Metallsulfid-unterstützte Kristallisation von stark (001)-texturierten Wolframdisulfidschichten

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Stephan Brunken
aus Wismar

von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Otto Dopfer
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Christian Thomsen
Berichter/Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl
Berichter/Gutachter: Dr. Klaus Ellmer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache am 25. November 2009

Berlin 2010

D 83

Kurzfassung

Stephan Brunken: Metallsulfid-unterstützte Kristallisation von stark (001)-texturierten Wolframdisulfidschichten.

Der Schichtgitterhalbleiter Wolframdisulfid (WS_2) ist ein vielversprechender Kandidat als Absorberschicht in Dünnschichtsolarzellen. Es hat eine direkte Bandlücke von 1.8 eV und einen hohen Absorptionskoeffizienten von 10^5 cm^{-1}. Die van-der-Waals-Oberfläche eines Schichtgitters zeichnet sich durch eine geringe Konzentration an Oberflächenzuständen aus. Daher ist es vorteilhaft, WS_2-Schichten mit den van-der-Waals-Ebenen parallel zur Substratoberflache zu wachsen ((001)-Textur), um elektronisch hochwertige pn-Heteroübergänge zu realisieren.

In dieser Arbeit wurden für die Präparation von polykristallinen WS_2-Schichten, die metallsulfid-unterstützte Kristallisation aus amorphen WS_{3+x}-Schichten und die metallsulfid-unterstützte Sulfidation von Wolframschichten eingesetzt. Als Promotor der Kristallisation dient dabei Metallsulfid (Metall = Ni, Co, Pd). Mit Metallsulfid-Unterstützung kristallisieren die WS_2-Schichten in einer starken (001)-Textur mit lateral großen Kristalliten (bis 10 μm).

Die Sulfidations- und Kristallisationsprozesse wurde in-situ mittels energiedispersiver Röntgenbeugung im HASYLAB am DESY in Hamburg verfolgt. Weitere Untersuchungsmethoden waren winkeldispersive Röntgenbeugung, Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie elektrische Hall-Messungen. Die Temperatur muss für die Kristallisation zu stark (001)-texturierten Schichten die eutektische Temperatur des Metall-Schwefel-Phasensystems überschreiten. Bei Temperaturen knapp unterhalb dieser Temperatur entstehen Schichten, die ebenfalls kristallisiert sind, aber um mehrere Größenordnungen höhere Leitfähigkeiten aufweisen und in temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen metallisches Verhalten zeigen.

Optische und elektrische Untersuchungen von durch Kristallisation aus den amorphen WS_{3+x}-Schichten hergestellten Schichten ergeben thermisch aktivierte Ladungsträgerbeweglichkeiten und Absorptionsspektren, die denen von WS_2-Einkristallen nahekommen. Die durch Sulfidation hergestellten WS_2-Schichten erreichen ebenfalls hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten, weisen aber Transmissionsspektren mit hohen Absorptionen im Energiebereich der Bandlücke auf.

Es wird ein modifiziertes Modell der metallsulfid-unterstützten Kristallisation von stark (001)-texturierten WS_2-Schichten entwickelt. Dabei unterstützt das sich am Anfang homogen in der Schicht verteilende Metallsulfid ein Kristallwachstum. Nach Überschreiten der eutektischen Temperatur der Metall-Schwefel-Phasensystems bilden sich flüssige Metallsulfidtröpfchen, welche Wolframsulfid lösen, übersättigen und lateral große WS_2-Kristallite ausscheiden.

Trotz der hervorragenden strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften der kristallisierten WS_2-Schichten war es nicht möglich, pn-Übergange und Solarzellen zu präparieren. Als Grund dafür werden Kurzschlüsse über WS_2-Korngrenzen gesehen.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **4**

