

gungen eine ebene Substratscheibe in die Ampulle gelegt werden, da das Aufwachsen sicher mit den Temperaturverhältnissen an der Wandung in Verbindung steht.

Ein Ausweg könnte die Verwendung von Ampullen mit größeren Durchmessern und das elektrische Isolieren der Probenränder sein, so daß sie nur durch die Schicht hindurch mit dem Rückkontakt verbunden wäre.

Ergebnis

Bei Proben aus polykristallinen p- WS_2 -Filmen mit hoher Leitfähigkeit und sehr glatter, homogener Oberfläche, die während der Kristallzüchtung auf der Ampulleninnenwand aufwachsen, wurden lokal relativ hohe Photostromdichten gemessen. Aber auch die Dunkelstromdichten waren hoch und lagen bei kathodischem Stromfluß nahe der Diffusionsgrenzstromdichte. Eine starke Abnahme der Photostromdichte in den Photostromkennlinien ab ca. 100 mV vs. SCE zu negativerem Potential hin wird mit der Begrenzung durch Diffusion aufgrund des hohen kathodischen Dunkelstromes (Sperrstrom) in Verbindung gebracht.

In ortsaufgelösten Photostromaufnahmen zeigen sich senkrecht aus der Schicht herauswachsende Kristallite, deren Reste an der Probenrückseite mit dem Rückkontakt verbunden sind, als Bereiche erhöhter Photostromdichte, was mit der höheren Leitfähigkeit parallel zum Schichtgitter anstatt senkrecht dazu erklärt wird. Bei Fehlen dieser Kristallite ist die Photoaktivität gleichmäßig über die Probenfläche verteilt.

Besonders mit größeren Abmessungen und ebener Schicht könnte sich dieser auch mechanisch noch handhabbare Probentyp für chemische Oberflächenbehandlungen und ihre vergleichende Untersuchung an einer Probe gut eignen.

9.13 MoS_2 - und WS_2 -Dünnschichten durch Sulfurieren

Durch Sulfurieren, der chemischen Umsetzung der Metalle oder ihrer Oxide mit elementarem Schwefel oder Schwefelwasserstoff, können ebene und photoaktive MoS_2 und WS_2 -Dünnschichten vom Schichtgittertyp erhalten werden. Die beschriebenen Schichten wurden am HMI von Dr. Fiechter hergestellt.

9.13.1 WS_2 -Dünnschichten auf Saphir-Substrat

Erste durch Sulfurieren erhaltene WS_2 Dünnschichten wurden auf einem Substrat aus Saphir³¹ hergestellt, dessen Oberfläche von der (001)-Netzebene gebildet wurde. Ähnliche Versuche mit verschiedenen Substraten sind auch in [170] beschrieben. Wegen der hohen Temperaturbeständigkeit und der besonders glatten (001)-Oberfläche erscheint Saphir als ein geeignetes Substrat. Probleme mit der Schichthafung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schichten

³¹(001)-Saphir; ESCETE Single Crystal Technology B.V., Enschede, NL.

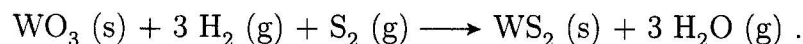
und Substrat und der hohen Temperaturdifferenzen zwischen Herstellung der Schichten und der Durchführung der folgenden Experimente bei Raumtemperatur sind bekannt [123, 170].

Nach Dr. Fiechter [153] wurde das Saphirsubstrat mit aufeinander folgenden Schichten von 20 nm Chrom, 100 nm Platin, 3 μm Wolfram(VI)oxid und abschließend 10 nm Natriumchlorid bedampft. Während die Chromschicht die Haftung der Schichten auf dem Glas verbessern soll, wird von der NaCl-Schicht eine Förderung bevorzugten Wachstums der während der Sulfurierung entstehenden WS₂-Schicht mit (001)-Textur, also von Kristalliten von Typ II mit paralleler Orientierung zum Substrat, erwartet.

Die Reaktion wurde in einer Quarzglasampulle ($l = 110$ mm; $\varnothing = 15$ mm) durchgeführt, in die neben dem beschichteten Substrat 29,71 mg Schwefel eingefüllt wurde. Vor dem Verschließen der Ampulle wurde Wasserstoffgas bis zu einem Druck von 0,3 bar eingefüllt.

Zu Beginn wurde die Ampulle für 12 h auf 250°C erwärmt, dann über 4 h auf 900°C hochgeheizt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Schließlich wurde sie wieder mit 100°C/h bis auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Bruttoreaktionsgleichung für die Sulfurierung von Wolfram(VI)oxid mit Schwefel in Gegenwart von Wasserstoff ist nach [170]:



Da ein Gleichgewicht zwischen Schwefel und Wasserstoff und andererseits Schwefelwasserstoff besteht, sollte auch bei 900°C Schwefelwasserstoffs in nicht unerheblicher Menge verfügbar sein. Es kann daher angenommen werden, daß die Reaktion nicht nur unter Beteiligung von Schwefeldampf sondern auch von Schwefelwasserstoff ablaufen kann.

Bei anschließenden Texturmessungen mit dem Röntgendiffraktometer wurden eine überwiegende (001)-Textur der WS₂-Kristallite und das Vorhandensein von restlichem WO₃ festgestellt.

Bevor mit geplanten photoelektrochemischen Messungen an dieser WS₂-Schicht begonnen werden sollte, wurde die sehr glatt und homogen erscheinende Oberfläche der Probe mit einem Raster-Elektronenmikroskop³² zusammen mit Dr. Bogdanoff (HMI) näher untersucht.

In der REM-Aufnahme in Abb.9.31 a erkennt man, wie außergewöhnlich eben und homogen die Oberfläche erscheint. Nur einzelne Staubteilchen sind zu erkennen.

Während der elektronenmikroskopischen Messungen zerriß aber die Schicht spontan in hunderte kleine z.T. aufgerollte Bruchstücke, wie sie in Abb.9.31 b gezeigt sind. Möglicherweise hat die wahrscheinliche negative Aufladung der Schicht dabei eine Rolle gespielt. Vor allem aber verdeutlicht diese Beobachtung, wie stark diese Schicht mechanisch gespannt war.

