

2 Verwendete Halbleitermaterialien

2.1 WS_2 , WSe_2 , MoS_2 und $MoSe_2$ - Schichtgitterhalbleiter aus der Gruppe der Übergangsmetalldichalkogenide

Die in dieser Arbeit als Absorber eingesetzten Materialien gehören zur Gruppe der Übergangsmetalldichalkogenide, genauer zur Gruppe der Molybdän- und Wolframsulfide und -selenide. Ausführliche Beschreibungen dieser um Schichtgitter kristallisierenden Materialien und dessen Eigenschaften finden sich in Jaegermann, Tributsch⁷⁶ und Wilson, Joffe.⁷⁷



Abbildung 2.1: MoS_2 Kristall (natürliche Probe, polykristallines Material, Fundort: Prokopstollen, Tschechien)

Es handelt sich um eine Sandwich-Struktur mit der Abfolge CMeC, CMeC mit C: Chalcogenatomen und einer Dicke von 0.316 nm. Die Schichten werden untereinander durch schwache van der Waals Kräfte zusammengehalten, was Grund für die geringe Härte und gute Spaltbarkeit dieser Materialien ist. Innerhalb der Schicht werden die Atome durch kovalente Bindung zusammengehalten, besitzen aber auch einen leicht

ionischen Charakter. Die Kristallstruktur mit der typischen Abfolge der Schichten ist in Abbildung 2.2 zu sehen.

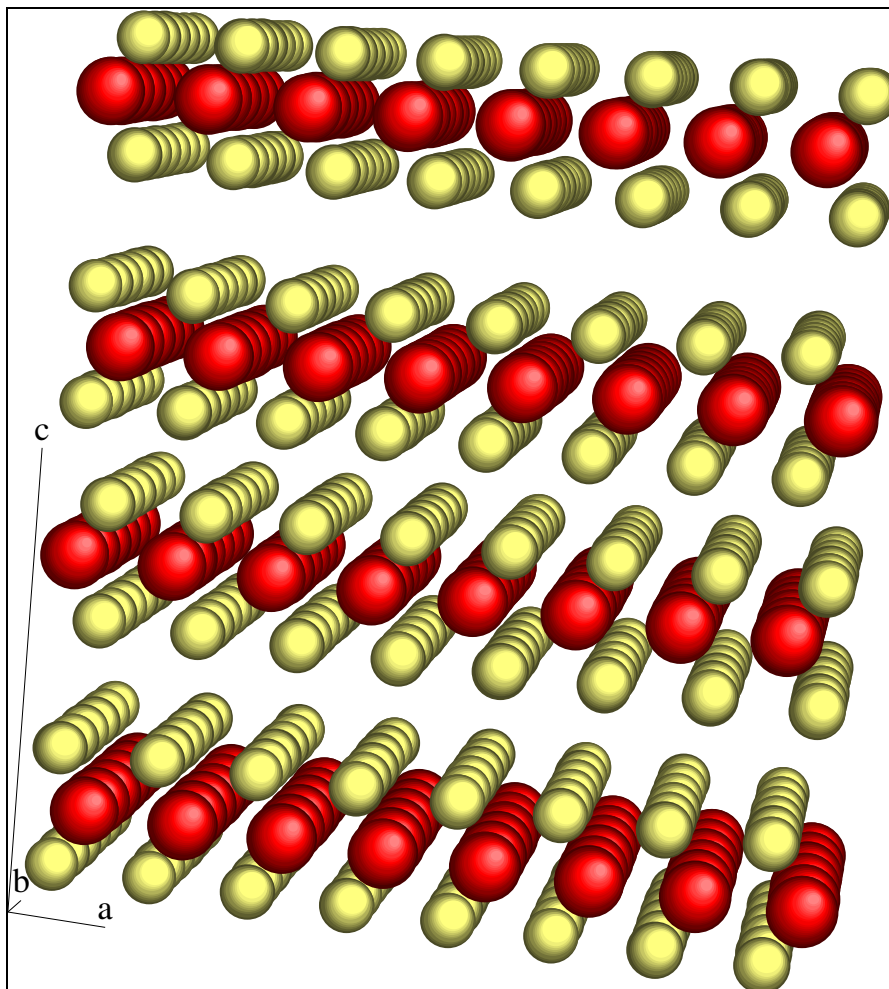


Abbildung 2.2: Kristallstruktur WS_2 , Blick in die 010 Richtung

Die Metallatome werden trigonal prismatisch von 6 Chalkogenatomen koordiniert. Die Abstände der einzelnen Atomlagen sind in Tabelle 1 aufgeführt:

Tabelle 1: Abstände zwischen den einzelnen Atomlagen für MoS₂ und WS₂ in hexagonaler Form^a

Material	R (M _{vdW1-} M _{vdW2}) [nm] (1)	R (M _{vdW1-} M _{vdW2}) [nm] (2)	R (M-S) [nm] (3)	R (S _{vdW1-} S _{vdW2}) [nm] (4)	R (S _{vdW1-} S _{vdW2}) [nm] c(5);⊥c(6)
2H-MoS ₂	0.641 ⁷⁸	0.317 ^{79,80}	0.241 ^{97,99}	0.347 ⁹⁷ 0.349 ⁹⁹	c0.319 ⁹⁷ ⊥c0.316 ⁹⁷
2H-WS ₂		0.315 ⁸¹	0.241	0.353	c0.315 ⊥c0.314

Aufgrund der Struktur werden sie gerne als Feststoffschmiermittel genutzt, insbesondere in der Vakuum-, Raumfahrt-, und Automobilindustrie.^{82,83} Außerdem eignen sich diese Materialien als Katalysatoren bei der Hydrodesulfurisierung,^{84,85,86,87} als Elektroden in Batterien mit hoher Energiedichte⁸⁸ und als Interkalationswirt, zur Herstellung neuer Materialien.^{89,90,91,92,93,94,95}

In letzter Zeit ist das wissenschaftliche Interesse an dieser Materialgruppe wieder erwacht, wegen der Möglichkeit Fulleren-ähnliche Strukturen (Nanopartikel) mit Wolfram und Molybdänsulfiden herzustellen.^{96,97,98,99,100,101} Ferner wären diese Materialien als Wasserstoffspeicher geeignet.¹⁰²

In der Kristallographie werden zwei Untertypen unterschieden: die hexagonale und die rhomboidale Form. Für eine vollständige Translation genügen im Hexagonalen 2 Schichten (2H) und rhomboidalen 3 Schichten (3R). Schematisch sind die Strukturen in Abbildung 2.3 gegeben:

^a Mit dem Index vdW1 sind Atome innerhalb einer einzelnen Schicht gemeint, mit vdW2 Atome zwischen zwei Schichten. ||c ist der Abstand parallel zur c-Richtung, ⊥c ist der Abstand senkrecht zur c-Achse.

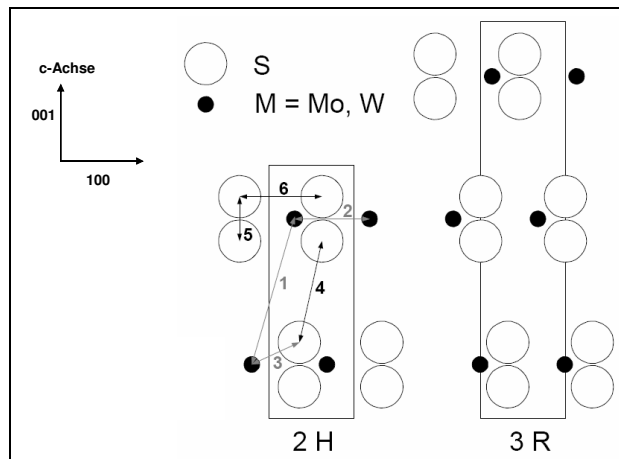


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Stapel S-Mo-S bzw. S-W-S für die zwei Polytypen, 2H und 3R. Gut erkennbar die gegenseitige Verschiebung der Stapel¹⁰³

2H Form kristallisiert in der dihexagonal-bipyramidalen Kristallklasse (D_{6h} nach Schönflies), und die 3R Form in der ditrigonal-pyramidalen Kristallklasse (C_{3v})(siehe Abbildung 2.3).

Wegen des schichtgitterförmigen Aufbaus zeigen die Materialien sehr starke anisotrope Eigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit unterscheidet sich um den Faktor 1000 zwischen senkrechter und paralleler Richtung zur c-Achse.⁷⁷ Die thermische Leitfähigkeit unterscheidet sich um den Faktor 10.^{104,105} Da die Leitfähigkeit vor allem parallel zu den Schichten sehr stark ausgeprägt ist, wird ähnlich dem Graphit von zweidimensionalen Metallen gesprochen.