2.1 Schichtgitterhalbleiter WS_2 und MoS_2 - Struktur und Präparationsarten 4

2.1.1 Struktur 4

2.1.2 Herstellungsmethoden 6

2.1.3 Schichtgitter als Katalysatoren 9

2.2 Gas-Flüssig-Fest-Phasen-Wachstum von Einkristallen 9

2.3 Ladungstransport in polykristallinen Schichten 12

2.3.1 Korngrenzenmodell nach Seto 12

2.3.2 Erweitertes Korngrenzenmodell nach Werner 15

3 Methoden **17**

3.1 Vakuumkammer für Beschichtungen und Temperungen. 17

3.2 Energiedispersive Röntgenbeugung 19

3.2.1 Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung 19

3.2.2 Auswertung der Röntgenspektren 21

3.2.3 Selbstabsorption und Absorption an Deckschichten 23

3.2.4 Bewegung der Probe während des Heizens 26

3.3 Ex-Situ-Charakterisierungsmethoden 28

3.3.1 Elektronenmikroskopie 28

3.3.2 Elektrische Charakterisierungen von dünnen Schichten 29

4 Kristallisierte Wolframdisulfid-Schichten **35**

4.1 In-situ-Beobachtung der Kristallisation 37

4.1.1 Promotor Nickelsulfid 37

4.1.2 Sputtern bei T>600 °C 41

4.1.3 Promotor Palladiumsulfid 44

4.2 Einfluss der Promotormenge 47

4.3 REM-Aufnahmen von kristallisierten Schichten 49
4.3.1 Nickelsulfid-Unterstützung 49
4.3.2 TEM-Untersuchungen 61
4.4 Kristallisation von Wolframdisulfidschichten auf vorsulfidierten Nickel- und Palladiumschichten. 63
4.5 Laterale Ausbreitung der metallsulfid-unterstützten Kristallisation . . 68
4.6 Variation der maximalen Heiztemperatur 72
4.6.1 Vergleich der optischen Reflexionsverläufe zu Beginn der Temperung 72
4.6.2 Start der Kristallisation 74
4.6.3 Strukturelle und morphologische Untersuchungen an Schichten, die bei Temperungen T $<$ 630 °C kristallisierten 75
4.6.4 Abschrecken 80
4.6.5 Heizen bis zur Sulfidation von Nickel (T$\approx$300 °C) 82
4.7 Promotor Eisen- und Germaniumsulfid 85

5 Sulfidation von Wolframschichten 87
5.1 In-situ-Beobachtung der Sulfidation 87
5.1.1 Promotor Nickelsulfid 88
5.1.2 Promotor Palladiumsulfid 98
5.2 REM 101
5.2.1 Variation der maximalen Sulfidationstemperatur 107
5.2.2 Laterale Ausbreitung der metallsulfid-unterstützten Sulfidation 110
5.2.3 Promotor Eisen- und Germaniumsulfid 112

6 Ergebnisse der elektrischen und optischen Schichtcharakterisierungen 114
6.1 Elektrische Eigenschaften 114
6.2 Optische Eigenschaften 117

7 Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie 121

8 Diskussion 123
8.1 Zusammenfassung der elektrischen Messungen 123
8.2 Kurze Zusammenfassung der Kristallisationsexperimente 125
8.3 Zusammenfassung der Sulfidationsexperimente 127
8.4 Modell der Metallsulfid-unterstützten Kristallisation 130

9 Zusammenfassung **139**
9.1 Ausblick 142

Literaturverzeichnis **144**

Veröffentlichungen **152**

Danksagung **153**

1 Einleitung

Der durchschnittliche Energieverbrauch der gesamten Menschheit beträgt nach Schätzungen unter anderem von Nathan Lewis [1] derzeit 13 Terrawatt. Davon werden 85 % durch fossile Energieträger erzeugt. Diese sind begrenzt und ihre Verbrennung setzt Kohlendioxid frei, was zu einer immer weiteren Erhöhung des Treibhauseffektes führt und zu einem Klimawandel, dessen Ausmaß noch unklar ist. Desweiteren nähert sich der Kohlendoxidgehalt in der Umgebungsluft Werten, die in der Geschichte der Menschheit noch nie erreicht wurden. Selbst, wenn es gelänge, die menschliche Kohlendioxidemission bis zum Jahre 2050 auf Null senken, wäre dann der Kohlendioxidgehalt in der Luft doppelt so hoch, wie er in der letzten Million Jahre auf der Erde maximal war [2]. Die Auswirkungen eines solch hohen Kohlendioxidgehalts auf Flora und Fauna und Mensch sind bis auf die heute schon sichtbaren Auswirkungen (eines der deutlichsten Zeichen ist das Schmelzen der Gletscher im Hochgebirge und in der Arktis) ebenfalls weitgehend unbekannt. Will der Mensch also seinen energieverschlingenden Lebensstandard aufrecht erhalten und soll die ganze Menschheit diesen Standard erreichen, ist das nur, falls überhaupt, mit einem intensiven Einsatz von Alternativen möglich.
Der Anteil der erneuerbaren Energien am Gesamtenergieverbrauch in Deutschland hat sich von 1997 bis 2007 von 2.9 auf 8.4 % erhöht [3]. Der Anteil der Solarenergie wiederum liegt insgesamt im Promillbereich. In Anbetracht der riesigen Energiemengen, die in Form des Sonnenlichts auf der Erde eintreffen, liegt in der Photovoltaik das größte Potential, um fossile Energieträger zu ersetzen. So reichte nach vorsichtigen Schätzungen mit heute handelsüblichen Siliziumsolarzellen ein Anteil von 1.7 % der Fläche der USA aus, um den gesamten Primärenergiebedarf der USA zu decken [1]. Sechs weitere solcher Flächen in Wüsten verteilt rund um die Erde würden auch noch einen weiter stark wachsenden Energiebedarf der gesamten Menschheit decken. Noch ist die Energiebereitstellung mittels Photovoltaik verglichen mit anderen Energieträgern die mit Abstand teuerste. Siliziumsolarzellen sind nach heutigem Stand technisch weitgehend ausgereift, so dass der Weg zur weiteren Kostenreduzierung ausschließlich in der Erhöhung der Produktionskapazitäten liegt [4]. Desweite-

ren wird große Hoffnung in die Dünnschicht-Photovoltaik gesetzt. Diese Technologie ermöglicht eine Verringerung des Materialeinsatzes und großflächige Beschichtungen auf billigen Substraten wie Glas und auf flexiblen Metall- oder Polymerfolien. Eine typische Dünnschichtsolarzelle besteht aus einer 1-3 µm dicken Absorberschicht ($CuInS_2$, $CuInSe_2$, Cu(In,Ga)Se_2, CdTe.), die mit einer etwa 1 µm dicken transparenten n-leitenden Schicht (gängige Bezeichnung: TCO - *transparent conductive oxide*) als Frontkontakt einen Hetero-pn-Übergang bildet. Den Rückkontakt bildet eine 0.5 bis 2 µm dicke Molybdänschicht auf einem Substrat.

