

9.5 Herstellung und Charakterisierung der Probenmaterialien

9.5.1 Herstellung

In den meisten Experimenten wurde mit Kristallproben gearbeitet, die von Dr. Fiechter und Dr. Tomm am HMI hergestellt wurden. Die Rohsubstanzen der Wolfram- und Molybdändisulfide und -diselenide wurden im Quarzrohr unter zeitlich geregelten Temperaturbedingungen hergestellt. Einkristalle wurden daraus, ebenfalls im Quarzrohr, unter Zusatz von Transportmitteln und im Temperaturgradienten vom heißeren zum kälteren Ende transportiert. Bei einigen Experimenten wurden dicke kristalline Filme an der Innenwand der Ampullen abgeschieden.

Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der Materialien und, wenn vorhanden, eine Zusammenfassung der Herstellung nach [153] gegeben. Eine genauere Charakterisierung der meisten Materialien findet man in Tab.9.4. Neben den Einkristallen werden auch polykristalline Rohmassen der Dichalcogenide und die am Ampullenrand aufgewachsenen Filme beschrieben. Zusätzliche Chargenbezeichnungen sind in kursiver Schrift angegeben.

- abm001 (p- WSe_2 , $WSe_2 - 16$)
Rund 30 glatte metallisch glänzende Kristalle ($1,5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$), maximal ($3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$), ca. 100 mg feineres Kristallmaterial.
Die WSe_2 -Rohmasse wurde aus stöchiometrischen Anteilen von Wolfram (Aldrich¹, 99,95 %) und Selen (Ventron², m99,999 %, t99,99 %) in einer Quarzampulle hergestellt. Die Temperatur wurde zunächst für 72 h bei 600°C gehalten und dann für 96 h auf 1050°C erhöht. Zur Kristallzüchtung wurde die Rohmasse in eine andere Quarzampulle ($\varnothing 30 \text{ mm}$, $l = 150 \text{ mm}$) überführt und 160 mg CaF_2 (Merck, reinst) und 15 mg/cm^3 Selen (Ventron, m99,999 %) zugesetzt. Die Zone der Rohmasse wurde im Ofen auf 1000°C erwärmt, die Kristalle wuchsen in der kälteren Zone bei 980°C . Die Züchtung lief über 300 h.
- abm002 (p- WS_2 , $WS_2 + Se 05.99$)
Vier große Kristalle ($8 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$), glatt und metallisch glänzend.
Es wurden 3,5 g WSe_2 eingesetzt, die in einem anderen Versuch hergestellt wurden, und 486 mg Selen als Transportmittel zugesetzt. In einer Quarzampulle ($V = 54 \text{ cm}^3$) wurde die Mischung mit 100°C/h auf 1000°C erwärmt und nach 24 h weiter auf 1100°C erwärmt. Diese Temperatur wurde für 100 h gehalten. Das Produkt besteht aus kleinen Kristalliten ($\geq 20 \mu\text{m}$) mit wenigen größeren Kristallen.
- abm003 (p- $Mo_xW_{1-x}Se_2$, $VG/109$)
Rund 10 mg Kristallmaterial ($3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) bis ($1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), ca. kleinere Kristalle.

¹Sigma-Aldrich, Saint-Louis, MO, USA.

²Ventron Corporation, Beverly, MA, USA.