Tabelle 2: Abmessungen der Elementarzelle und Symbole der Raumgruppe nach Schönflies für die in 2H und 3R kristallisierende Variante der Mo- bzw. W-Chalkogenide¹⁰⁶

Stapelvariante	a/Å	c/Å	Raumgruppe	Quelle
2H _b -MoS ₂	3.16	12.29	D_{6h}^4	107
3R-MoS ₂	3.17	18.38	C_{3v}^5	105
2H _b -MoSe ₂	3.288	12.92	D_{6h}^4	108
3R-MoSe ₂	3.299	19.392	C_{3v}^5	106
3R-WS ₂	3.162	18.50	D_{6h}^4	105
2H _b -WSe ₂	3.282	12.937	C_{3v}^5	105

Der energetisch obere Teil der Valenzbänder bei MoS₂, WS₂, WSe₂ und MoSe₂ wird durch das 4d_{z²}-Orbital des Metalls gebildet. Bei MoS₂ überlappt der untere Teil dieses Bandes mit dem 3p Orbital des Schwefels. Die 4d_{z²} Orbitale stehen senkrecht auf den Schichten.^{98,102,109}

Das Leitungsband wird von den 4d_{xy}- und 4d_{x²-y²} Orbitalen gebildet. Die Leitungsbandorbitale liegen parallel zu den Schichten.^{96,97,110}

Das Besondere an der Bandstruktur der Molybdän- und Wolframdichalkogenide ist, dass bei Anregung mit sichtbarem Licht nicht Elektronen aus dem bindenden tieferen p-Orbital ins Leitungsband angehoben werden, sondern aus dem nicht bindenden inneren d-Orbital (dies gilt für nicht zu hohe Lichtenergie unter 3 eV). Diese Halbleiter sind wegen ihrer speziellen Bandstruktur inert gegen Korrosion, selbst in oxidierenden Elektrolyten.^{111,112,113,114,115} Untersuchungen haben bestätigt, dass das Valenzband aus

den antibindenden d_{z^2} Metallzuständen höhere Zustände, und aus den Zuständen des nichtmetallischen p_z Orbitalen tiefere Zustände bildet.^{116,117}

Würden, wie bei vielen anderen Halbleitern, die Elektronen aus den bindenden p -Orbitalen angeregt, würde dies zu einer starken Korrosion führen (z.B. CdS ,¹¹⁸ andere Schichtgitterhalbleiter wie ZrS_2 und HfS_2).

Die chemische Stabilität bei Lichtanregung im Elektrolyten macht diese Materialien zu besonders geeigneten Kandidaten für die photoelektrochemische Solarzelle.

2.2 TiO_2

Titandioxid erweist sich bis heute als das am besten geeignete Material für die Injektionssolarzelle.^{119,120,121} Außerdem ist es interessant wegen seiner Fähigkeit zur photokatalytischen Wasserspaltung^{122,123} und als Photokatalysator bei der Abwasserreinigung^{124,125,126} vom Interesse. Oberflächen, die mit TiO_2 bedeckt werden, besitzen geruchsmindernde und antibakterielle^{127,128,129,130} Eigenschaften.

Ein sich stark entwickelnder Industriezweig (vor allem in Japan) ist die Entwicklung von selbstreinigenden Oberflächen (Abbildung 2.4), die aus mit TiO_2 bedeckten Materialien bestehen und die photokatalytischen Eigenschaften des TiO_2 bei UV-Bestrahlung nutzen.^{131,132,133,134,135,136,137,138,139} Es wurden z.B. mit TiO_2 bedeckte Kacheln für Krankenhäuser entwickelt, die bei UV-Bestrahlung Mikroorganismen abtöten. Eine weitere interessante Eigenschaft des TiO_2 ist die sog. Superhydrophilizität, die z.B. Oberflächen vor dem Beschlagen mit Kondenswasser schützen kann (Abbildung 2.5). Kommerziell wird dieses Material schon seit Jahren als weißes Pigment für Farben, Plastik, Tinte, Zahnpasta und Papier verwendet.

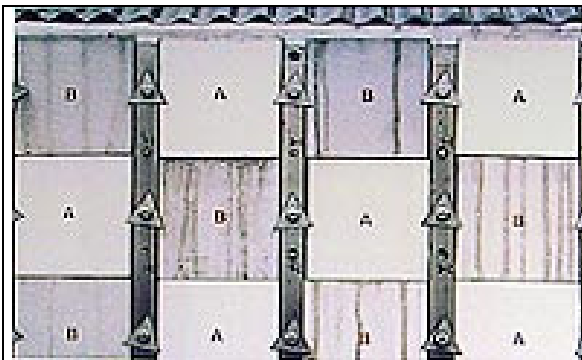


Abbildung 2.4: Selbstreinigende Kacheln (A) und normale Kacheln (B)¹⁴⁰



Abbildung 2.5: TiO_2 Antibeschlagbeschichtung¹⁴¹

Struktur

Titandioxid existiert in drei Modifikationen: **Rutil** (Raumgruppe $P4/mnm$), **Anatas** (Raumgruppe $I4/amd$) und **Brookit** (Raumgruppe $Pbca$).