Solarzellen mit Schichtgitterhalbleitern

Die Schichtgitterhalbleiter WS_2, WSe_2, MoS_2und $MoSe_2$ haben hohe Absorptionskoeffizienten und direkte Bandlücken zwischen 1.3 und 1.8 eV. Desweiteren sind Wolfram, Molybdän und Schwefel Elemente, welche ungiftig und genügend in der Erdkruste vorhanden sind (Wolfram $6{\cdot}10^{-3}$ %, Molybdän $1{\cdot}10^{-3}$ %, Schwefel 0.05 %). An den Schichtgitterhalbleitern der Sulfide der Übergangsmetalle (Übergangsmetalldichalkogenide - ÜMDC) als Absorbermaterial in Solarzellen wird deshalb seit drei Jahrzehnten geforscht. Tributsch [5] und Lewerenz und Mitarbeiter [6] untersuchten ÜMDCs in elektrochemischen Solarzellen mit einer flüssigen Elektrode. Lewerenz und Mitarbeiter erreichten Effizienzen von 3.7 % während später Tenne und Wold sowie Prasad und Srivastava schon Solarzelleneffizienzen von 13-14 % bzw. 17 % erreichten [7, 8]. Über Dünnschichtsolarzellen mit ÜMDC-Absorberschichten mit nennenswerten Effizienzen wurde bisher noch nicht berichtet. Lediglich Jäger-Waldau und Kollegen erreichten eine Effizienz von unter 1 % [9]. In Dünnschichtsolarzellen müssen polykristalline ÜMDC-Schichten in einer starken (001)-Textur wachsen. Doch selbst mit stark texturierten Schichten, die mittels Metall-unterstützter Kristallisation, welche weiter unten beschrieben wird, hergestellt wurden, gelang bislang noch keine Präparation von Solarzellen.

Ziel dieser Arbeit ist es daher, diesen Kristallisationsmechanismus detailliert zu untersuchen und besser zu verstehen, um daraus Hinweise für mögliche Modifikationen der Präparationsmethode von Solarzellen zu erhalten. Die Schichten werden in dieser Arbeit über promotorunterstützte Kristallisation aus amorphen schwefelreichen Wolframsulfidschichten (kristallisierte Schichten) und über die promotorunterstützte Sulfidation von Wolframschichten (sulfidierte Schichten) hergestellt. Die hauptsächlich untersuchten Promotoren sind dabei Nickelsulfid und Palladiumsulfid. Diese werden als Metallschichten aufgebracht und sulfidieren

während der Temperung in H_2S. Die Sulfidations- und Kristallisationsprozesse werden über in-situ-energiedispersive Röntgenbeugung verfolgt (Abschnitte 4.1 und 5.1). Das ermöglicht die zeitaufgelöste Beobachtung von Fluoreszenzsignalen und von Beugungssignalen von kristallinen Phasen, die während des Prozesses auftreten. Insbesondere soll die Notwendigkeit einer flüssigen Metallsulfidphase (Metall= Nickel, Palladium, Kobalt) für die Kristallisation von stark (001)-texturierten WS-Schichten untermauert werden. Ein Schlüsselexperiment wurde dafür in Abschnitt 4.1.2 durchgeführt, in welchem bei Substrattemperaturen unterhalb und oberhalb der eutektischen Temperatur des Phasensystems Ni-S WS_2-Schichten mittels reaktiven Magnetronsputterns abgeschieden wurden. Neben der Untersuchung des Einflusses der Promotormenge (Abschnitt 4.2) ist ein weiterer zu untersuchender Punkt die laterale Ausbreitung der metallsulfid-unterstützten Kristallisation und Sulfidation. Dafür werden Metallschichten strukturiert, so dass auch eine laterale Ausbreitung der Kristallisation von den Metallschichten ausgehend mittels Rasterelektronenmikroskopie studiert werden kann (Abschnitt 4.5). Auch für den Fall der Sulfidation von Wolframschichten wird eine solche Fernwirkung der Promotoren untersucht (Abschnitt 5.2.2). Für die Bestimmung der elektrischen Schichteigenschaften dienen temperaturabhängige Hall-Messungen. Ein Ziel ist es, nähere Aussagen über die durchlaufenen Zustände der WS_2-Schicht während des Temperns zu machen. Dafür werden die elektrischen Eigenschaften und die strukturellen und morphologischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der maximalen Temperatur während des Temperprozesses verglichen (Abschnitte 4.6 und 6.2). Desweiteren werden die eletkrischen und optischen Eigenschaften von kristallisierten und sulfidierten Schichten miteinander verglichen.