³²LEO 400; LEO Elektronenmikroskopie GmbH, Oberkochen.

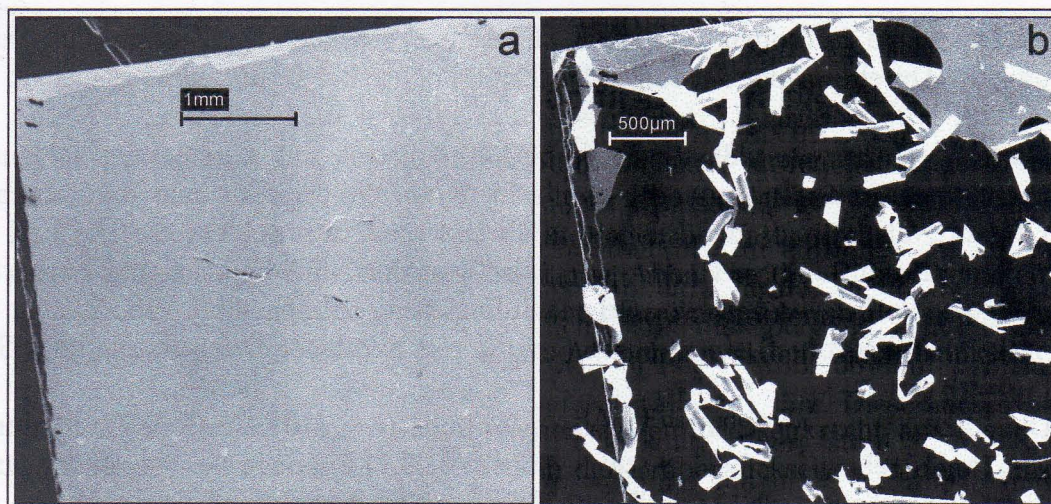


Abb. 9.31: Starke mechanische Spannungen einer WS_2 -Dünnschichtprobe, hergestellt durch Sulfurieren einer Wolframoxidschicht auf Saphirsubstrat.

a) Homogene glatte Schicht in einer REM-Aufnahme.

b) Spontanes Zerreißen des Films bei der REM-Untersuchung.

Elektrochemische Messungen wurden auch an anderen ähnlichen Proben daher nicht mehr durchgeführt, da es nicht sinnvoll erschien, derart gespannte und schlecht auf dem Substrat haftende Schichten zu Proben für SMSC-Messungen im Elektrolyten weiterzuverarbeiten.

Allerdings sollen sich gerade diese Proben in anderen Arbeiten [170] als sehr photoaktiv gezeigt haben.

Ergebnis

Sehr homogene und ebene Dünnschichten aus WS_2 mit überwiegender (001)-Textur konnten durch Sulfurieren von WO_3 -Schichten auf einem (001)-Saphirsubstrat hergestellt werden. Diese Schichten sind aber aufgrund der verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten stark mechanisch gespannt. Die untersuchte Probe zerriß während einer REM-Untersuchung spontan.

Daher erscheinen diese Schichten, solange das Problem der Schichthftung nicht gelöst ist, als ein ungeeignetes Probenmaterial für Messungen mit dem SMSC.

9.13.2 WS_2 -Dünnschichten auf Glimmer-Substrat (Muskovit)

Aufgrund der Erfahrungen mit der schlechten Schichthftung bei Verwendung eines Saphirsubstrates, wurde in einem neuen Versuch Glimmer (natürlicher Muskovit) als Substrat verwendet. Die glatte, ca. 0,3 mm dicke Glimmerschicht wurde mit einer Nickelschicht (100 Å) und einer folgenden WO_3 -Schicht (7000 Å) bedampft.

In der verschlossenen Quarzglasampulle (\varnothing 15 mm; l = 100 mm) wurde die WO₃-Probe zusammen mit 27,3 mg Schwefel und in einer Wasserstoffatmosphäre mit einem Druck von 0,3 bar für 2 bei 900°C sulfuriert [153].

Nach der Reaktion war die Oberseite der Probe mit einem feinen, tiefschwarzen, leicht abwischbaren Flaum bedeckt, wie er für winzige senkrecht zum Substrat stehende WS₂-Kristallite vom Typ I typisch ist. Das Glimmersubstrat hat nach der Reaktion, vielleicht durch Wasserverlust, eine faltigere Struktur bekommen und ist, besonders beim Zerteilen sehr brüchig. Auch die sulfurierte Oberfläche war sehr empfindlich.

Eigentlich sollte Muskovit nur im Temperaturbereich bis 500°C verwendet werden, besser könnten sich Substrate aus Phlogopit eignen, ebenfalls einem Schichtsilicat, welches bis ca. 1000°C beständig sein soll [171].

Zur Präparation einer Probe für orts aufgelöste Photostrommessungen mit dem SMSC wurde die WS₂-Probe mit dem Skalpell in mehrere kleinere Teile zerlegt und einer davon mit Epoxidharz auf einem Messingsubstrat mit Vespelummantelung befestigt (siehe Abb.9.32 a). Ein größerer Bereich der Probenoberfläche wurde mit einem Pinsel von anhaftendem schwarzen Kristallbelag befreit und durch die metallisch grau erscheinende WS₂-Schicht hindurch versucht, Teile der Nickelschicht freizulegen. Wie in Abb.9.32 a zu erkennen ist, wurde an der Seite großflächig Silberleitlack³³ auf der Nickel- und der Halbleiterschicht aufgebracht und damit eine leitende Verbindung zum Messing-Rückkontakt hergestellt.

Bis auf den kleinen, etwas heller als die tiefschwarze Umgebung erscheinenden Teil in der linken oberen Ecke der Probe, wurde die ganze Oberfläche mit Epoxidharz isoliert.

