

**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  $\rho$  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-

stellen eines festen Beugungswinkels von  $2\theta = 14,32^\circ$  wurde für die Texturmessung der Reflex der (002)-Netzebenen ausgewählt, die parallel zu den van der Waalsschen Ebenen der Schichtgitterhalbleiterkristallite liegen. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, wird ein starker Röntgenreflex gemessen, wenn die Probe nicht gekippt wird ( $\rho = 0^\circ$ ). Dieses Resultat wurde unabhängig vom Natriumchloridgehalt der Tauchlösungen bei allen durch Sulfurieren der Wolframbleche hergestellten WS<sub>2</sub>-Proben erhalten.

Dieser Röntgenreflex wird nur gemessen, wenn die Probe um höchstens  $15^\circ$  gegen die Ausgangslage gekippt ist. Das bedeutet, daß die (002)-Ebenen der Kristallite, und damit die Kristallitschichten selbst weitgehend parallel zur Probenoberfläche orientiert sind.

Theoretisch hätte auch der Reflex der (001)-Netzebenen, die mit doppeltem Netzebenenabstand parallel zu den (002)-Ebenen liegen, zur Messung verwendet werden können. Aber bei der vorliegenden Struktur der Schichtgittermaterialien sind gemäß einer Ausschlußregel alle Reflexe der Form  $[00\ell]$  mit ungeradzahligem  $\ell$  nicht beobachtbar.

Die Kristallite liegen alle mit einer Abweichung von höchstens  $15^\circ$  parallel zur Probenschicht. Möglicherweise erklärt diese Orientierung die schuppige Struktur der WS<sub>2</sub>-Schicht und die leichte flächige Ablösung von Teilen der Schicht parallel zum Substrat (siehe Abb.9.33 b, S.162).

Zu dem gleichen Resultat führt die Aufnahme in Abb.9.37 b, in der für die Beugung der Reflex der (103)-Netzebenen durch Einstellen eines Beugungswinkels von  $2\theta = 39,52^\circ$  ausgewählt wurde. Es sind sechs einzelne, ringförmig angeordnete und zusammenlaufende Reflexe zu erkennen, die bei einem Kippwinkel  $\rho \approx 57^\circ$  maximal werden. Wie mit einem Computerprogramm<sup>35</sup> berechnet wurde, beträgt der Winkel zwischen den (002)- und (103)-Ebenen im hexagonalen System  $56,46^\circ$ . Da bei maximalen Reflexsignalen die Probe fast genau um diesen Winkel gekippt wurde, bedeutet dies, daß die (002)-Ebenen parallel zur Probenschicht ausgerichtet sind.

Aufgrund der hexagonalen Symmetrie werden hier nicht nur ein, sondern sechs einzelne Reflexe von sechs Netzebenenscharen ( $(\bar{1}03)$ ,  $(\bar{1}13)$ ,  $(013)$ ,  $(113)$ ,  $(103)$ ,  $(0\bar{1}3)$ ) gemessen [172]. Damit zeigt dieses Ergebnis auch, daß es sich um Kristallite mit hexagonaler Symmetrie handelt.

## Ergebnis

In Texturmessungen an WS<sub>2</sub>-Schichten, die durch Sulfurierung von Wolframblechen unter vorheriger NaCl-Behandlung hergestellt wurden, wurde herausgefunden, daß die Kristallite bzw. ihre (002)-Netzebenen mit einer Abweichung bis zu  $15^\circ$  parallel zur Probenoberfläche orientiert sind. Die Konzentration der zur Oberflächenbehandlung verwendeten NaCl-Lösungen hatte darauf keinen Einfluß. Die hexagonale Symmetrie der Kristallite wurde mit einer Messung der Reflexe der (103)-Ebenen gezeigt, in der symmetriebedingt sechs Reflexe beobachtet wurden.

<sup>35</sup>Cryscomp von Dr. habil. J. Bohm, IKZ Adlershof, Berlin.

### 9.14.2 Textur von $MoS_2$ aus sulfuriertem Molybdänblech

Bei den  $MoS_2$ -Schichten wurden völlig andere Texturen als bei den  $WS_2$ -Proben aufgefunden. Der weit überwiegende Teil der Kristallite war statistisch verteilt und nur ein kleiner Teil orientiert.

