analyse hat folgendes Bild ergeben:

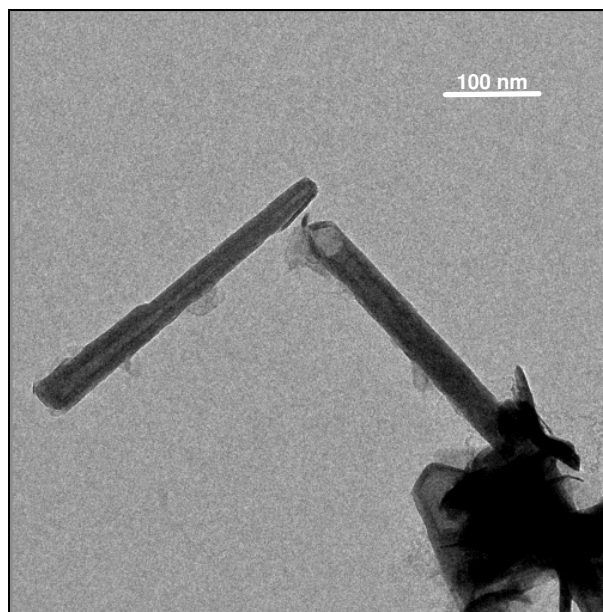


Abbildung 5.35: TEM Aufnahme von WS<sub>2</sub> Röhren

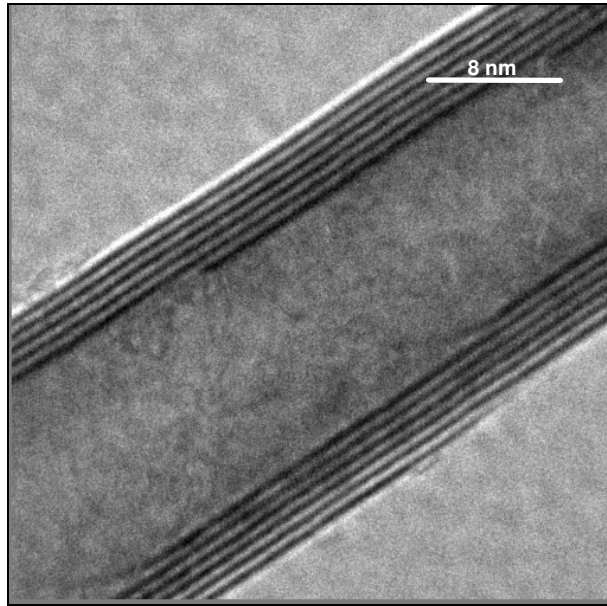


Abbildung 5.36: TEM Vergrößerung von WS<sub>2</sub> Röhren

Es ist deutlich die Schichtstruktur der WS<sub>2</sub>-Röhrchen zu sehen (Abbildung 5.36). Die Wände bestehen aus ca. 6 - 7 Schichten. Die Dicke der Wand beträgt 4 nm – 5 nm. Der Durchmesser des Zylinders beträgt 21 nm und die Länge ca. 450 nm.

### 5.3.b Herstellung von $WS_2$ und $MoS_2$ mit Hilfe „Inverser Mizellen“ (Nach Wilcoxon<sup>367</sup>)

Die verwendete Injektionssolarzelle besteht aus einer nanoporösen  $TiO_2$  Matrix, die mit einem Absorber imprägniert wird. Alternativ sollten Nanoteilchen in die Matrix eingebaut werden. Dieses ist z.B. mit Hilfe der chemischen Badabscheidung geschehen. Es wurde auch versucht bereits fertiges  $MoS_2$  bzw.  $WS_2$  Pulver mit der  $TiO_2$  Suspension zusammen zu mischen und gemeinsam zu sintern. Diese Methode erwies sich aber als nicht durchführbar, weil die so fabrizierten Schichten mechanisch nicht stabil waren. Aus diesem Grund wurde noch nach alternativen Herstellungsmethoden für Nanoteilchen gesucht. Eine immer populärer gewordene Methode ist die Nutzung von Mizellen bzw. inversen Mizellen.<sup>344,345,346,347</sup> Mit Hilfe dieser Methode wurden schon Eisennanopartikel,<sup>348,349</sup>  $CdS$ ,<sup>350,351,352,353</sup>  $ZnS$ ,  $CdSe$  und  $PbS$ ,<sup>354</sup> Gold,<sup>355</sup> II-IV Halbleiter,<sup>356</sup> Metalloxide,<sup>357</sup> und  $PtS_2$ <sup>358</sup> erzeugt. Dieses Verfahren wurde auch schon für die Herstellung von  $MoS_2$ <sup>359,360,361,362,363,364</sup> und  $WS_2$ <sup>365</sup> verwendet. Über die Größe der Nanopartikel lässt sich die Bandlücke des Halbleiters gezielt beeinflussen (Abbildung 5.37, nach Wilcoxon):