Eine folgende orts aufgelöste Photostrommessung (siehe Abb.9.32 b) konnte wegen der geringen Photoaktivität nur mit einer hohen Lichtintensität von 2,8 W/cm² durchgeführt werden. Zum besseren Vergleich mit anderen ebenfalls nicht mit der üblichen Lichtintensität von 100 mW/cm² belichteten Proben wurde sie in Einheiten der Quantenausbeute dargestellt. Die Photostromabbildung wurde bei -0,6 V vs. SCE gemessen. Wie manuell durch Verstellen des Potentials ausprobiert wurde, waren die Photostromdichten bei diesem Potential maximal. Aufgrund dieser Beobachtung ist anzunehmen, daß es sich bei dieser Schicht wieder um ein p-leitendes Halbleitermaterial handelt.

Trotzdem war die Quantenausbeute mit maximal 120 ppm, was einer gemessenen Photostromdichte von 128 μ A/cm² entspricht, ausgesprochen gering.

Ergebnis

WS₂-Schichten konnten durch Sulfurieren einer 7000 Å dicken WO₃-Schicht über 100 Å Nickel auf einem Glimmersubstrat (Muskovit) hergestellt werden. Für die hohen Temperaturen bis 900°C, bei denen die Sulfurierung durchgeführt wurde, war das Substrat aber nicht wirklich geeignet. Es wurde brüchiger und bekam eine leicht faltige Oberfläche.

³³Leitsilber L100; Reichelt Elektronik, Sande.

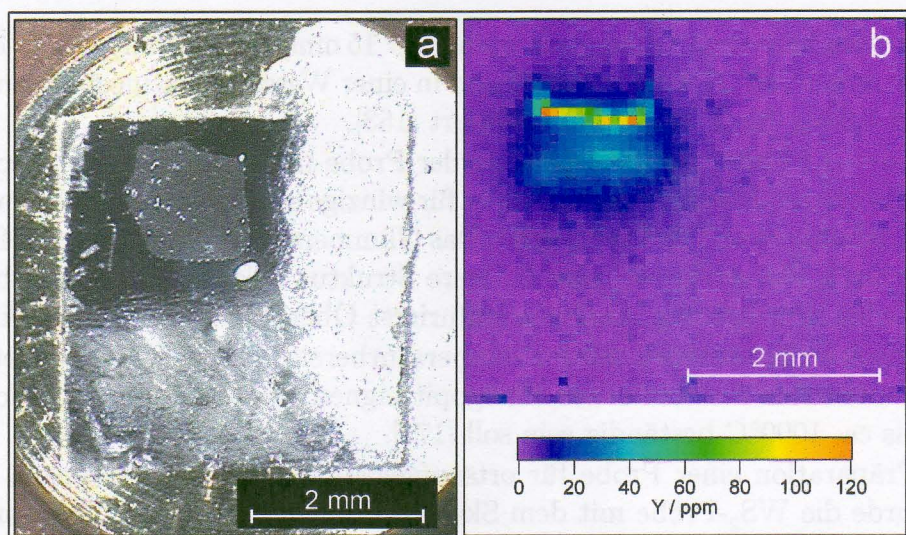


Abb. 9.32: WS_2 -Schicht durch Sulfurieren von WO_3 (7000 Å) auf Glimmer. (Rückkontakt: 100 Å Ni)

a) Videoaufnahme des schwarzen photoaktiven Bereichs auf dem Glimmersubstrat. Mit Leitsilber kontaktiert, Epoxidversiegelt.

b) Photostromaufnahme bei $-0,6\text{ V}$ vs. SCE mit hoher Lichtintensität: niedrige, inhomogene Verteilung der geringen Quantenausbeute Y . (Probe absm028; I_{Licht} $2,8\text{ W/cm}^2$; $\varnothing_{\text{spot}}$ $111\ \mu\text{m}$; l_{step} $100\ \mu\text{m}$; $0,05\text{ M I}_2 / 1\text{ M I}^-$; Ni-Kontakt.)

Die über die Nickelschicht rückkontaktierte Halbleiterschicht war mit einem schwarzen, flaumigen Kristallitbelag (wahrscheinlich WS_2 -Kristallite vom Typ I) bedeckt und zeigte eine nur sehr geringe Photoaktivität, die ungleichmäßig über die Oberfläche verteilt war.

Für kombinatorische Messungen zu chemischen Oberflächenbehandlungen sollte dieser Probentyp wenig geeignet sein.

9.13.3 Sulfurierte Mo- und W-Bleche

Die einfachsten Substrate für die Herstellung von MoS_2 - und WS_2 -Schichten durch Sulfurieren sind sicher die entsprechenden Metallbleche.

Für die Versuche wurden Molybdänblech (Alfa³⁴, 99,95 %) und Wolframblech (Alfa, 99,95 %) in Form runder Scheiben ($\varnothing = 10\text{ mm}$, $d = 0,5\text{ mm}$) eingesetzt, die in der geschlossenen Ampulle in einer Wasserstoffatmosphäre mit Schwefel zur Reaktion gebracht wurden. Die Sulfurierungen wurden in einer Quarzglasampulle ($\varnothing = 15\text{ mm}$; $l = 100\text{ mm}$) bei 950°C über einen Zeitraum von 16 h durchgeführt, wobei vor Verschließen der Ampulle 25 mg Schwefel und Wasserstoff von 0,3 bar zugegeben wurden [153].

³⁴Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA.

Da bekannt ist, daß Natriumchlorid die Textur entstehender MoS₂- und WS₂-Schichten beeinflussen kann, wurden in einer Reihe vor der Sulfurierung durch Eintauchen NaCl-Lösungen verschiedener Konzentration (10⁻⁴ M, 10⁻³ M und 10⁻² M) auf die Metallbleche aufgebracht und vor dem Sulfurieren eingetrocknet [153]. Es wird angenommen, daß das aufgebrachte Lösungsvolumen jeweils etwa ca. 0,1 ml betrug.

Die runden Molybdänscheiben waren nach Ende der Sulfurierung mit einer sehr festen Schicht von dunkelgrauem MoS₂ überzogen, worauf noch eine feine fast schwarze flaumige Schicht abgeschieden war. Diese Proben sind in Abb.9.33 a gezeigt.