2 Grundlagen

2.1 Schichtgitterhalbleiter WS_2 und MoS_2 - Struktur und Präparationsarten

2.1.1 Struktur

Wolframdisulfid gehört zu den Übergangsmetalldichalkogeniden, wie auch $MoS(Se)_2$ und WSe_2, welche alle Halbleiter und Kandidaten für Absorbermaterialien in Dünnschichtsolarzellen. WS_2 hat eine Bandlücke von 1.8 eV und einen Absorptionskoeffizienten, der in der Größenordnung 10^5 cm^{-1} liegt.

Wolframdisulfid kristallisiert in einer Schichtgitterstruktur ähnlich zu Grafit und Glimmer [10]. Die Struktur ist in der Abbildung 2.1 gezeigt. Das Schichtgitter besteht aus einer schichtweisen Anordnung von S-W-S Ebenen, in denen Wolfram in einer hexago-

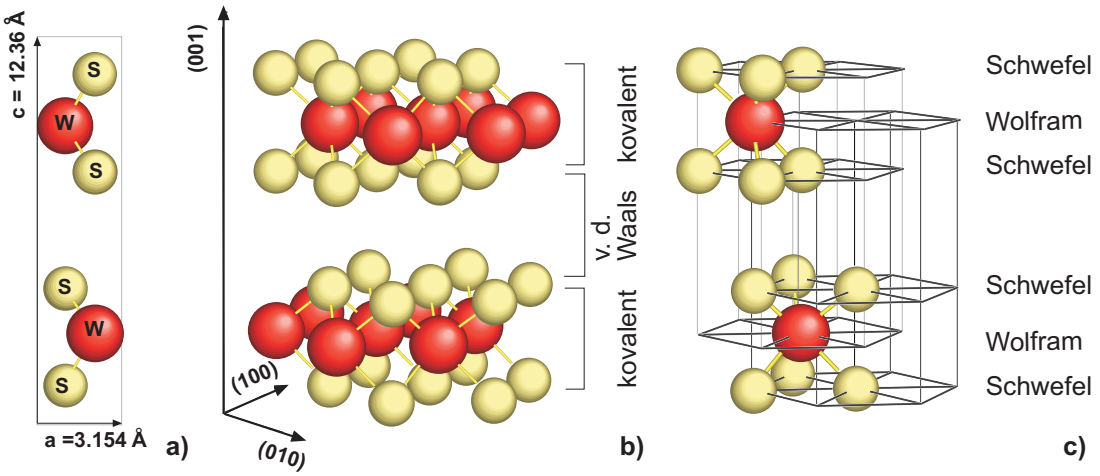


Abbildung 2.1: *Die Kristallstruktur des 2H-WS_2-Schichtgitters. (a) Hexagonale Einheitszelle. (b) Die S-W-S-Ebenen sind schichtweise in hexagonaler Gittersymmetrie angeordnet. (c) Die Wolframatome bilden mit den 6 nächsten Schweflatomen trigonal-prismatische Koordinationspolyeder. Innerhalb der S-W-S-Ebenen herrschen kovalente Bindungen. Zwischen den Ebenen wirken van-der-Waals-Kräfte.*

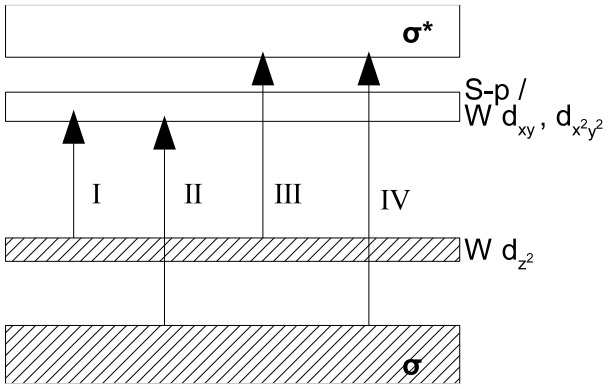


Abbildung 2.2: *Schematische Darstellung der Bandstruktur von Schichtgitterhalbleitern der MoS_2-Familie nach [11] mit den direkten und indirekten Bandübergängen I: Übergang ($1.3 - 2.1eV$) im nicht vollständig besetzten d-Band der Wolframelektronen zwischen nicht-bindenden Zuständen. II + III: Übergange, welche als starke Exzitonen A und B (für WS_2 bei 1.95 bzw. 2.36 eV [11]) bzw. C und D in optischen Spektren erscheinen und charakteristisch für die MoS_2-Familie sind. IV: Hauptbandübergang zwischen bindenden Zuständen der Bandlücke (in Absorptionsspektren Exziton α, E>3 eV).*