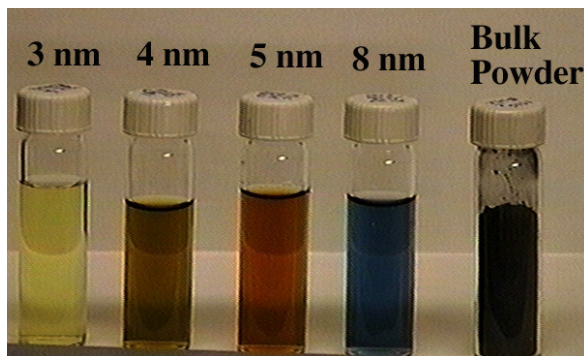
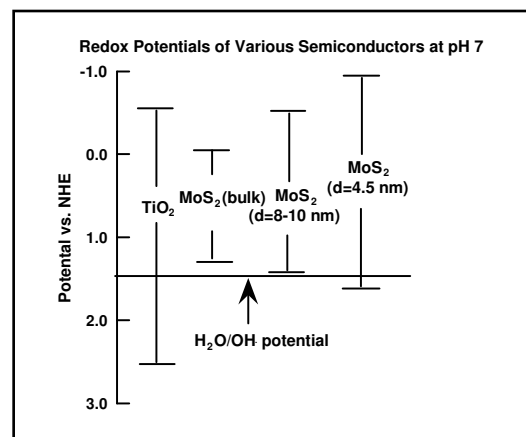


Abbildung 5.37: Links: Suspensionen von  $MoS_2$  Nanopartikeln bestimmter Größe, rechts: Veränderung der Bandlücke mit der Größe der Nanopartikel



Eine Mizelle ist eine kleine Ansammlung von Molekülen, die hydrophile Köpfe und ein allipathisches Ende haben (Abbildung 5.38). Wenn solche Moleküle in einem organischen Lösungsmittel gelöst werden, ballen sich diese Moleküle zusammen und formen kugelhähnliche Gebilde, die mit dem hydrophilen Ende zum Inneren der Kugel ausgerichtet sind, und mit dem allipathischen Rest nach außen. Über Variation des

Verhältnisses vom Lösungsmittel zum Mizellenbildner kann die Größe der Mizellen verändert werden. Die Mizellen bilden sog. Minireaktoren, in denen sich z.B. hydrophile Substanzen lösen und auch verschiedene Reaktionen ablaufen können. Das einzigartige an Mizellen ist, dass wegen dem begrenzten Volumen der Minireaktoren die in ihnen entstandenen Partikel eine bestimmte Größe nicht überschreiten. Dadurch ist die Größenverteilung der in inversen Mizellen entstandenen Partikel sehr monodispers, was bei normalen Reaktionen schwierig zu erreichen ist.

In unserem Fall wurden Metallsalze des Molybdäns bzw. des Wolframs gelöst ( $\text{MoCl}_5$  und  $\text{WCl}_4$ , Fluka, Molybdänoxalat<sup>366</sup> selbst hergestellt<sup>a</sup>) [Nach dem Patent von Wilcoxon<sup>367</sup>].