Dem Augenschein nach nahm die Menge an schwarzem Belag, wahrscheinlich senkrecht zum Substrat orientierte Typ I-Kristalle, mit der Menge des vor der Sulfurierung aufgebrachten Natriumchlorids zu. Beim Vergleich in Abb.9.33 a muß aber berücksichtigt werden, daß Probe ab063 (ganz links) erst nach einer Reihe von elektrochemischen Messungen aufgenommen wurde und vorher etwas dunkler war. Der kreisrunde Abdruck der Silikondichtung des Probenhalters ist an ihr ebenfalls noch zu erkennen. Die anderen Proben wurden dagegen vor Beginn weiterer Messungen aufgenommen.

Bei den WS₂-Proben war die hellgraue, glänzende Sulfidschicht, insbesondere mit steigendem NaCl-Zusatz, weit weniger glatt, sondern bildete eine rissige Struktur und löste sich, wie in Abb.9.33 b gezeigt ist, z.T. großflächig von der Oberfläche ab. Ein schwarzer Belag, wie bei den MoS₂-Proben, wurde hier nicht beobachtet.

Die aus Mo- und W-Blechen durch Sulfurieren erhaltenen Sulfidproben waren mechanisch ausgesprochen stabil. Das Metall war ringsum ca. 0,15 mm dick mit der Sulfidschicht überzogen, die sich farblich deutlich vom helleren Metall abhob. Auch bei den WS₂-Proben konnte das Metall zum Kontaktieren trotz der oberflächlich blättrigen Struktur nur sehr mühsam durch Abschaben und Schleifen freigelegt werden.

Zur Untersuchung der Photoaktivität wurden orts aufgelöste Photostrommessungen im Iod/Iodid-Elektrolyten mit dem SMSC-Aufbau durchgeführt.

Erste photoelektrochemische Messungen mit dem SMSC an einer ohne NaCl-Zusatz hergestellten MoS₂-Probe (ab063) sind in Abb.9.34 gezeigt.

Ihre Dunkelstromkennlinie (siehe Abb.9.34 c) zeigt eine ab etwa 200 mV vs. SCE steil ansteigende anodische und unterhalb 0 V vs. SCE fast konstante kathodische Stromdichte um 1 mA/cm². Da die kathodische Grenzstromdichte noch nicht im Bereich der Diffusionsgrenzstromdichte von 4,17 mA/cm² liegt, spricht dieser Verlauf dafür, daß es sich um einen p-leitenden Halbleiter handelt, bei dem der Ladungstransfer durch die geringere Zahl der verfügbaren Elektronen begrenzt wird.

Leider können diese Proben nicht ohne weiteres mittels Hall- und Leitfähigkeitsmessungen hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit, der Ladungsträgerkonzentration und Mobilität charakterisiert werden, da der nicht zu entfernende Metallkern die Ergebnisse verfälschen würde. Und das Rückkontaktmaterial, Mo oder W, ist ebenfalls fest vorgegeben. Analog hergestellte völlig durchsulfurierte Metallbleche mit geringerer Dicke könnten aber stellvertretend entsprechend charakterisiert werden.

Die Photostromkennlinie in Abb.9.34 b zeigt im Potentialbereich von 300 mV vs.

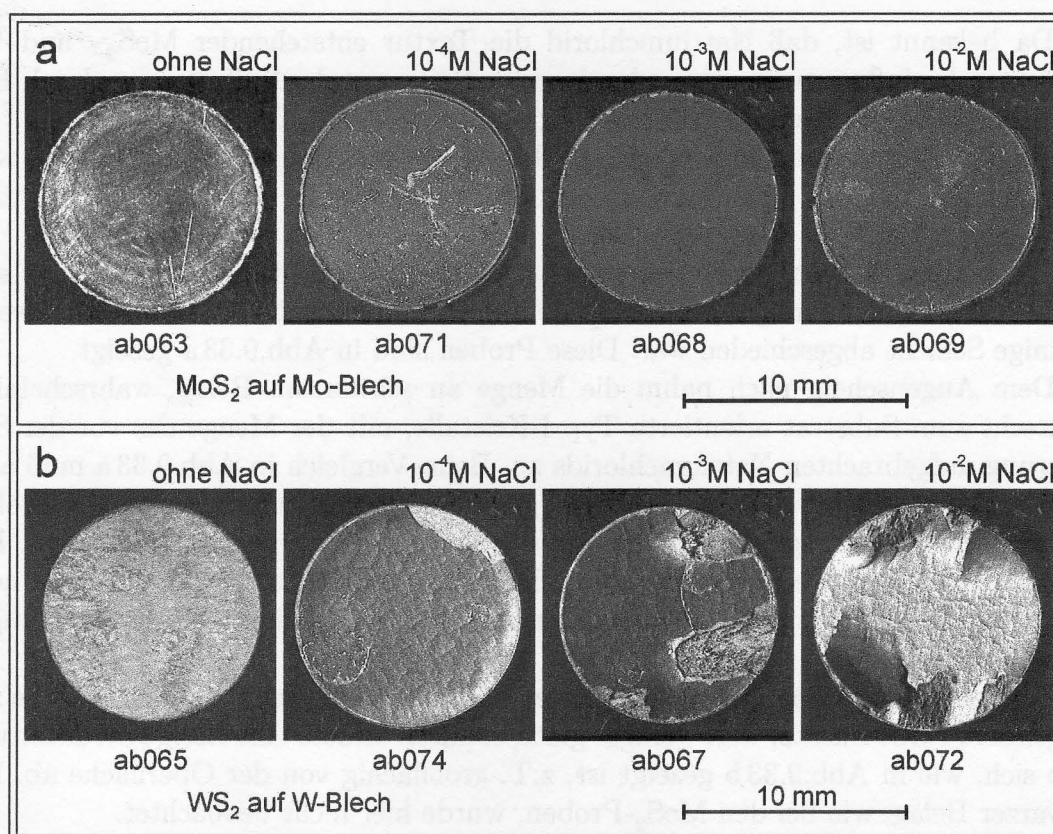


Abb. 9.33: p - MoS_2 - und WS_2 -Schichten durch Sulfurierung von mit Lösungen unterschiedlicher NaCl-Konzentration behandelten Mo- und W-Blechen :
 a) MoS_2 : Glatte, homogene, graue Schichten, an der Oberfläche mit leicht ablösbarem tiefschwarzem Flaum bedeckt. (ab063 nach elektrochem. Messungen)
 b) WS_2 : metallisch graue, schuppige Schichten, bei steigendem NaCl-Gehalt verstärktes Abblättern an der Oberfläche.