In Abb.9.38 a und Abb.9.38 b ist dieselbe Texturmessung des Reflexes der (002)-Netzebenen ( $2\theta = 14, 37^\circ$ ) in einer zweidimensionalen und einer dreidimensionalen Darstellung gezeigt. Die Probe ist eine  $MoS_2$ -Schicht, die durch Sulfurieren eines Molybdänblechs nach Eintauchen in 3,4 M NaCl-Lösung hergestellt wurde.

Bei einer statistischen Verteilung der Kristallite würde man theoretisch ein konstantes Meßsignal für alle Dreh- und Kippwinkel der Probe erwarten. In der Praxis zeigt sich aber in diesem Fall, daß die gemessene Reflexintensität zum Rand hin bei größeren Kippwinkeln  $\rho$  abnimmt. Man erhält einen abgerundeten Verlauf auf konstantem Untergrund, wie es in Abb.9.38 b gut zu erkennen ist. Der überwiegende Teil der Kristallite ist damit regellos angeordnet.

In der Abbildung sind diesem Grundsignal ein Peak bei  $\rho = 0^\circ$  und ein breiter Ring mit einem Maximum bei  $\rho = 63^\circ$  (siehe Abb.9.38 b) überlagert. Auch der Ring zeigt ein Muster aus vier relativ schwachen, kreisförmig angeordneten Maxima.

Dieser Peak bei einem Kippwinkel von  $\rho = 0^\circ$  zeigt das Vorhandensein von parallel zur Probenoberfläche orientierten Kristalliten an.

Auch schräg unter einem Winkel von  $63 \pm 10^\circ$  zur Probenoberfläche stehende Kristallite (Typ I) treten auf, wie aufgrund der ringförmig erhöhten Intensität bei einem Kippwinkel von  $\rho = 63^\circ$  (siehe Abb.9.38 b) geschlossen werden kann. Die vier Maxima im Bereich des Ringes zeigen eine weitere Orientierung der unter  $\approx 63^\circ$  relativ zur Probenfläche stehenden Kristallite an. Sie sind gegeneinander gedreht, weswegen das Reflexsignal als Ring über alle Drehwinkel  $\phi$  gemessen wird, aber gewisse Vorzugsorientierungen zueinander werden aufgrund der Maxima im Ring festgestellt.

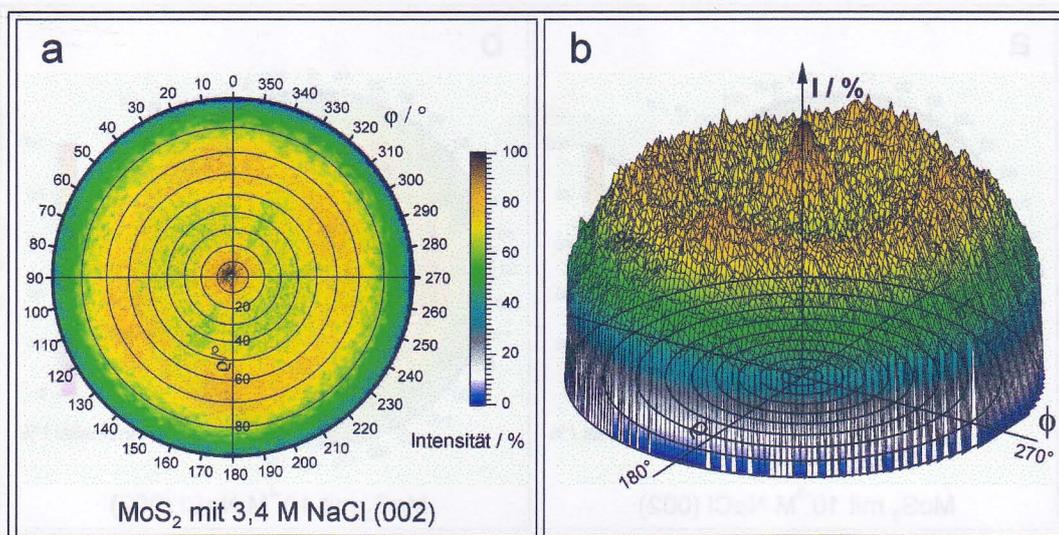
Das Auffinden von schräg unter  $63 \pm 10^\circ$  zur Probenoberfläche stehenden Kristalliten in der Texturmessung deckt sich gut mit der Beobachtung eines schwarzen Flaums an der Probenoberfläche bei allen durch Sulfurieren der Mo-Bleche hergestellten  $MoS_2$ -Proben. Dieser Flaum kann nun als schräg stehende Kristallite (Typ I) interpretiert werden.