- abm004 (p-WSe₂, WSe₂ - 47)
Sechs Kristalle mit Abmessungen von ca. 3 mm × 4 mm. Die Rohmasse wurde aus stöchiometrischen Anteilen von Wolfram (Aldrich, 99,95 %) und Selen (Alfa³, 99,999 %, t99,99 %) in einer Quarzampulle bei 600°C hergestellt. Nach 72 h wurde die Temperatur auf 1050°C erhöht und diese für 96 h gehalten. Die Kristallzüchtung erfolgte in einer anderen Ampulle (Ø 30 mm, l = 220 mm) mit einem Zusatz von 10 mg/cm³ Selen (Alfa, m99,999 %+, t99,99 %). Der Transport erfolgte über 320 h von 1000°C auf 980°C.
- abm005 (p-WSe₂, WSe₂ - 48)
Rund acht Kristalle mit 2 mm × 4 mm, ca. 1 g feines Kristallpulver mit kleinen Kristallen. Das zu Kristallzüchtung eingesetzte WSe₂-Pulver wurde aus stöchiometrischen Teile von Wolfram (Cerac⁴, 99,999 %) und Selen (Alfa, 99,999 %) in der Quarzampulle bei 600°C für 72 h und dann für 96 h bei 1050°C hergestellt. Die Kristalle wurden in einer Quarzampulle (Ø 30 mm, l = 220 mm) mit 10 mg/cm³ Selen (Alfa, m99,999 %, t99,99 %) über 320 h bei einer Temperatur von 990°C an der Rohmasse und 980°C im Kristallwachstumsbereich abgeschieden.
- abm006 (p-Nb_{0,2}Mo_{0,8}Se₂, Nb_{0,2}Mo_{0,8}Se₂)
Die Kristallmasse wurde aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis hergestellt. Dabei wurde die Temperatur der Ampulle für 48 h bei 450°C gehalten und dann für 240 h auf 1000°C erhöht. Kristalle schieden sich in kühleren Bereichen ab.
- abm007 (n-MoSe₂,)
Fünf Kristalle mit maximal 1,5 mm × 2 mm.
- abm008 (p-MoS₂, MoS₂ natur)
Große und mehrere Millimeter dicke Kristallmasse (ca. 2 cm × 2,5 cm), von der sich grausilberne, sehr rissige und nicht glatte Schichten ablösen lassen.
- abm009 (p-Nb_{0,3}Mo_{0,7}Se₂, Nb_xMo_{1-x}Se₂)
Ein Kristall mit (5 mm × 4 mm), Herstellung und Kristallwachstum wie bei abm006.
- abm010 (p-WS₂, WS 5c1)
Die Synthese wurde aus den Elementen in stöchiometrischen Anteilen von Wolfram (Alfa, m99,98 %) und Schwefel (Alfa, m99,9995 %) nacheinander bei 400°C für 24 h, bei 800°C für 24 h und bei 1000°C für 48 h durchgeführt. Die Züchtung erfolgte über 240 h in einer Quarzampulle (Ø 30 mm, l = 215 mm) unter Zusatz von 76 mg CaF₂ (Alfa, 99,9 %) und 8 mg/cm³ Iod (Merck, 99,8 %). Die Temperatur an der Rohmasse betrug 1050°C und im Kristallwachstumsbereich 100°C.

³Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA.

⁴Cerac Corporation, Milwaukee, WI, USA.

- abm011 (n- MoS_2 , 7266)
Zwei an der Oberfläche sehr unregelmäßige und eingerissene Kristalle mit Abmessungen von $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ und ($2,5\text{ mm} \times 2,5\text{ mm}$).
- abm012 (p- $MoSe_2$, $MoSe_2$ 14/09/00)
Etwa 10 mg Kristalle von $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$, einer von $3\text{ mm} \times 4\text{ mm}$, feinkristallines Pulver. 6,8 g (71 mmol) Molybdän und 11,6 g (147 mmol) Selen wurden an den Enden der Quarzglasampulle (\varnothing 30 mm, $l = 30 - 35\text{ cm}$) getrennt eingefüllt. Die Selseite wurde auf 685°C , die Wolframseite auf 1050°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion blieben geringe Reste von Selen an der Ampullenwand sichtbar.
- abm013 (n- WS_2 , WSe_2 14/09/00)
Ein Kristall von $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, rund zehn von $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$. 14,9 g (81 mmol) Wolfram und 12,8 g (162 mmol) Selen wurden an getrennte Enden einer Quarzglasampulle (\varnothing 30 mm, $l = 30 - 35\text{ cm}$) gegeben. Die Wolframseite wurde auf 1050°C und die Selseite auf 685°C erwärmt. Leichte Selenablagerungen blieben bei Reaktionsende sichtbar.
- abm014 (p- WS_2 , Rohmasse 09/06/99)
Feines Pulver aus silbergrauen Kristalliten mit Kantenlängen von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$. Pulvermasse aus dem Herstellungsexperiment von abm002.
- abm017 (p- WS_2 , Ampullenwandfilm, 103 10.01)
Unregelmäßig dicke, brüchige Filme von $1,5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$, die aufgrund des Wachstums auf der Ampullenwand gewölbt sind. Die Außenseite (Quarzwand) ist glatt, silbergrau und metallisch glänzend, die Innenseite zerklüftet mit senkrecht eingewachsenen Kristallen und von graugrüner (WO_3 ?) Pulvermasse bedeckt. 1,2 g Wolframdisulfid aus vorheriger Synthese, 27 mg WO_3 und 5 mg/cm^3 Iod wurden in einer Quarzampulle (\varnothing 20 mm, $l = 200\text{ mm}$) eingesetzt. Die Ampulle wurde beidseitig für 150 h auf 980°C erwärmt. Größere Kristallite bis 1 mm^2 wurden aufgefunden. Dann wurde für 120 h die runde Ampullenseite auf $\leq 1000^\circ\text{C}$ erwärmt, die andere auf 400°C . Es bildete sich am Boden ein 60 mm langer zur heißen Seite hin metallisch grügelber Film aus. Die Innenseite war wieder staubgrau, eingewachsene Kristallite waren in der Größe unverändert.
- abm018 (p- WS_2 , Ampullenwandfilm, 102 10.01)
Beschreibung wie bei abm017. Es wurden rund 1,5 g WS_2 in einer Quarzampulle (\varnothing 20 mm, $l = 200\text{ mm}$) eingesetzt und 100 mg WO_3 und 5 mg/cm^3 Iod zugesetzt. Die Ampulle wurde für 150 h auf 1000°C erwärmt, Transport von Kristallen besonders an die Enden wurde beobachtet. Die Abscheidung von splitterförmigen Kristallen von WOI_2 wurde festgestellt. In einer neuen Ampulle wurde das mittig angeordnete Pulver über 120 h erwärmt, die runde Seite wurde dabei auf 1000°C erwärmt und die abgeschmolzene auf ca. 400°C . Über 80 mm wurde ein Film abgeschieden, dessen metallische Färbung zum heißen