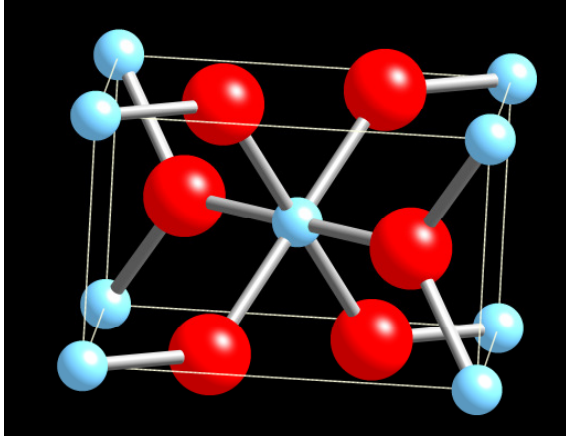


Abbildung 2.6: Die Elementarzelle von Rutil

welt vorliegen, ist jedes Sauerstoffatom von 11 weiteren O-Atomen umgeben (Abbildung 2.6).

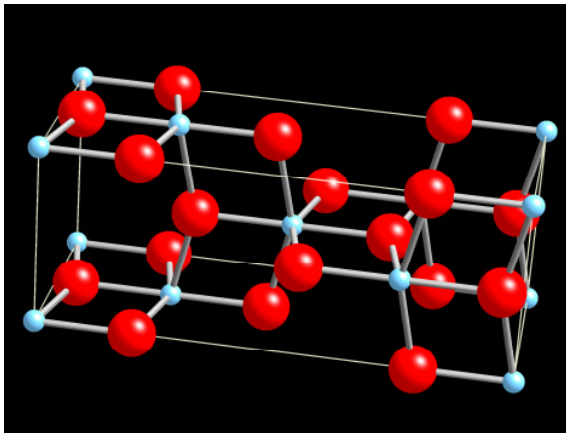


Abbildung 2.7: Die Elementarzelle von Anatas

Die Elementarzelle von Rutil ist tetragonal primitiv. Jedes Ti-Atom ist oktaedrisch von 6 O-Nachbarn umgeben, die die Ecken eines etwas verzerrten Oktaeders besetzen, während jedes O-Atom trigonalplanar von drei Ti-Atomen koordiniert ist. Die O-Oktaeder sind in vertikaler Richtung über je zwei gemeinsame Kanten zu Strängen verknüpft. Da die Stränge ge-

Die Elementarzelle von **Anatas** ist tetragonal innenzentriert und jedes O-Oktaeder ist über 4 Kanten mit weiteren O-Oktaedern verknüpft (Abbildung 2.7). Aufgrund der sich dadurch ergebenden größeren Abstoßung der Ti^{4+} Ionen liegen die Sauerstoffoktaeder stärker verzerrt vor als beim Rutil, weshalb diese Modifikation

von TiO_2 im Vergleich zu Rutil thermodynamisch instabiler ist.

Die Elementarzelle von **Brookit** ist orthorhombisch angeordnet, und aufgrund noch stärkerer Oktaederverzerrung weniger stabil als Anatas. In der Natur ist die Brookit-Form sehr selten zu finden.

Bandlücke

Alle Modifikationen sind aufgrund von Sauerstofffehlstellen n-dotierte Halbleiter. Die Energielücke von Anatas variiert zwischen 3.23 eV und 3.46 eV, die von Rutil beträgt 3.03 eV. Das Valenzband besteht hauptsächlich aus Sauerstoff 2p-Zuständen und das untere Leitungsband aus aufgespalteten Titan 3d-Niveaus. Das Flachbandpotential ist pH-abhängig und wurde an Einkristallen bei pH 1 zu etwa 0 V (gegen NHE, die Normalwasserstoffelektrode) bestimmt.¹⁴² Die physikalischen Daten der Anatas Form von TiO₂, die in der Arbeit als Substrat verwendet wurde, ist in Tabelle 3 zusammengefasst:

Tabelle 3: Die physikalischen Daten von TiO₂

		Quelle
Molmasse	79.8 g/mol	
Dichte	3.84 g/cm ³	
Bandlücke E _G [eV]	3.23 eV	142
	3.46 eV	143
Brechungsindex n bei 600 nm	2.5 eV	144
Leitungsbandpotential E _c bei pH = 0	-0.1 V (NHE)	
Absorptionskoeffizient bei λ = 600 nm [cm ⁻¹]	1.6*10 ⁴	144
	4.8*10 ²	145
Dielektrizitätskonstante ε	48	146
	31	147
Elektronenaffinität χ [eV]	4.4	148
Zustandsdichte N _L ⁰ [cm ⁻³]	2.5*10 ¹⁹	149
Effektive Elektronenmasse der Leitungsbandelektronen m _e [*] /m _e	5.6	150
Dichte der Donatoren N _D [cm ⁻³]	1*10 ¹⁶	151
	1*10 ¹⁷	152
E _A Aktivierungsenergie [eV]	0.8	153

	0.7	154
Leitfähigkeit σ [Ωcm]	$1 \cdot 10^{-7}$	154
Elektronenbeweglichkeit μ_e [cm^2/Vs]	0.3	150
	$\approx 10^{-5} - 10^{-6}$	155
	$1.9 \cdot 10^{-4}$	156
	$3.8 \cdot 10^{-5}$	157

2.3 Andere Metalloxide

In der folgenden Grafik (Abbildung 2.8) ist die relative Lage der Bänder der verschiedenen Metalloxide und der in dieser Arbeit verwendeten Absorber WS_2 , MoS_2 , MoSe_2 und WSe_2 dargestellt.

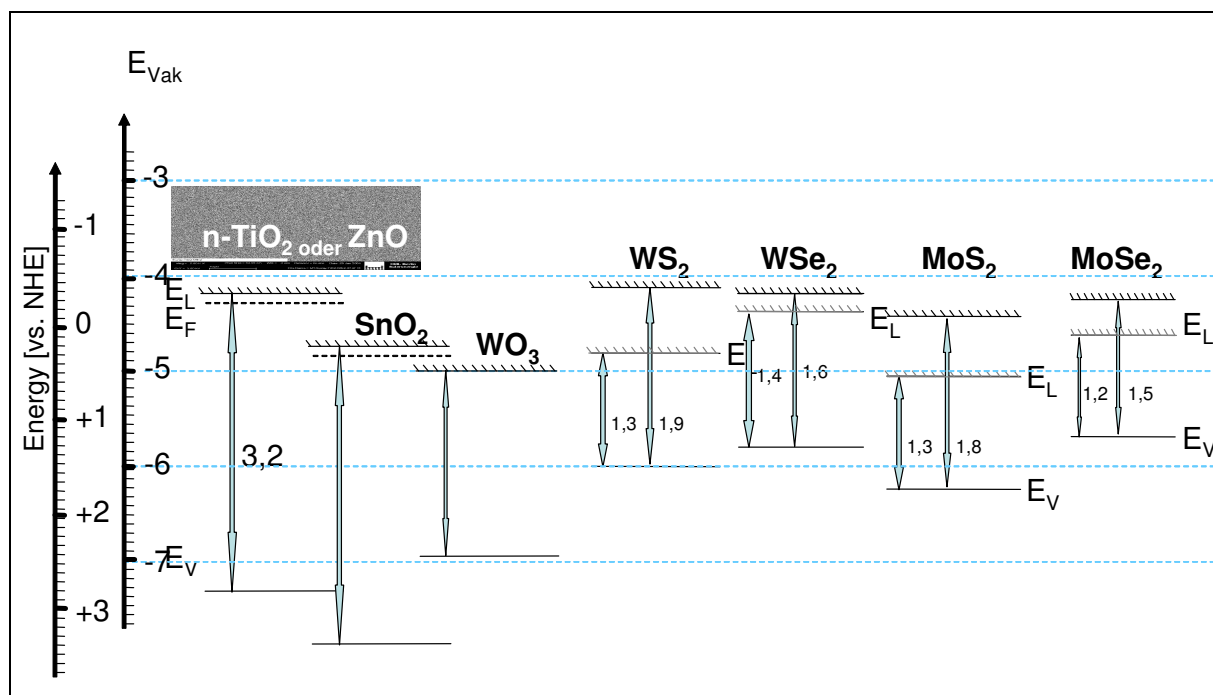


Abbildung 2.8: Energiebanddiagramm halbleitender Metalloxide mit großer Bandlücke (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3) und die verwendeten Absorber (WS_2 , WSe_2 , MoS_2 , MoSe_2)

Es ist zu erkennen, dass neben dem in der Regel eingesetztem TiO_2 prinzipiell auch andere Metalloxide, wie SnO_2 , ZnO und WO_3 einsetzbar sind. Diese liegen von ihren Bandschemata her zum Teil energetisch günstiger. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb die Einsatzmöglichkeiten von SnO_2 , WO_3 und ZnO getestet.