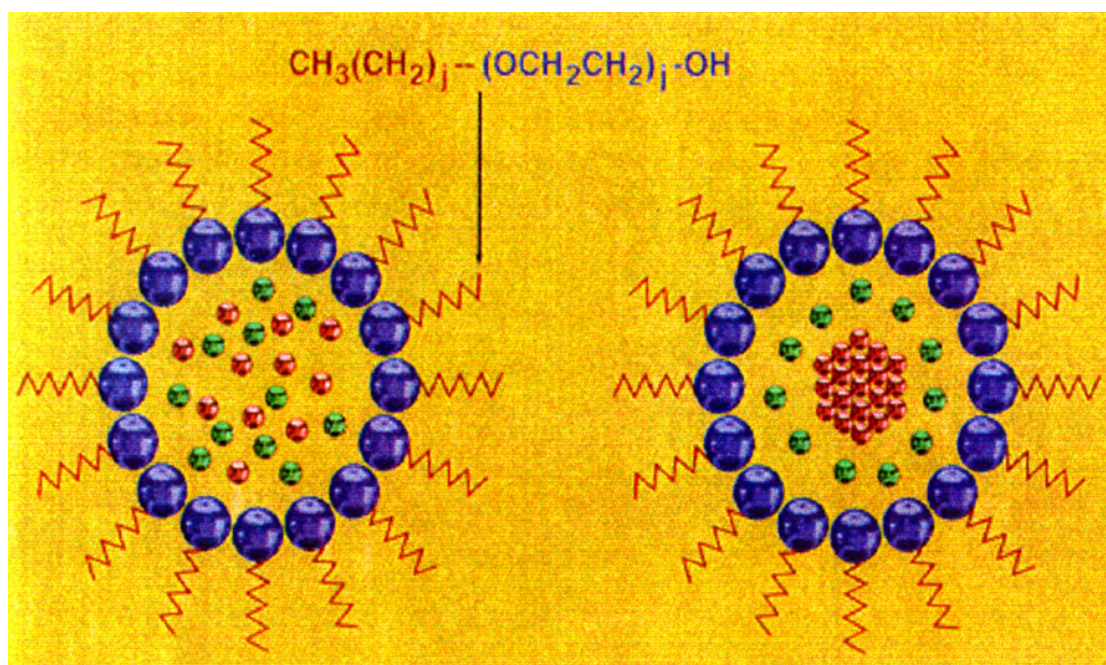


Abbildung 5.38: Schema inverser Mizellen

Die Salze des Metalls lösen sich im hydrophilen Inneren der Mizelle. Als Detergenz wurden verschiedene Stoffe getestet, wie z.B. die im Patent erwähnten Octaethylenglykol-monodecylether (C10E8), Didodecyldimethylammoniumbromide (DDAB, Kodak), Tridodecylmethylammoniumbromid (TMAB), Dodecylpentaethylenglykolether (C12E5) und Natrium di(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (Na-AOT). Als Lösungsmittel wurden Oktan, Mischung aus Oktan und Hexanol, und

<sup>a</sup> Um Molybdänoxalat herzustellen wurden 3 mmol Oxalsäure und 3 mmol Ammoniumheptamolybdat, jeweils in  $\text{H}_2\text{O}$ , gemischt

Nonan verwendet.  $\text{Na}_2\text{S}$ , Thioacetamid und Ammoniumsulfid dienen variabel als Schwefelquellen.

Da das Molybdän in  $\text{MoCl}_5$  nicht die gleiche Oxidationsstufe hat wie in  $\text{MoS}_2$ , wurden auch unterschiedliche Reduktionsmittel getestet, wie Hydrazin und Propandiol.

Es wurde auch versucht, aus  $\text{MoCl}_5$   $\text{MoCl}_4$  herzustellen.<sup>368</sup> Damit sollte die Reduktion des  $\text{Mo}^{\text{V}}$  zu  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  vermieden werden, und das erwünschte  $\text{MoS}_2$  direkt aus der richtigen Oxidationsstufe IV hergestellt werden. Dazu wurde  $\text{MoCl}_5$  in 100 ml Benzol bei  $130^\circ\text{C}$  in einem Autoklaven erhitzt. Das entstandene Produkt wurde mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zur Herstellung der Nanopartikel aus  $\text{WS}_2$  und  $\text{MoS}_2$  wurde eine Schlenkapparatur, ähnlich der in Abbildung 5.39 schematisch dargestellten, verwendet:

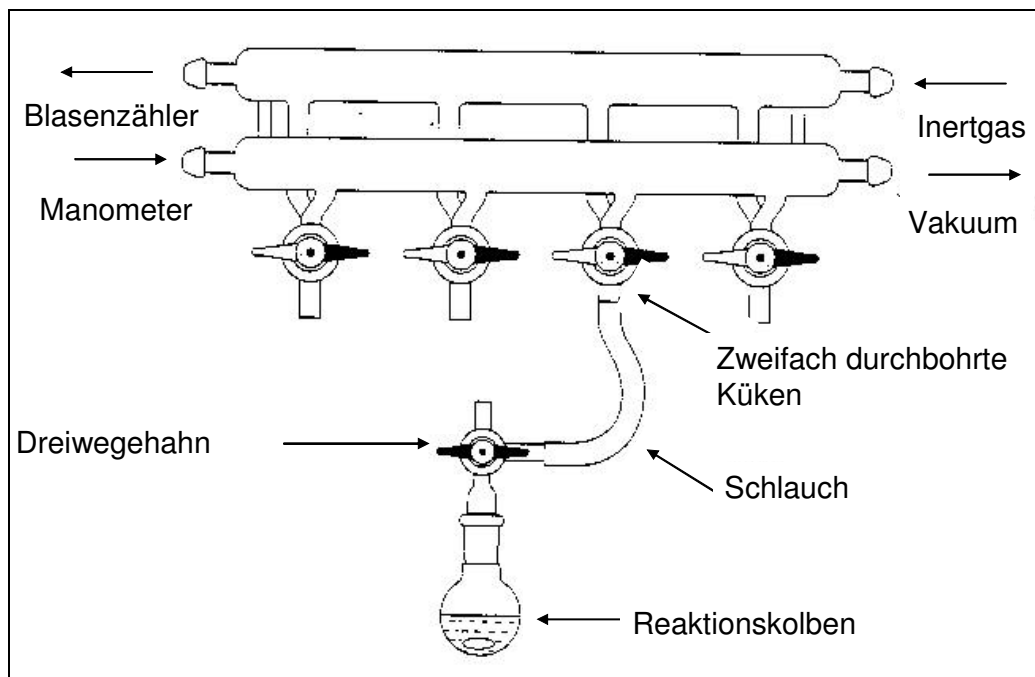


Abbildung 5.39: Schlenkapparatur

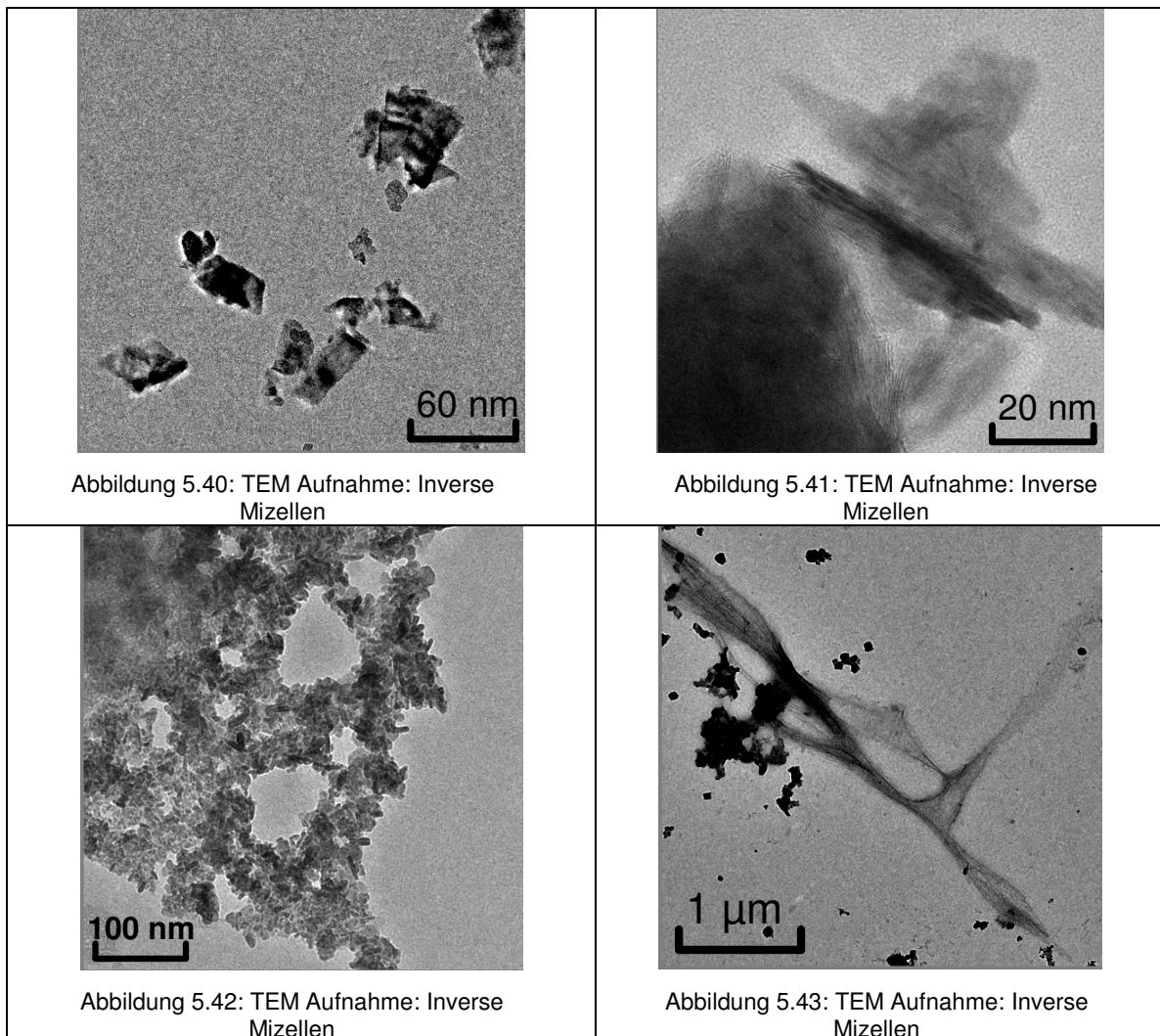
Der verwendete Aufbau hatte allerdings einen Dreihalskolben, so dass separate Anschlüsse für Inertgas (Stickstoff) und zur Vakuumpumpe vorhanden waren.

Zuerst wurde das Lösungsmittel mit Inertgas gespült und anschließend durch das Anlegen eines leichten Vakuums entgast. Danach wurde die Detergenz zugegeben. Es wurden verschiedene Verhältnisse Detergenz/Lösungsmittel getestet, die zwischen 1:10 und 1:100 lagen. Nach Lösen der Detergenz wurden  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{MoCl}_4$  bzw.  $\text{WCl}_4$  zugegeben (1 – 5 mmol). Entgegen der Patentbeschreibung wurden diese Salze in der

Mizellenlösung nicht vollständig gelöst. Es wurde getestet, inwieweit eine Zugabe unterschiedlicher Schwefelquellen ( $\text{Na}_2\text{S}$ , 2 – 10 mmol) zum gewünschten Produkt führte. Die so entstandene Lösung wurde 1 h – 2 h gerührt und später mit TEM untersucht.

In manchen Fällen wurde auch  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  als Schwefelquelle getestet, dieses wurde durch die Lösung geleitet. Trotz der zahlreichen Variationen im Reaktionsansatz konnten keine Nanopartikel nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf die extreme Sauerstoffempfindlichkeit der hygroskopischen Mo- und W-Salze zurückzuführen. Die Verwendung einer Glove-Box könnte eventuell Abhilfe schaffen. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr getestet werden.