SCE bis 50 mV vs. SCE einen starken Anstieg der kathodischen Photostromdichte, deren Betrag aber mit bis zu $4,5 \mu A/cm^2$ sehr gering bleibt. Weiter zu negativeren Potentialen wird der Photostrom wieder zunehmend herabgesetzt. Da hier eine Begrenzung durch Diffusion wegen des relativ großen Spielraumes, die der Summe von kathodischer Photo- und Dunkelstromdichte bis zum Erreichen der Diffusionsgrenzstromdichte bleibt, nicht angenommen wird, muß ein anderer Mechanismus dafür verantwortlich sein.

Eine mögliche Erklärung ist die Annahme eines gleichrichtenden Schottky-Kontaktes zwischen dem Molybdän-Rückkontakt und der MoS_2 -Halbleiterschicht. Aufgrund der energetischen Lage der Austrittsarbeit ihrer Elektronen sind Mo und W als Kontaktmaterial für ihre jeweiligen p -leitenden Sulfide nicht geeignet. Wegen seines nicht-ohmschen Verlaufes könnte der Rückkontakt für den Rückgang des Photostroms mit zunehmend negativem Potential verantwortlich sein.

Schließlich muß noch angemerkt werden, daß die lock-in-Technik, die hier zur

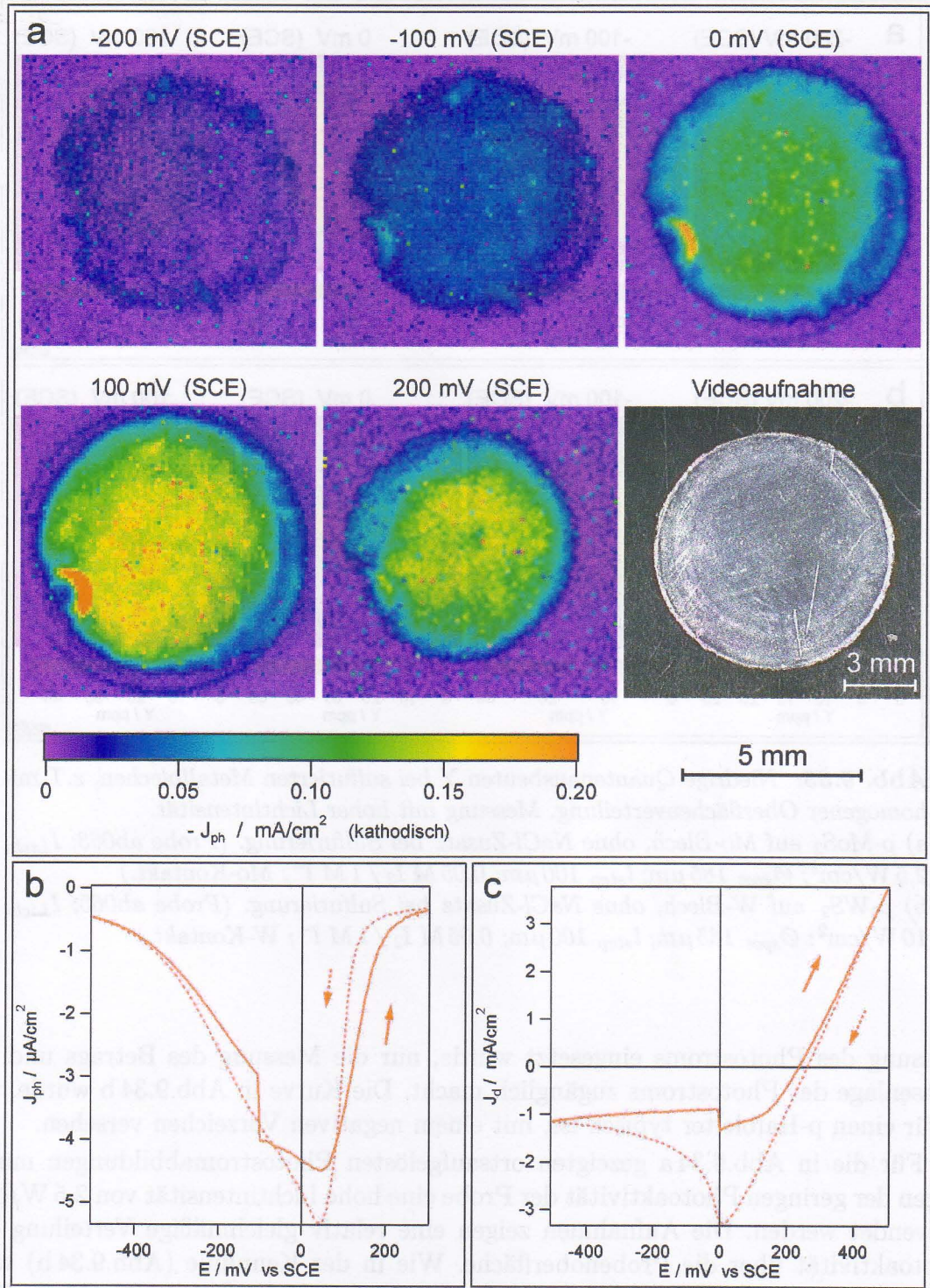


Abb. 9.34: p-MoS₂-Schicht durch Sulfurieren von Molybdänblech:

a) Photostromaufnahmen zeigen eine relativ gleichmäßige Verteilung des geringen Photostroms. ($I_{\text{Licht}} 2,5 \text{ W/cm}^2$; $\varnothing_{\text{spot}} 185 \mu\text{m}$; $l_{\text{step}} 100 \mu\text{m}$; $0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$.)

b) Photostromkennlinie (Halogenlampe 51 mW/cm^2)

c) Dunkelstromkennlinie

(Probe ab063; wirksame Fläche 39 mm^2 ; $0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$; Mo-Kontakt.)