nal dichtesten Packung angeordnet sind. Auf beiden Seiten der Wolframatomebene befindet sich jeweils eine ebenfalls hexagonal dichtest gepackte Schwefelatomebene. Das führt zu einer trigonal-prismatischen Einheitszelle mit den Parametern a=0.3154 nm und c = 1.236 nm. Die Raumgruppe lautet $P6_3/mmc$ (NiAs-Strukturtyp). In den S-W-S-Ebenen herrschen kovalente Bindungen vor, während die Schichten untereinander durch schwache van-der-Waals-Wechselwirkungen entlang der c-Achse der Einheitszelle zusammengehalten werden. Dadurch kommt es zur Ausbildung von zwei Oberflächentypen. Die (001)-Oberfläche (van-der-Waals-Oberfläche) ist wegen der geringen Konzentration von Oberflächenzuständen chemisch inaktiv. An den (100)- und den (010)-Flächen dagegen befinden sich offene Bindungen, die chemisch reaktiv sind. Für den Bau von Dünnschichtsolarzellen ergibt sich daraus, dass die Schichten mit den van-der-Waals-Ebenen parallel zur Subtratoberfläche wachsen müssen, um eine elektronisch hochwertige Grenzfläche zur transparentleitenden Oxidschicht (TCO) zu realisieren.

Die Bandstruktur von Schichtgitterhalbleitern in trigonal-prismatischer Koordinierung ist schematisch in Abbildung 2.2 dargestellt. Kennzeichnend für die Struktur dieser MoS_2-Familie ist das halbgefüllte d-Band des Metalles. Der Übergang zwischen Valenzband und Leitungsband verläuft indirekt und direkt innerhalb des d-Bandes zwischen nicht-bindenden Zuständen. Die Übergänge II und III vom σ-Band ins d-Band

machen sich in optischen Spektren als starke Exzitonen (bezeichnet mit A, B, C, D) bemerkbar, welche charakteristisch für die Schichtgitter der MoS_2-Familie sind. Der Hauptübergang IV zwischen den σ-Bändern erfordert eine Energie von über 3 eV und tritt in optischen Spektren als Exziton α auf. Die Tabelle 2.1 fasst die optischen Eigenschaften von WS_2-Einkristallen zusammen. Die elektrischen Eigenschaften von

E_g indirekt	E_g direkt	Exziton A	Exziton B	Exziton α	Referenz
1.34 eV	1.78 eV	1.95 eV	2.36 eV	6.2 eV	[11]

Tabelle 2.1: *Optische Übergänge in hexagonalem WS_2 bei Raumtemperatur.*

WS_2-Einkristallen sind stark anisotrop. Die Werte für die Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zu den van-der-Waals-Ebenen können sich um drei Größenordnungen unterscheiden [11]. WS_2-Einkristalle zeigen n-Leitung (Schwefeldefizit) oder p-Leitung (Wolframdefizit) [12]. Die Tabelle 2.2 zeigt Literaturwerte für ausgewählte elektrische Eigenschaften von p- und n-leitenden WS_2.

2.1.2 Herstellungsmethoden

Folgenden Methoden zur Herstellung von (001)-texturierten Schichten kamen bisher zum Einsatz: chemische Gasphasenabscheidung [15], Elektrodeposition, reaktives Magnetronsputtern [16, 17] mit DC-Anregung. Beim direkten reaktiven Magnetronsputtern kam es nach anfänglichen (001)-Wachstum bei Schichtdicken über 50 nm zu einem Texturumschlag, nach welchem die Schicht hauptsächlich mit den van-der-Waals-Ebenen senkrecht zur Substratoberfläche weiterwuchsen. Ellmer und Mitarbeiter wuchsen mittels reaktiven Magnetronsputterns mit Hochfrequenzanregung des Plasmas über 200 nm dicke Schichten, die keinen Texturumschlag aufwiesen, welche also in einer starken (001)-Textur vorlagen [18]. Allerdings zeigten diese Schichten keine Photoaktivität. Die lateralen Ausdehnungen der WS_2-Kristallite dieser Schichten betrugen unter 50 nm; elektrische Charakterisierungen ergaben Löcherbeweglichkeiten von unter 1 cm^2/Vs.
Vor 17 Jahren führten Genut und Mitarbeiter Sulfidierungen von Wolframschichten in

Typ	σ_s [1/Ωcm]	$n_{e,p}$ [cm^{-3}]	$\mu_{e,p}$ [cm^2/Vs]	Referenz
n	25	1.2-2.4 10^{15}	103-150	[13, 14]
p	0.03-6.67	0.2-5.9 10^{15}	70-290	[13, 14]

Tabelle 2.2: *Ausgewählte elektrische Eigenschaften von p- und n-leitenden WS_2.*