Einige Beispiele der entdeckten Gebilde sind in den folgenden TEM-Aufnahmen zu sehen (Abbildung 5.40, Abbildung 5.41, Abbildung 5.42 und Abbildung 5.43):





### 5.3.c Elektrochemische Abscheidung von $WS_2$

Es ist bekannt, dass viele Halbleiter auch elektrochemisch erfolgreich abgeschieden werden können. So wurden z.B.  $CdTe$ ,<sup>369,370</sup>  $CdS$ ,<sup>371,372,373,374,375,376</sup>  $CdSe$ <sup>377</sup> und  $CuI$ <sup>378</sup> hergestellt.

Es wurde auch von der elektrochemischen Abscheidung von  $WS_2$ <sup>379</sup> und  $MoS_2$ <sup>380,381,382,383,384</sup> berichtet.

Da die Abscheidung in der vorliegenden Arbeit nicht auf leitfähigem Material sondern auf der porösen, halbleitenden  $TiO_2$  Elektrode erfolgen sollte, wurde auch die Literatur zur elektrochemischen Abscheidung in porösen  $TiO_2$ -Strukturen ausgewertet, diese bezog sich im Wesentlichen auf Abscheidungen von  $Cu_2O$ ,<sup>385</sup>  $CuI$  und  $CuSCN$ .<sup>386</sup> Es konnte jedoch keine Literatur zur elektrochemischen Abscheidung von  $WS_2$  bzw.  $MoS_2$  in porösem  $TiO_2$  gefunden werden.

Es wurde herausgefunden, dass die Rauigkeit des Substrats eine wichtige Rolle beim Abscheiden der Schichten spielt. Als nämlich versucht wurde,  $WS_2$  Filme auf Metall oder glattem FTO herzustellen, sind die Filme noch in der Lösung abgeblättert, und konnten somit nicht hergestellt werden. Als Substrate wurden verwendet: Kupfer, Tantal, Stahl, Aluminium, Vanadium, Nickel und Zinn.

Es wurde versucht,  $WS_2$  nach der Methode von J. Devadasan herzustellen.<sup>379</sup> Bei dieser Methode wurden jedoch fälschlicherweise Zinn-Signale mit  $WS_2$ -Signalen verwechselt. Es entsteht dabei außerdem noch  $WO_2$ .

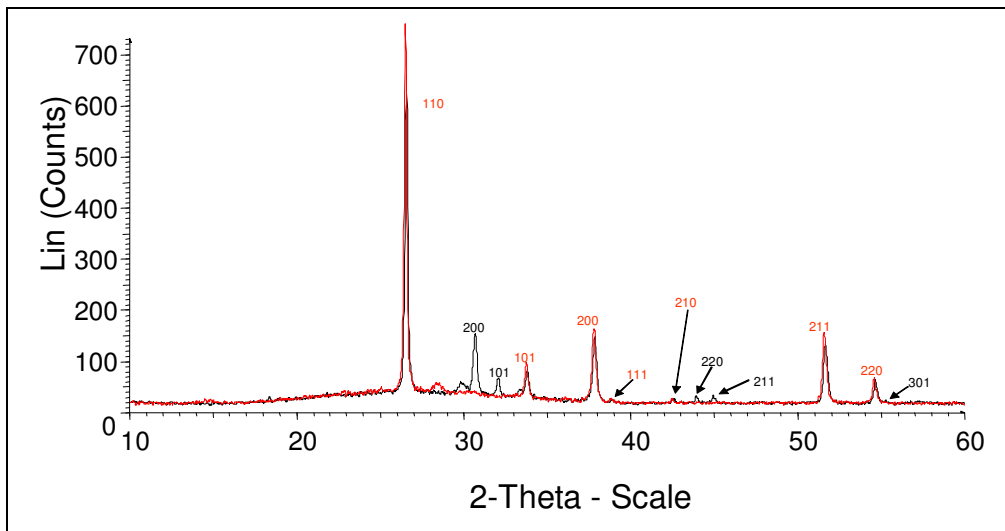


Abbildung 5.44: XRD Spektrum Kathodische Abscheidung WS<sub>2</sub>, rot-Signale von SnO, schwarz-Signale von Zinn

In Abbildung 5.44 können außer den üblichen FTO Reflexen 5 zusätzliche Peaks erkannt werden. Diese Signale sind in guter Übereinstimmung mit Zinnbeugungspeaks. Anscheinend wird das leitende Zinnoxid bei der kathodischen Abscheidung teilweise zu Zinn reduziert. Ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit dieser Erklärung ist, dass bei späteren Kontrollabscheidungen bei höheren kathodischen Potentialen (negativer) genau diese Reflexe sich verstärkt haben.