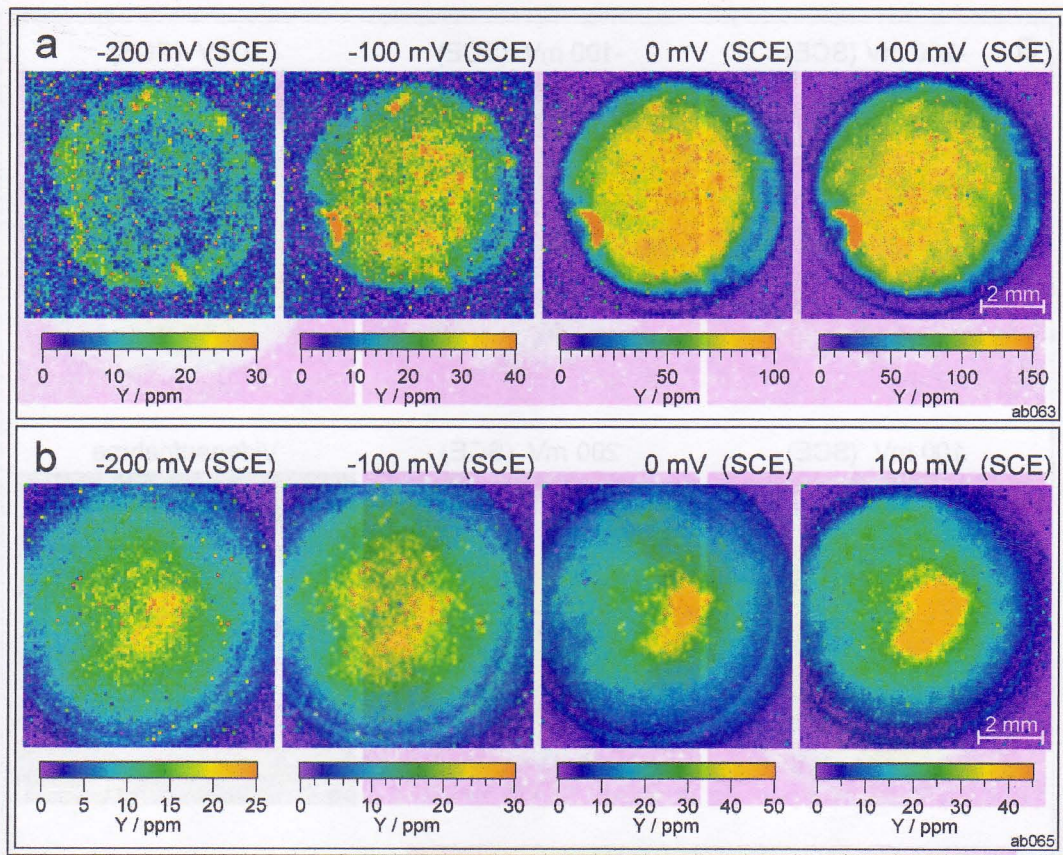


Abb. 9.35: Niedrige Quantenausbeuten Y bei sulfurierten Metallblechen, z.T mit homogener Oberflächenverteilung. Messung mit hoher Lichtintensität.

a) p - MoS_2 auf Mo -Blech, ohne $NaCl$ -Zusatz bei Sulfurierung. (Probe ab063; I_{Licht} $2,5 W/cm^2$; \varnothing_{spot} $185 \mu m$; l_{step} $100 \mu m$; $0,05 M I_2 / 1 M I^-$; Mo -Kontakt.)

b) p - WS_2 auf W -Blech, ohne $NaCl$ -Zusatz bei Sulfurierung. (Probe ab065; I_{Licht} $10 W/cm^2$; \varnothing_{spot} $185 \mu m$; l_{step} $100 \mu m$; $0,05 M I_2 / 1 M I^-$; W -Kontakt.)

Messung des Photostroms eingesetzt wurde, nur die Messung des Betrags und die Phasenlage des Photostroms zugänglich macht. Die Kurve in Abb.9.34 b wurde, wie es für einen p -Halbleiter typisch ist, mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Für die in Abb.9.34 a gezeigten orts aufgelösten Photostromabbildungen mußte wegen der geringen Photoaktivität der Probe eine hohe Lichtintensität von $2,5 W/cm^2$ verwendet werden. Die Aufnahmen zeigen eine relativ gleichmäßige Verteilung der Photoaktivität über die Probenoberfläche. Wie in der Kennlinie (Abb.9.34 b) wird eine maximale kathodische Photostromdichte (ca. $0,2 mA/cm^2$) bei $100 mV$ vs. SCE erreicht. Zu positiveren wie negativeren Potentialen nimmt die Photostromdichte ab, wobei die Abnahme im positiveren Bereich aber deutlich schwächer ausfällt als in der Photostromkennlinie (Abb.9.34 b), während die Abnahme im negativen Potentialbereich stärker ausgeprägt ist.

Wegen des Aufbaus des verwendeten Probenhalters steht bei den scheibenförmigen

gen Proben nicht die gesamte Probenfläche mit der Elektrolytlösung in Kontakt, sondern nur der mittlere Bereich mit einem Durchmesser von 7 mm. In der Videoaufnahme der Probe (ab063) in Abb.9.34 a kann neben der glatten, gleichmäßigen Oberfläche auch der leicht dunkler gefärbte, während der Messungen freiliegende Bereich, erkannt werden.

Auch die anderen Proben, an denen elektrochemische Messungen durchgeführt wurden, (MoS₂: ab068, ab069; WS₂: ab065, ab074) hatten Dunkelstromkennlinien, die in Verlauf und Betrag der Kennlinie der Probe ab063 sehr ähnlich waren und daher hier nicht mehr gezeigt werden. Es wird aufgrund des Dunkelstromkennlinienverlaufes angenommen, daß es sich bei allen diesen Proben um p-Leiter handelt, auch wenn die folgenden Photostromaufnahmen, bei denen die tatsächlich auftretende Abnahme des Photostroms bei positiven Potentialen über 200 mV vs. SCE nicht gezeigt ist, einen anderen Eindruck vermitteln.