Bei zwei anderen mit NaCl vor der Sulfurierung behandelten Proben wurden unter dem gleichen mittleren Winkel von  $\approx 63^\circ$  zur Oberfläche stehende Kristallite in Texturmessungen beobachtet. Diese sind in Abb.9.39 a für die mit  $10^{-3}$  M NaCl vor der Sulfurierung behandelte Probe ab068 und in Abb.9.39 b bei der mit  $10^{-4}$  M NaCl behandelten Probe ab071 dargestellt.

Videoaufnahmen der Proben sind in Abb.9.33 a auf S.162 gezeigt, Abbildungen der lokalen Quantenausbeute in Abb.9.36 a auf S.166.

Der wesentliche Unterschied bei beiden Proben ist, daß bei der mit  $10^{-3}$  M vor der Sulfurierung behandelten Probe ab068 keine parallel zur Probenoberfläche orientierten Kristallite nachgewiesen wurden, wogegen in der mit  $10^{-4}$  M NaCl behandelten Probe ab071 solche Kristallite gefunden wurden.

Allerdings wurde auch bei hier nicht gezeigten Texturmessungen an anderen  $MoS_2$



**Abb. 9.38:** Textur einer MoS<sub>2</sub>-Schicht mit statistisch verteilten und orientierten Kristalliten, Messung des Reflexes der (002)-Netzebenen ( $2\theta = 14,38^\circ$ ):

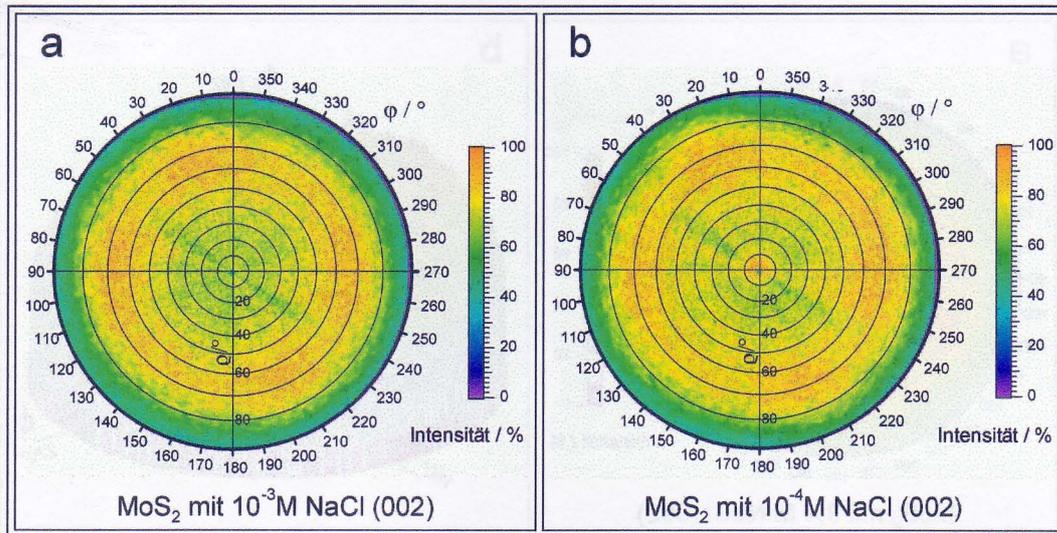
- a) Parallel zur Probenoberfläche orientierte Kristallite (Peak bei  $\rho = 0^\circ$ ), schräg unter  $\rho \approx 70^\circ$  zur Probenoberfläche stehende Kristallite (ringförmiges Maximum bei  $\rho \approx 70^\circ$ ) und statistisch verteilte Kristallite (hohes Untergrundsignal);
- b) 3D-Darstellung von a): Statistische Orientierung der meisten Kristallite wegen gleichmäßiger Intensitätsverteilung mit abgerundetem Intensitätsverlust mit wachsenden Kippwinkeln  $\rho$ , parallel (Peak bei  $\rho = 0^\circ$ ) und schräg zur Probenoberfläche stehende Kristallite (ringförmiges Maximum  $\rho \approx 70^\circ$ ).