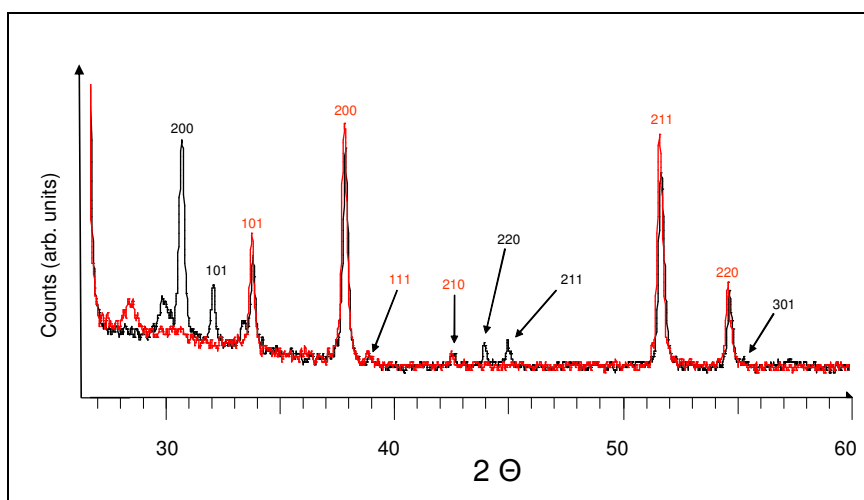
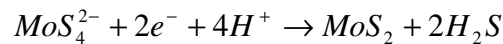


Abbildung 5.45: Vergrößerung der XRD Messung von WS<sub>2</sub> - kathodische Abscheidung

Die gleiche Probe wurde getempert. Nach dem Tempern verschwanden die Zinnsignale (vergrößert in Abbildung 5.45, rote Linie). Dies war ein weiterer Hinweis auf die Anwesenheit von Zinn in der Probe.

Es wurde nun eine neue Methode ausprobiert, die ähnlich der von Levy-Clement<sup>380</sup> war. Diese reduziert Ammoniumtetrathiomolybdat gemäß folgender Gleichung zu MoS<sub>2</sub>:



Zur Herstellung von WS<sub>2</sub> wurde diese Methode durch die Verwendung von Ammoniumtetrathio-wolframatlösung abgewandelt und kathodisch WS<sub>2</sub> abgeschieden. Die so entstandene Schicht war dunkel grau bis schwarz und XRD amorph. Auch die getemperten Schichten (450 °C, Argon, 1 h) zeigten in der XRD keine charakteristischen WS<sub>2</sub> Signale, weil die Kristallitgröße vermutlich zu klein ist. Es wurde versucht, die Schicht mit Hilfe von streifendem Einfall in der XRD zu untersuchen (GIXRD, „Grazing Incidence“ XRD). Dabei wurde der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen möglichst klein gewählt, damit nur die obersten Atomlagen der Probe bestrahlt wurden. Dadurch wurde sichergestellt, dass nicht das darunter liegende Substrat die Messsignale überdeckt. Als Einfallswinkel wurde für diese Untersuchung 0.2°, 0.4°, 0.8°, 1.6°, 3.2° und 6.4° ausgewählt und als Akkumulationszeit 12 h, um zu sichern, dass auch die schwächsten Signale noch gemessen werden können.

Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.46 gegeben:

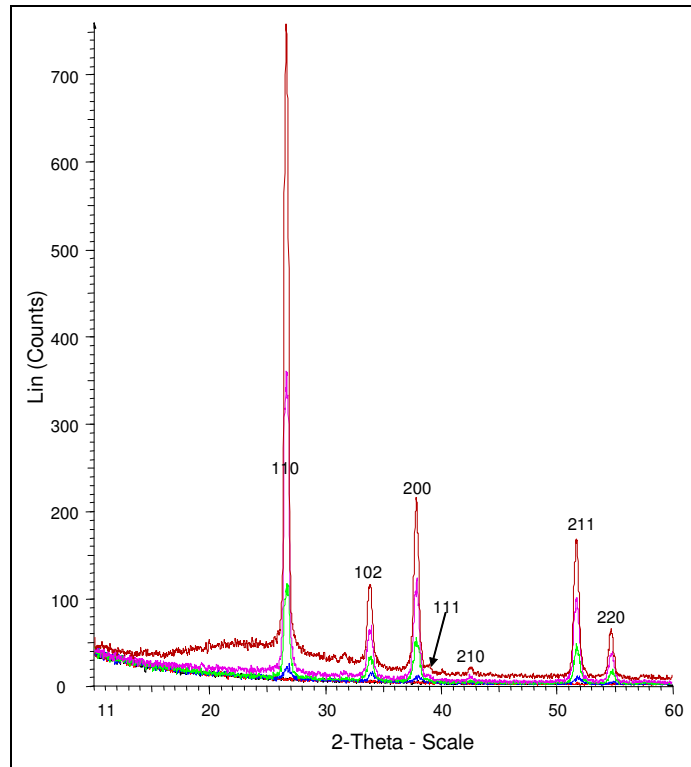


Abbildung 5.46: Streifender Einfall XRD Spektren, Einfallswinkel 0.2°, 0.4°, 0.8°, 1.6°, 3.2°, 6.5°, von schwarz zu braun

Es sind deutlich die mit größerem Einfallswinkel stärker werdenden Zinnoxidsignale zu erkennen. In Abbildung 5.47 wurde der 102 Reflex vergrößert dargestellt:

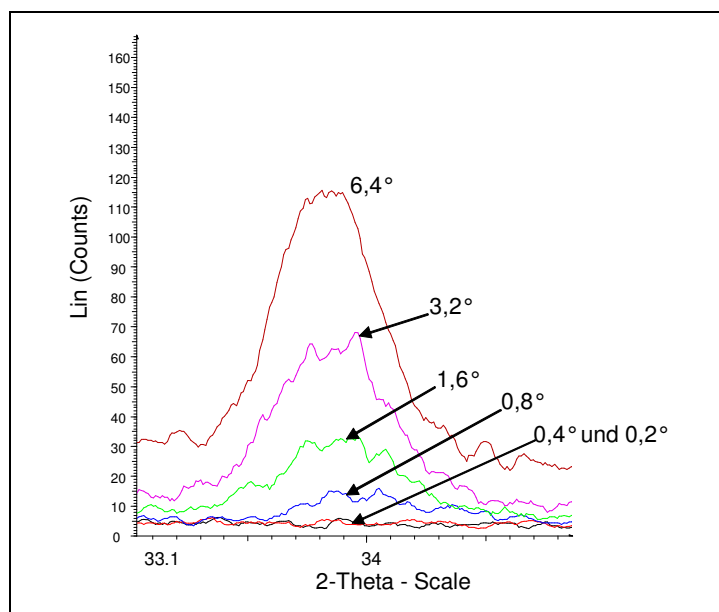


Abbildung 5.47: XRD Spektrum Streifender Einfall, Vergrößerung von Peak 102 FTO

Erst ab einem Einfallswinkel von  $0.8^\circ$  lieferte die XRD Messung Beugungssignale. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass die Röntgenstrahlung die Probe nicht trifft und der kleinste mögliche Winkel ( $0.8^\circ$ ) für derartige Messung wurde festgestellt. Leider war auch hier kein XRD Signal von  $\text{WS}_2$  zu erkennen. Das Fehlen von XRD Signalen konnte aber auch darauf deuten, dass unsere elektrochemisch abgeschiedenen Schichten amorph bzw. polykristallin sind (sehr kleine Kristalle unter 5 nm können in der XRD nicht mehr nachgewiesen werden).

Die Abscheidung wurde hinsichtlich der Parameter pH, Temperatur und Lösungsmittel optimiert. Die Schichten wurden außerdem mit Hilfe von Absorptionsmessungen und Dickenbestimmung charakterisiert. Die Dickenbestimmung mit Hilfe des Dectac Profilometers hat sich als schwierig erwiesen, da das Substrat an sich schon eine hohe Rauigkeit von bis zu 400 nm aufweist und nicht eben, sondern gekrümmt vorliegt. Hier ein Beispiel für eine Dickenbestimmung (Abbildung 5.48):

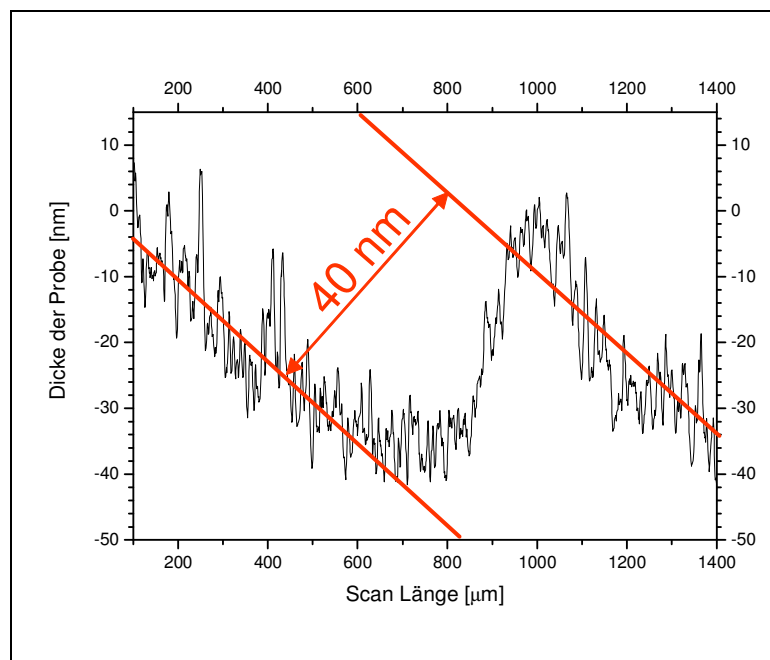


Abbildung 5.48: Dectac Dickenbestimmung einer elektrochemisch abgeschiedenen Probe

Die Dicke der Probe wurde in diesem Fall zu 40 nm abgeschätzt. An diesem Beispiel kann deutlich die Rauigkeit der FTO-Schicht erkannt werden (ca. 30 nm) als auch die Verbiegung des Substrats.

Die Dicken der Schichten betragen bis zu 250 nm, wobei sich die Bestimmung als kompliziert erwies, da die FTO-Substrate keine ebene Oberfläche aufweisen.

Die Zusammensetzung der Schicht wurde für beide Abscheidungsverfahren mittels ERDA untersucht. Da die Rauigkeit der Probe sehr hoch ist, konnten keine Tiefenprofile der Zusammensetzung erstellt werden. Nichtsdestotrotz haben diese Messungen die Vermutung bestätigt, dass nur bei der elektrochemischen Abscheidung aus Ammoniumtetrathio-wolframat das Verhältnis von W:S eher den gewünschten 1:2 entspricht. Bei der Methode von Devadasan konnte kein bzw. nur wenig Schwefel festgestellt werden. Dies spricht noch mal für die Vermutung, dass dabei kein  $WS_2$  entsteht, sondern  $WO_3$ .