H_2S-Atmosphäre durch [19]. Bei Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C besaßen diese Schichten eine poröse Struktur mit einer (100)-orientierten Schichtstruktur. Sulfidationen bei 1000 °C bei niedrigem Schwefelpartialdruck (das H_2S-Ventil war geschlossen, so dass nur noch restlicher Schwefel von vorherigen Experimenten in der Kammer zur Sulfidierung zur Verfügung stand) führten zu am besten (001)-texturierten Schichten. Oxidiertes Wolfram bzw. WO_3 begann schon bei 500 °C zu sulfidieren [20]. Überwiegende (001)-Orientierung wurde schon ab 800 °C beobachtet. Allerdings verschwand die (100)-Orientierung auch bei Sulfidierungen bei 1000 °C nicht vollständig. Nachfolgende Arbeiten befassen sich größtenteils mit der Herstellung von WS_2- und WSe_2-Schichten durch Sulfidierungen bzw. Selenisierungen von WO_3-Schichten. So selenisierten auch Salitra und Mitarbeiter 200 nm dicke Wolframoxidschichten, die auf vorher aufgedampfte Nickelschichten abgeschieden wurden [21]. Eine 3 nm dicke Nickelschicht bewirkte eine Kristallisation der WSe_2-Schichten mit sehr starker (001)-Textur während ohne eine Nickelschicht die resultierenden Wolframselenidschichten zu 95 % amorph blieben. Dickere Nickelschichten (20 nm) zeigten keinen zusätzlichen Einfluss auf die Kristallinität der WSe_2-Schichten.
Matthäus und Mitarbeiter sulfidierten WO_3-Schichten, welche vorher auf Nickelschichten abgeschieden wurden, für 24 Stunden bei 700 °C und 900 °C [22] bei einem Schwefeldruck von etwa 5 bar. Sie bestätigten die entscheidende Rolle, die die Nickelschicht bei der Kristallisation von stark (001)-texturierten WS_2-Schichten spielt. Aus ihren Ergebnissen schließen sie, dass eine flüssige Nickelsulfidphase (NiS_2) die Kristallisation in der (001)-Textur unterstützt. Die am besten in der (001)-Orientierung kristallisierten Schichten erhielten die Autoren auf Saphir mit einer 5 nm dicken Nickelschicht. Die Schichten zeigten Löcherleitung mit einer Hall-Beweglichkeit von 105 cm^2/Vs, was vergleichbar mit den Werten von WS_2-Einkristallen ist. Die Autoren präparierten mit solchen polykristallinen Schichten die ersten Solarzellen auf einem Platin-Rückkontakt (140 nm).

Metallsulfid-unterstützte Kristallisation von hochtexturierten Schichtgitterschichten

Ballif und Mitarbeiter stellten erstmals hochtexturierte WS_2-Schichten mittels Heizens einer schwefelreichen und amorphen WS_{3+x}-Schicht, die mittels reaktiven Magnetronsputterns auf ein mit Nickel beschichtetes Substrat abgeschieden wurde, bei 850 °C und einem Argonfluss von 100 sccm her [23]. Diese Schichten zeigten Photoaktivität. Auch sie vermuteten eine flüssige Nickelsulfidphase, die die Kristallisation unterstützt.

Über den Mechanismus der Nickelsulfid-unterstützten Kristallisation gibt es verschiedene Vermutungen. So erwogen Ennaoui und Mitarbeiter und Salitra und Mitarbeiter in ihren Arbeiten [24] und [21] einen Prozess, bei dem eine flüssige Nickelsulfidschicht während des Temperns die Beweglichkeit der beteiligten Atome erhöht, der Mechanismus also einem Rheotaxie-Prozess ähnelt [25].
In der Arbeit von Regula und Mitarbeitern wurde Unterstützung der Kristallisation von stark texturierten WS_2-Schichten durch die Elemente Ni, Co, Fe, Mn und Fe beobachtet [26]. Die Elemente In, Al, Cr, Cu, Au und Pt zeigten keine Wirkung. Auch hier war die Ausgangsschicht eine amorphe, schwefelreiche WS_{3+x}-Schicht. In einer folgenden Arbeit präsentierte die gleiche Gruppe um F. Levy ein modifiziertes Modell, in dem flüssige NiS_x-Tröpfchen kleine (5-30 nm) WS_2-Kristallite lösen und große (bis zu 5 µm) WS_2-Kristallite ausscheiden [27].
Lignier und Mitarbeiter schlugen vor, dass Nickel als ein oberflächenaktiver Stoff (Tensid) (in der englischsprachigen Literatur: *surface active agent = surfactant)* wirkt, welches die Oberflächenenergie senkt und die Beweglichkeit der Atome erhöht, was zum Wachstum großer Körner führt [28,29]. Ein ähnlicher Effekt wird bei der Festphasenepitaxie von Germaniumschichten auf Silizium mit Antimon als Tensid beobachtet [30]. Lignier und Mitarbeiter sehen Ähnlichkeiten der stark texturierten Kristallsiation von WS_2 mit der Graphitisierung von Pyrokohlenstoffen, wie sie unter anderem von Oberlin [31, 32] beschrieben wird [33]. Sie beobachten während dieses Prozesses zwei Phasen. In der ersten Phase nähert sich der c-Gitterparameter der kristallisierenden Schicht dem Wert des Gitterparameters des Einkristall. In der zweiten Phase wächst die Intensität des Röntgenbeugungssignale stark, ohne dass sich der Gitterparameter noch stark ändert. Die Graphitisierung von Kohlenstoff durch einen Heizprozess lässt sich durch den Einsatz von Titan katalysieren [34]. Dabei ist Titan vor dem Heizen homogen in der Kohlenstoffschicht verteilt. Nach der vollständigen Graphitisierung ist Titan in der Schicht inhomogen verteilt, so dass es titanfreie Stellen gibt.
In kürzlich durchgeführten Arbeiten wurden neben Nickel auch Bismut und Blei als Kristallisationspromotoren für WS_2-Schichten berichtet [35–37]. Hier bestand die Vorläuferschicht aus WO_x, welches auf der jeweiligen Metallschicht aufgebracht war. Dabei unterstützen jeweils flüssige Metallsulfidphasen als Tröpchen oder Schicht (das wird von Sadale und Mitarbeitern nicht geklärt) die Kristallisation in der (001)-Orientierung.