-Proben keine proportionale Abhängigkeit des Verhältnisses von immer gefundenen schräg stehenden und nicht immer auftretenden parallel zur Probenoberfläche orientierten Kristalliten gefunden. So wurde der im Verhältnis größte Anteil paralleler Kristallite mit genauester Orientierung bei einer mit  $10^{-2}$  M NaCl behandelten Probe gefunden, er nahm in der Reihe  $10^{-2}$  M, 3,4 M,  $10^{-4}$  M und  $10^{-3}$  M ab.

Bei beiden Proben traten wieder die Maxima im Ring bei  $\rho \approx 63^\circ$  auf, die eine leichte Bevorzugung bestimmter Orientierungen der Kristallite zueinander anzeigen.

Dieses Phänomen wurde auch schon in elektronenmikroskopischen Aufnahmen an anderen ähnlichen Proben beobachtet [172]. Die Kristallite können dabei auch verwachsen, bzw. verzwilligt vorkommen. REM-Aufnahmen von schräg unter großem Winkel auf der Probenoberfläche stehenden WS<sub>2</sub>-Kristalliten, möglicherweise auch mit einer schwach ausgeprägten Orientierung zueinander, sind in [170] gezeigt.

Im Prinzip wäre es möglich, daß sie an den Kanten einer parallel auf der Oberfläche liegenden Kristallitschicht angewachsen sind, bei denen aufgrund der hexagonalen Symmetrie eine gewisse Orientierung zueinander nicht unwahrscheinlich wäre. Da diese Maxima aber bei der Messung an Probe ab068 ebenfalls auftraten, obwohl bei dieser Probe keine parallel orientierten Kristallite auftraten, erscheint diese Hypothese eher unwahrscheinlich, es sei denn, die parallele Schicht wäre so dünn, daß



**Abb. 9.39:** Textur von  $\text{MoS}_2$ -Schichten mit parallel und schräg zum Substrat orientierten Kristalliten (Reflexe der (002)-Schichten bei  $2\theta = 14,37^\circ$ ):

- a) Probe ab068 ohne parallel zur Oberfläche orientierte Kristallite bzw. (002)-Schichten. (Probe ab068, vor der Sulfurierung mit  $10^{-3}$  M NaCl behandelt)
- b) Probe ab071 mit parallel zur Oberfläche orientierten Kristalliten bzw. (002)-Schichten (Peak bei  $\rho = 0^\circ$ ). (Probe ab071, vor der Sulfurierung mit  $10^{-4}$  M NaCl behandelt)

sie nicht mehr in der Texturmessung beobachtet werden könnte.