Bei allen folgenden ortsaufgelösten Photostrommessungen mußten hohe Lichtintensitäten von 2,5 W/cm² bis zu 10 W/cm² verwendet werden, um auswertbare Ergebnisse zu erhalten. Um den Vergleich der Proben zu vereinfachen, wurden die Photostromabbildungen in Einheiten der Quantenausbeute dargestellt.

In Abb.9.35 a sind Photostromabbildungen der nicht mit NaCl behandelten MoS₂-Probe ab063 gezeigt und zum Vergleich in Abb.9.35 b die der unbehandelten WS₂-Probe ab065. Auch bei der WS₂-Probe nimmt die maximale Quantenausbeute im Potentialbereich von -200 mV bis 100 mV vs. SCE um ca. 80 % zu, aber die Quantenausbeute beträgt weniger als 30 % von der der MoS₂-Probe. Außerdem ist die Photostromdichteverteilung bei dieser Probe sehr anisotrop, und die beobachtete Zunahme der Photostromdichte beschränkt sich auf einen räumlich klar umrissenen Bereich etwa in der Probenmitte. Möglicherweise hängt dies mit der blättrigen Struktur der Oberfläche der WS₂-Proben zusammen, die in der Videoaufnahme der Probe ab065 (links in Abb.9.33 b) gerade in den Randbereichen zu erkennen ist.

Da bei den anderen WS₂-Proben das Problem mit den abblätternden Oberflächen offenbar mit steigendem NaCl-Zusatz anwuchs, waren nur die Proben ab065 und ab074 für elektrochemische Messungen geeignet. In einer Photostromkennlinienmessung zeigte die Probe ab074 eine besonders schwache Photoaktivität. Auf ortsaufgelöste Messungen an dieser Probe wurde daher verzichtet.

Die Auswirkungen der Behandlung mit Natriumchlorid sind in Quantenausbeuteabbildungen zweier MoS₂-Proben in Abb.9.36 dargestellt.

Gegenüber der unbehandelten Probe (ab063) in Abb.9.35 werden an beiden Proben, besonders an der mit 10⁻³ molarer NaCl-Lösung behandelten, lokal höhere Quantenausbeuten gemessen. Dabei schwankt die lokale Verteilung der Photoaktivität bei beiden Proben stark. Es bilden sich ausgedehnte lokale Maxima heraus, die bei der nächsten Aufnahme bei einem anderen Potential nicht mehr auftreten. Statt dessen treten neue Maxima an anderen Positionen auf. Dabei sind die Übergänge sehr fließend und bei einzelnen Potentialen können auch homogene Verteilungen ohne Maxima beobachtet werden.

Im Vergleich scheint insgesamt die Quantenausbeute ausgehend von der unbe-

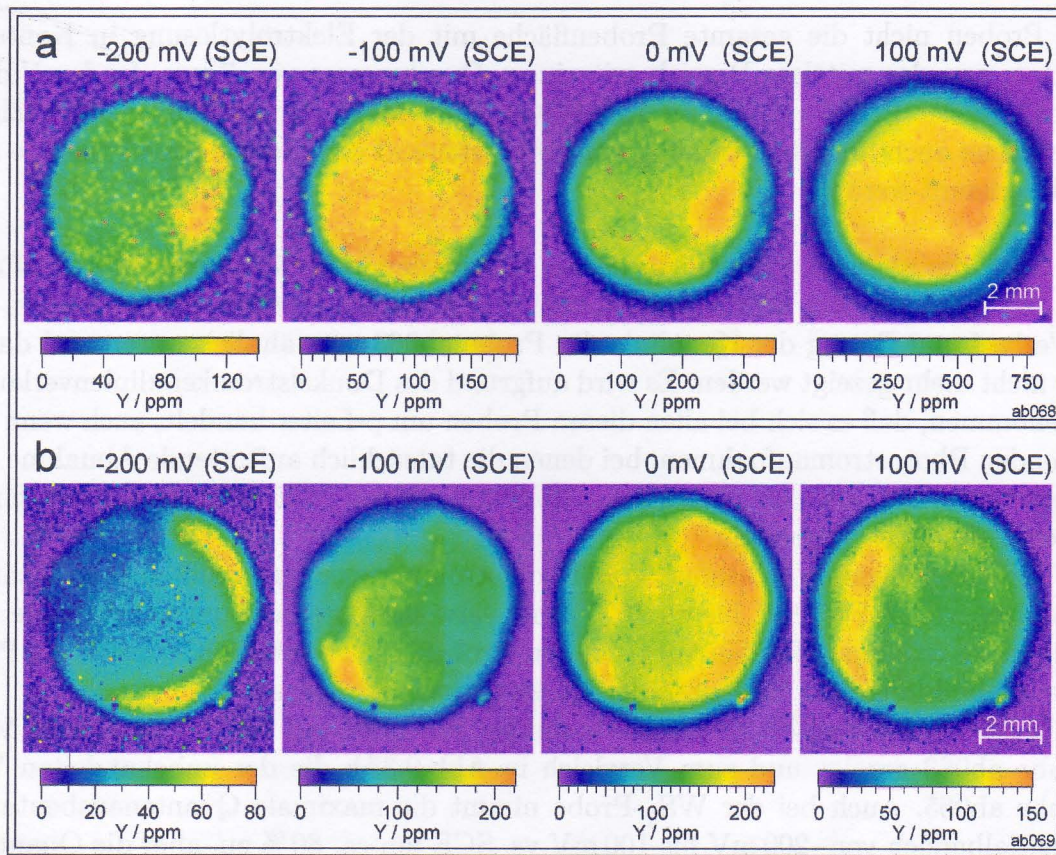


Abb. 9.36: Bessere Quantenausbeuten Y bei mit $NaCl$ -Zusatz sulfurierten Molybdänblechen, z.T. homogene Oberflächenverteilung. Messung mit hoher Lichtintensität.