Ende hin grün wurde. Die Oberfläche nach innen hin war grün bis staubgrau. Schon vorher vorhandene Kristallite waren in ihrer Größe unverändert.

- abm019 (MoS₂, Rohmasse, SF5)

Feines graues Pulvermaterial mit metallisch glänzenden Kristalliten von maximal 0,1 mm × 0,1 mm.

In einer Quarzampulle wurden auf der linken Seite Wolframpulver und auf der rechten Schwefel in stöchiometrischem Verhältnis vorgelegt. Die Schwefelseite wurde mit 50°C/h auf 450°C erwärmt, die Wolframseite mit 50°C/h auf 800°C. Die Temperaturen wurden dann gehalten, bis zum Ende des Experiments nach 24 h.

9.5.2 Charakterisierung

Um die zunächst bis auf Herstellung und Zusammensetzung unbekanntes Kristallmaterialien genauer zu charakterisieren, wurden Hall- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt. Neben der Hallkonstanten R_H konnten die spezifische Leitfähigkeit σ , die Ladungsträgerkonzentration n bzw. p , sowie ihre Hallmobilität μ_H bestimmt werden.

Diese Messungen sind auch für die Herstellung ohmscher Halbleiter-Metallkontakte besonders wichtig, da in der Literatur gerade bei elektrochemischen Messungen nicht-ohmsche Rückkontakte wiederholt für fehlerhafte Ergebnisse verantwortlich waren [154, 155].

Auch für die Hall- und Leitfähigkeitsmessungen ist es wichtig, ohmsche Probenkontakte zu verwenden. Besonders bei nicht sehr hoch dotierten Halbleitern ist dazu eine möglichst geringe Barrierenhöhe nötig, die durch gute Anpassung der Austrittsarbeit des Metalls und des Fermi-niveaus im Halbleiter eingestellt werden kann.

In einer ersten Voruntersuchung wurden die Kristalle mit einem Seebeck-Meßgerät⁵ auf p- oder n-Leitung getestet (siehe Abb.9.4). Dabei werden eine heiße und eine kalte Meßspitze auf die Probe gedrückt und der positive oder negative Wert der Thermospannung abgelesen. Eine Abschätzung der Ladungsträgerkonzentration ist aus den Skalenwerten nur sehr grob möglich.

Fast alle Materialproben waren p-leitend. Entsprechend dem Halbleitermaterial und dem ungefähr zu erwartenden Fermi-niveau (siehe Abb.1.3 auf S.10), wurde bei ihnen mit Platin⁶, Gold⁷ oder Graphitleitkleber⁸, bei der n-leitenden mit Silberleitkleber⁹ oder Indium/Gallium-Legierung¹⁰ versucht, einen ohmschen Kontakt herzustellen.

Die vier für die Messungen benötigten Kontakte sollten nach van der Pauw punktförmig und am Probenrand angebracht werden.

⁵T-Probe Model 21; Solid State Measurements Inc., Pittsburgh, PA, USA.

⁶Leitplatin 308A; Demetron GmbH, Hanau.

⁷Leitgold M8001; Demetron GmbH, Hanau.

⁸Graphit33; Kontakt Chemie, CRC Industries Deutschland GmbH, Iffezheim.

⁹Leitsilber L100; Reichelt Elektronik GmbH, Sande.

¹⁰Am HMI hergestellte eutektische Mischung.



Abb. 9.4: Das Seebeckmessgerät zur Messung der Thermospannung

Die Messungen wurden an einer für Hall- und Leitfähigkeitsmessungen ausgelegten, computergesteuerten Apparatur durchgeführt. Aufbau und Durchführung sind im Abschnitt „Hall-Leitfähigkeitsmessungen“ ab Seite 63 näher beschrieben.