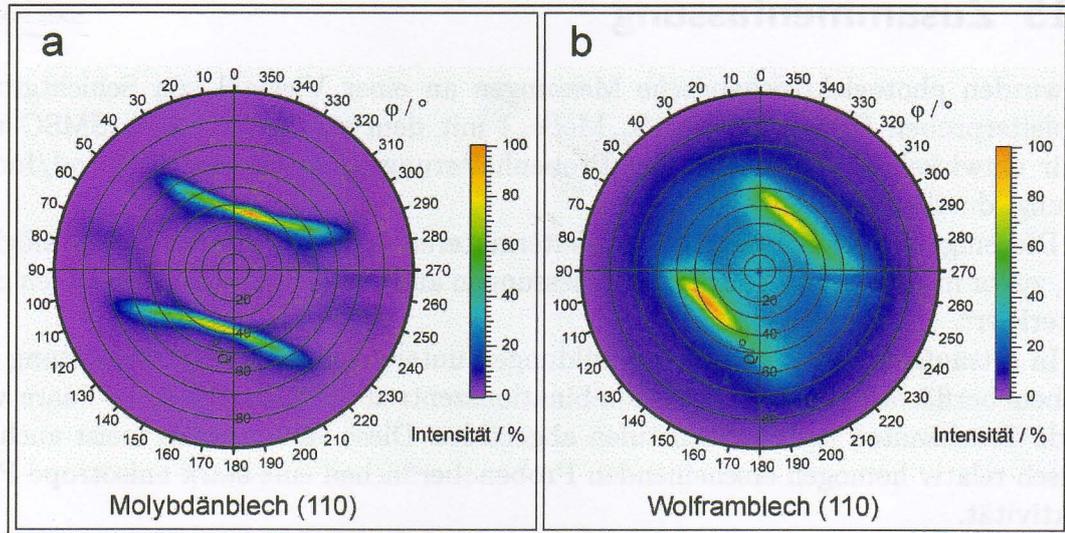
Es wird angenommen, daß diese schräg auf der Oberfläche stehenden Kristallite den bei allen diesen  $\text{MoS}_2$ -Schichten beobachteten tiefschwarzen flaumigen Belag bilden.

Eine mögliche Erklärung für das zumeist beobachtete Vorkommen auch parallel zur Probenoberfläche orientierter Kristallite ist das auch in der Literatur beschriebene „Umklappen“ der Orientierung ab einer gewissen Schichthöhe senkrecht oder schräg unter steilem Winkel auf der Oberfläche aufgewachsener Kristallite.

### Ergebnis

Die Texturmessungen an durch Sulfurierung von Mo-Blechen nach NaCl-Behandlung hergestellten  $\text{MoS}_2$ -Schichten zeigten immer eine weit überwiegend statistische Anordnung der Kristallite bzw. ihrer (002)-Netzebenen. Zu einem geringeren Teil wurden bei allen Proben auch unter einem Winkel von  $63 \pm 10^\circ$  zur Probenoberfläche stehende Kristallite aufgefunden. Diese Kristallite sind zu einem schwachen Grad auch zueinander geordnet orientiert. Es wird davon ausgegangen, daß diese Kristallite den an den Proben beobachteten schwarzen flaumigen Belag bilden.

Bei den meisten Proben wurden auch parallel liegende Kristallite gefunden. Ihr bei verschiedenen Proben unterschiedliches Verhältnis zu den schräg aufgewachsenen Kristalliten wird möglicherweise durch die Menge des aufgetragenen NaCl beeinflusst,



**Abb. 9.40:** Textur durch Walzen von Molybdän- und Wolframblechen:  
 a) Molybdänblech, Reflex der (110)-Netzebenen bei  $2\theta = 40,51^\circ$   
 b) Molybdänblech, Reflex der (110)-Netzebenen bei  $2\theta = 40,21^\circ$

wofür aber kein proportionaler Zusammenhang gefunden wurde.

### 9.14.3 Textur von Molybdän- und Wolframblechen

Bei den Molybdän- und Wolframblechen handelt es sich nicht um Einkristalle, sondern um Metallpulver die nach dem Sintern zu Blechen gewalzt wurden. Beim Walzen können sich Kristallite in bestimmte Vorzugsrichtungen orientieren, die in einer Texturmessung, wie in Abb.9.40, ein von einer Gleichverteilung abweichendes Muster aufweisen. Für diese Messungen wurden mit  $2\theta = 40,51^\circ$  (Mo) bzw.  $40,21^\circ$  (W) die (110)-Netzebenen ausgewählt. Da Molybdän und Wolfram kubisch raumzentrierte Gitter bilden [173], liegen die (110)-Netzebenen so im Raum, daß sie die kubischen Elementarzellen quer in trigonale Prismen halbieren.

#### Ergebnis

Auch bei den Wolfram- und Molybdäns substraten wurde eine Textur der Kristallite gefunden, die auf das Walzen des durch Sintern hergestellten Materials zurückgeführt wird.