- a) p - MoS_2 auf Mo -Blech, vor Sulfurierung in 1 mM $NaCl$ getaucht. (Probe ab068; I_{Licht} 3,23 W/cm²; \varnothing_{spot} 190 μ m; l_{step} 140 μ m; 0,05 M I_2 / 1 M I^- ; Mo -Kontakt.)
 b) p - MoS_2 auf Mo -Blech, vor Sulfurierung in 10 mM $NaCl$ getaucht. (Probe ab069; I_{Licht} 3,23 W/cm²; \varnothing_{spot} 190 μ m; l_{step} 100 μ m; 0,05 M I_2 / 1 M I^- ; Mo -Kontakt.)

handelten MoS_2 -Probe bei Behandlung mit 10 mM $NaCl$ anzuwachsen und mit 1 mM $NaCl$ noch weiter zu steigen. Die geringe Zahl der Proben und die etwas unpräzise Art des Aufbringens des Natriumchlorids vor der Sulfurierung mit der Möglichkeit einer bevorzugt lokalen Auswirkung, lassen zwar auf eine Verbesserung der Quantenausbeute mit $NaCl$ schließen, aber über die Abhängigkeit von der Menge sollte besser noch keine Aussage gemacht werden.

Ergebnis

Die Sulfurierung von Molybdän- und Wolframblechen lieferte stabile aber nur sehr schwach photoaktive Proben mit z.T. isotroper Verteilung der gemessenen Photostromdichten. Vermutlich führte der nicht-ohmsche Metall-Halbleiterrückkontakt zu

einer Verminderung der Photoaktivität. Die MoS₂-Proben hatten sehr glatte Oberflächen mit schwarzem, flaumigem Belag (vermutlich Typ I Kristallite), die WS₂-Schichten dagegen abblätternde, rissige Oberflächen ohne Beläge. Mit zunehmender NaCl-Zugabe vor der Sulfurierung wurde eine Steigerung der Photoaktivität bei MoS₂-Proben und eine zunehmende Verschlechterung der Oberflächenbeschaffenheit bei WS₂-Proben beobachtet.

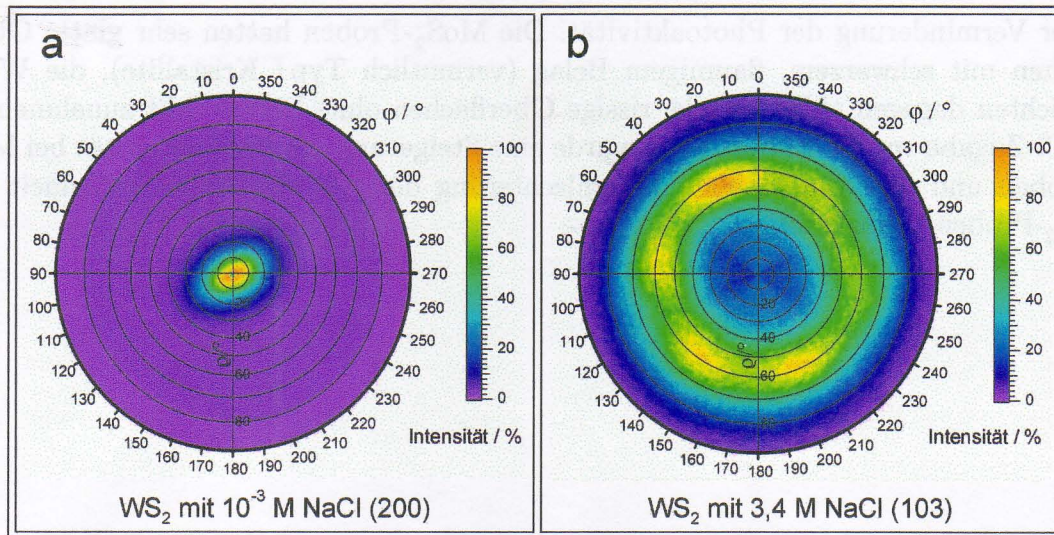


Abb. 9.37: Textur einer WS_2 -Schicht mit parallel zum Wolframsubstrat orientierten Kristalliten bzw. ihrer (002)-Netzebenen, hergestellt aus nach Eintauchen in 10^{-3} M NaCl sulfuriertem Wolframblech:

a) Messung des Röntgenreflexes der (002)-Netzebenen ($2\theta = 14,32^\circ$): Zum Substrat parallele Kristallite, da der Kippwinkel ρ nahe 0 ist.

b) Messung des Röntgenreflexes der (103)-Netzebenen ($2\theta = 39,52^\circ$): Zum Substrat parallele Kristallite, da der Kippwinkel $\rho \approx 57^\circ$ etwa $56,461^\circ$, dem berechneten Winkel zwischen (002)- und (103)-Netzebenen entspricht. Wegen der hexagonalen Symmetrie werden sechs einzelne Reflexe beobachtet.

9.14 Texturmessungen an MoS_2 - und WS_2 -Schichten

An allen untersuchten Proben konnten durch Texturmessungen verschiedene räumliche Orientierungen von Kristalliten (Texturen) nachgewiesen werden. Eine Übersicht über das Verfahren wird in Abschnitt 7 auf S.67 gegeben. Die Messungen wurden zusammen mit K. Diesner (HMI) und Dr. Fiechter (HMI) durchgeführt und mit dem in dieser Arbeit selbstentwickelten Programm Polplot (siehe S.291) ausgewertet.

Die Messungen wurden an im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen oder analog hergestellten WS_2 - und MoS_2 -Proben durchgeführt. Sie wurden durch Sulfurieren der Metallbleche nach vorhergehendem Aufbringen unterschiedlicher Mengen von Natriumchlorid hergestellt, wobei sie in NaCl-Lösungen mit exponentiell variiertem Konzentration eingetaucht wurden. Die zuletzt vermessenen Molybdän- und Wolframbleche waren von der gleichen Art wie die als Substrat bzw. Edukt für die Sulfurierung verwendeten.

9.14.1 Textur von WS_2 aus sulfuriertem Wolframblech

Die Texturmessung einer durch Sulfurieren von Wolframblech nach Eintauchen in 10^{-3} M NaCl-Lösung hergestellten WS_2 -Schicht ist in Abb.9.37 a gezeigt. Durch Ein-