In einer ersten Strom-Spannungskennlinienaufnahme im Bereich von rund +1,5 V bis -1,5 V konnte meist schon am Kurvenverlauf entschieden werden, ob die vier Probenkontakte für weitere Hall- und Leitfähigkeitsmessungen hinreichend ohmsch waren. Proben mit deutlich nicht-linearen Kennlinien wurden verworfen. Außerdem sollten die jeweils zwischen den vier Kontakten gemessenen Widerstände zumindest in der gleichen Größenordnung sein.

Die Meßergebnisse sind in Tab.9.4 zusammengefaßt. Sie beruhen auf den Messungen, bei denen die verwendeten Kontakte den besten, linearen Strom-Spannungsverlauf lieferten. Die kursiven Werte können nur als grobe Richtwerte angesehen werden, da mit diesem Material keine wirklich ohmschen Kontakte erhalten wurden.

Messungen konnten nur an Materialien mit genügend groß ausgebildeten Einkristallen (ca. 1,5 mm \times 1,5 mm) durchgeführt werden.

Die angegebenen Meßfehler wurden automatisch aus dem statistischen Fehler von fünf Meßdurchgängen mit jeweils zwei Meßwerten bei Leitfähigkeits- und Hallmessungen berechnet. Bei den meisten Tabellenwerten wurde zusätzlich über mehrere Messungen an verschiedenen Proben gemittelt.

Bei den p-leitenden Proben war Platin in der Regel das geeignetste Kontaktmaterial, bei der n-leitenden Materialprobe die Indium-Gallium-Legierung.

Mat.Nr.	Material	Kontakt	R_H (cm^3/As)	n bzw. p (cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	ρ (Ωcm)
abm001	p-WSe ₂	Platin	693(78)	$9,0(10)\cdot 10^{15}$	95(14)	7,9(9)
abm002	p-WSe ₂	Platin	84(13)	$7,5(11)\cdot 10^{16}$	185(39)	0,45(7)
abm003	p-(MoW)Se ₂	Platin	$5,7(26)\cdot 10^3$	$1,1(5)\cdot 10^{15}$	$57(35)$	$100(42)$
abm004	p-WSe ₂	Platin	$8,6(13)\cdot 10^5$	$7,3(11)\cdot 10^{12}$	193(42)	4451(690)
abm005	p-WSe ₂	Platin	2635(960)	$2,4(9)\cdot 10^{15}$	245(130)	10,7(39)
abm006	p-MoSe ₂ (Nb)	Platin	9,10(16)	$6,9(12)\cdot 10^{17}$	48(12)	0,19(3)
abm008	n-MoS ₂ nat.	(Silber)				
abm012	p-MoSe ₂	Platin	337(48)	$2,3(6)\cdot 10^{16}$	138(32)	2,4(4)
abm013	n-MoSe ₂	In/Ga	$-1,8(6)\cdot 10^5$	$3,4(11)\cdot 10^{13}$	56(27)	$3,2(11)\cdot 10^3$
abm015	p-WSe ₂	Platin	$2,1(7)\cdot 10^6$	$3(1)\cdot 10^{12}$	51(24)	$4(1)\cdot 10^4$
abm016	p-WSe ₂	Platin	$5,9(18)\cdot 10^3$	$1,0(3)\cdot 10^{15}$	202(86)	29(9)
	p-WSe ₂	Gold	$12,0(14)\cdot 10^3$	$5,2(6)\cdot 10^{14}$	128(20)	93(20)
abm017	p-MoS ₂	Platin				14(7)
abm018	p-MoS ₂	Platin	8(2)	$7,5(18)\cdot 10^{17}$	11(3)	0,75(14)

Tab. 9.4: Übersicht über die Ergebnisse der Hall- und Leitfähigkeitsmessungen, wie die gemessene Hallkonstante R_H , die Ladungsträgerkonzentration n bzw. p, die Mobilität μ und den spezifischen Widerstand ρ . Bei abm017 und abm018 handelt es sich nicht um Einkristalle sondern um auf der Ampullenwand gewachsene Filme. Kursive Werte sind nur grobe Richtwerte aus Messungen mit nicht ohmschen Kontakten. Bei fehlenden Einträgen waren keine reproduzierbaren Messungen möglich. Die eingeklammerten Fehlerangaben beziehen sich auf die letzten Stellen, z.B. $10,6(22) = 10,6 \pm 2,2$. (MoW)Se₂ steht abgekürzt für Mo_xW_(1-x)Se₂.