Tabelle 9: ERDA-Messung der Zusammensetzung der elektrochem. abgeschiedenen Schichten

	Sn [%]	O [%]	W [%]	S [%]	H [%]	C [%]	Sn:O	W:S
Devadasan	30	51.1	9	1	5	2.8	1:1.7	9:1
Devadasan getempert	24.5	52.6	5.7	1.4	8.4	4.7	1:2.14	4.1:1
Levy- Clement (mit $WS_4^{-2}$ )	40	46.1	2.7	3.2	7	1	1:1.15	1:1.2

In der Tabelle 9 sind die Ergebnisse der ERDA Messung dargestellt. Aus diesen Messungen kann erkannt werden, dass nur bei der letzten Probe das Sn:O-Verhältnis 1:1 ist. Dies entspricht der Zusammensetzung des FTO Kontakts (Fluor dotiertes Zinnoxid,  $SnO_2$ ), bei den anderen Proben (Devadasan Methode), ist der Anteil an Sauerstoff erhöht. Dies kann als ein Hinweis auf die Anwesenheit von  $WO_2$  gedeutet werden. Bei der Levy-Clement Probe ist das Verhältnis an Sn:O fast 1:1, es ist also kein zusätzlicher Sauerstoff vorhanden.

Das W:S Verhältnis ist bei der Levy-Clement Methode viel günstiger (1:1.2) und entspricht mehr der idealen Stöchiometrie von 1:2, wobei immer noch ein Schwefeldefizit festzustellen ist. Bei den anderen Proben unterscheidet sich das Verhältnis von W:S sehr stark von der idealen Zusammensetzung (9:1).

### 5.3.d Carbonylmethode ( $WS_2$ , $MoS_2$ , $WSe_2$ , $MoSe_2$ )

(nach Chatzitheodorou<sup>387</sup>)

Während dieser Arbeit hat sich herausgestellt, dass die erfolgreichste Methode um  $TiO_2$  mit Sulfiden und Seleniden des Wolframs und des Molybdäns zu beschichten von Chatzitheodorou<sup>387</sup> entwickelt wurde. Bei dieser Methode werden Metallhexacarbonyle mit einer Schwefelquelle in organischem Lösungsmittel erhitzt.

Es wurden verschiedene organische Lösungsmittel mit unterschiedlichen Siedepunkten verglichen. Die Idee dabei war, dass vielleicht bei Abscheidungen bei höheren Temperaturen die Kristallinität der Absorber stärker ausgeprägt ist. Zu den eingesetzten Lösungsmitteln gehörten: Mesitylen (163°C), Cymen (178°C) Dichlorbenzol (180°C), Naphthalin (218°C) Biphenyl (Siedepunkt 255°C), Diphenylamin (302°C) und Pyren (393°C). Es konnte allerdings nur bei Verwendung von Cymen und Dichlorbenzol ein Photostrom gemessen werden.

Bei der Badabscheidung mit Cymen wurden unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der Ausgangsstoffe  $W(CO)_6$  (Wolframhexacarbonyl) bzw.  $Mo(CO)_6$  (Molybdänhexacarbonyl) und Schwefel getestet. Dabei hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, mit einem Überschuss an Schwefel zu arbeiten (Verhältnis W:S 1:10).

Bei den meisten Abscheidungen wurden zuerst 0.52 g Schwefel ( $M[S] = 32.06 \text{ g/mol}$ ) in 20 ml Cymen gelöst (0.324 mmol). Das Lösungsmittel wurde dabei bis auf Siedetemperatur erhitzt. Die porösen  $TiO_2$  Substrate wurden kurz vor der Abscheidung auf ca. 200°C erhitzt, um Reste von Wasser aus der Schicht zu verdampfen, danach wurden die Substrate in die kochende Schwefellösung schräg hineingestellt. Nach ca. 1 Minute wurden 0.64 g  $W(CO)_6$  ( $M[W(CO)_6] = 351.91 \text{ g/mol}$ ) zugegeben (0.0362 mmol). Die gelbliche Schwefellösung verfärbte sich sofort dunkelbraun bis schwarz. Das Substrat wurde 30 s bis 2 min in dieser Lösung gehalten, anschließend mit Aceton abgespült und in einem Exiccator getrocknet. Diese Abscheidung wurde 5-mal wiederholt. Danach waren die Schichten gleichmäßig dunkelbraun bis schwarz.

Bei der Herstellung von  $WSe_2$  und  $MoSe_2$  wurde der Schwefel durch Selen ersetzt. Ansonsten war die Vorgehensweise gleich.



Bei der Herstellung von  $WS_2$  mit Hilfe der Carbonylmethode wurden Abscheideparameter wie Lösungsmittel, Konzentration an Schwefel, Dauer und Anzahl an Abscheidungen optimiert.