2.1.3 Schichtgitter als Katalysatoren

Schichtgitter werden in der Erdölindustrie als Standardkatalysatoren für die Entschwefelung von Brennstoffen genutzt (Hydrodesulfurierungsreaktionen = HDS) [38–40] sowie zum Beispiel für die Gasspaltung von CO_2 [41, 42]. Ebenso werden sulfidierte Ni/W, Ni/Mo, Co/W und Co/Mo- [43, 44] sowie Pd-W-Komplexe [45] als Katalysatoren eingesetzt. Für beide Katalysatorarten ist es generell akzeptiert, dass die Kanten der Schichtgitter-Kristallitebenen die aktiven Zentren des katalytischen Vorgangs sind. Im Fall der sulfidierten Promotor/M-Legierungen (Promotor=Ni,Co; M=W,Mo) sind die Kanten mit Promotorionen besetzt, so dass dort beispielsweise eine Co-Mo-S-Struktur besteht ([46]). Landau und Mitarbeiter erhöhten die Hydrierungs-Aktivität von MoS_2 durch den Einbau von Nickel [47].

2.2 Gas-Flüssig-Fest-Phasen-Wachstum von Einkristallen

Im Jahre 1964 erklärten Wagner und Ellis das Wachstum von Siliziumeinkristallen, die in Stäben kristallisierten, mit dem Gas-Flüssig-Festphasen-Modell (*vapor liquid solid* (VLS)) [48, 49]. Hier wurden Silizium-Nanostäbe mittels chemischer Gasphasenabscheidung gewachsen. An einem flüssigen Tröpfchen, das bei Heizung eine Au-Si-Legierung darstellt, wird mit einer hundertfachen Rate aus der Gasphase abgeschieden als an den Grenzflächen Dampf-Feststoff zwischen Gasphase und Kristall und Gasphase und Seitenflächen des wachsenden Nanostäbchens [50]. Dies führt zur weiteren Lösung von Silizium im Tröpfchen und schließlich zu einer Übersättigung. An der Grenzfläche des flüssigen Tröpfchens mit dem Substrat kristallisiert das Material aus, was ein einseitig gerichtetes Wachstum eines Einkristalls bewirkt. Dieses Wachstum durch Ausscheidung an der Grenzfläche ist der Flüssigphasenepitaxie, die eine gängige Methode für die Abscheidung epitaktischer Halbleiterschichten ist [51–54], ähnlich. Der wachsende Kristall drückt dabei das Tröpfchen vom Substrat weg. Der Durchmesser des Tröpfchens bestimmt den Durchmesser des entstehenden Stabes. Die dabei entstehenden Strukturen hießen in den ersten Jahrzehnten in der Literatur *whisker*, sind heute aber als Nanostäbe (*nano rods*) bekannt. Ein Beispiel aus heutiger Zeit ist die Arbeit von Schubert und Kollegen [55], die Siliziumnanostäbe mittels Molekülstrahlepitaxie mit ebenfalls flüssigen Au/Si-Tröpfchen als Katalysatoren wuch-

sen. Das Wachstum der Siliziumnanostäbe ist schematisch in der Abbildung 2.3 dargestellt. Hierbei ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbe umgekehrt proportional zum Durchmesser der Au/Si-Tröpfchen während bei der VLS-Methode mittels chemischer Gasphasenabscheidung die Wachstumsgeschwindigkeit mit dem Tröpfchendurchmesser auf Grund des Gibbs-Thomson-Effekts steigt [56].
Nach Seifert und Mitarbeitern ist die Wachstumsrate R beim VLS-Wachstum von Nanostäben via MOVPE proportional zum folgenden Ausdruck [57]:

$$R \propto \left(\frac{(p - p_r)}{(2\pi mkT)^{1/2}} \right)^n (1 + \lambda/r). \tag{2.1}$$

mit dem Druck p des Reaktanten in der Nanostabumgebung, der Masse m des Reaktanten, der Boltzmannkonstante k, der Diffusionslänge λ des Reaktanten im Bereich des Konzentrationsgefälles, wo das Partikel mit dem Radius r als Senke im chemischen Potential wirkt und einem empirisch zu ermittelnden Faktor n. Der Partialdruck p_r des Reaktanten im flüssigen Partikel fällt mit steigendem Radius r auf Grund des Gibbs-Thomson-Effekts:

$$p_r = p_\infty \exp[(2\sigma_{\mathrm{vl}}\Omega)/rkT] \tag{2.2}$$

Dabei ist σ_{vl} die Energie der Grenzfläche flüssig-gasförmig und Ω das molare Volumen des Reaktanten. Für Partikel mit kleinen Radien dominiert der Gibbs-Thomson-Effekt und die Wachstumsrate steigt mit steigender Partikelgröße. In der Arbeit von Seifert gilt dies für Partikeldurchmesser von weniger als 20 nm während bei der von Givargizov durchgeführten chemischen Gasphasenabscheidung von Si-Nanostäben der Gibbs-Thomson-Effekt für Durchmesser der Goldpartikel bis zu 5 µm der Gibbs-Thomson-Effekt die Wachstumsrate bestimmt [56]. Der Gibbs-Thomson-Effekt bedingt auch einen kritischen Partikeldurchmesser unterhalb dessen kein Wachstum von Nanostäbchen stattfindet. Bei Givargizov beträgt dieser Wert 100 nm.
Der VLS-Methode ist heute die verbreitetste Weise, epitaktische, freistehende Nanostäbe zu wachsen. Nach diesem Mechanismus kristallisieren ebenso Nanostäbe aus Verbindungen wie GaAs und InAs [58, 59], abgeschieden mit metallorganischer Gasphasenepitaxie. Hierbei wurde vor der Beschichtung ein Goldfilm mit einer Dicke von 0.1 nm aufgedampft. Dieser geht beim Heizen zu einer Struktur aus Nanopartikeln über, die durch die Zersetzung des umgebenden Gases eine Gold-Gallium-Legierung bilden. Die Au/Ga-Nanopartikel dienen als katalytische Zentren für das Wachstum der epitaktischen Nanostrukuren mit Durchmessern von wenigen Nanometern. Borgström

und Mitarbeiter [60] schlossen aus ihren Ergebnissen, dass die Au/Ga-Partikel nicht die Dekomposition der Gasphase unterstützen. Die Funktion der Partikel besteht darin, die Dekompositionsprodukte zu sammeln und eine Flüssigphasenepitaxie zu ermöglichen.
Persson und Mitarbeiter allerdings fanden in ihrer Arbeit Indizien dafür, dass das Wachstum mittels chemischer Gasphasenabscheidung von GaAs-Nanostäbchen durch feste Goldpartikel unterstützt wird [61]. Dabei diffundiert Gallium durch das feste Partikel und reagiert an der Grenzfläche zum Substrat mit ebenfalls aus der Gasphase stammendem Arsen, welches auf Grund der geringen Löslichkeit in Gold nicht durch das Partikel diffundiert. Sie nennen diesen Mechanismus Nanostäbchen-Wachstum durch Festphasendiffusion (*vapor-solid-solid* (VSS)).
Auch Dick und Mitarbeiter berichten über ein Wachstum mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie von InAs-Nanostäbchen, welches durch nicht-flüssige Goldpartikel unterstützt wird [62]. Das Wachstum stoppt sogar, wenn die Partikel schmelzen. Das Wachstum von Kohlenstoff-Filamenten verläuft ebenfalls mit katalytischer Unterstützung durch feste Metall-Partikel [63, 64]. Mittels plasmagestützter chemischer Gasphasenabscheidung wachsen Kohlenstoffnanoröhrchen mit Nickelpartikeln als Katalysatoren bei niedrigeren Temperaturen [64, 65]. Der Kohlenstoff kristallisiert jeweils in der Graphitstruktur mit den Ebenen parallel zur Seitenfläche der Röhrchen. Hier verhält sich die Wachstumsrate umgekehrt proportional zum Durchmesser der Nickelpartikel.
Auch beim Wachstum von ZnO-Nanodrähten sprechen die Indizien für ein durch

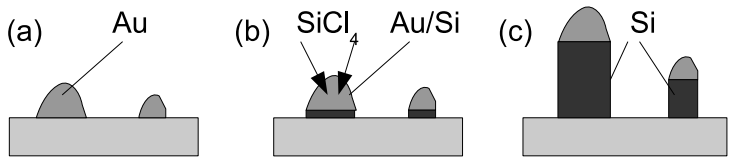


Abbildung 2.3: *Modell des VLS-Wachstums von Si-Nanostäben. a: Die Au-Katalysatorschicht läuft zu Tröpfchen zusammen. b: die Tröpfchen lösen Si aus der $SiCl_4$-Gasphase. Wegen Übersättigung in der Au-Si-Legierung kristallisiert Si an der Grenzfläche Substrat/Tröpfchen aus. c: weiteres Wachstum der Nanostäbe. Das Tröpfchen verbleibt dabei auf dem oberen Ende des Stabes [55].*

feste Goldpartikel unterstütztes Wachstum [67]. Dabei diffundieren ZnO-Moleküle auf der Oberfläche der Goldpartikel und der Substratoberfläche, während im Volumen des Partikels kein Zinkoxid gelöst wird. Ist der Diffusionsfluss der adsorbierten ZnO-Moleküle auf der Substratoberfläche sehr hoch, führt dies zu einer Übersättigung

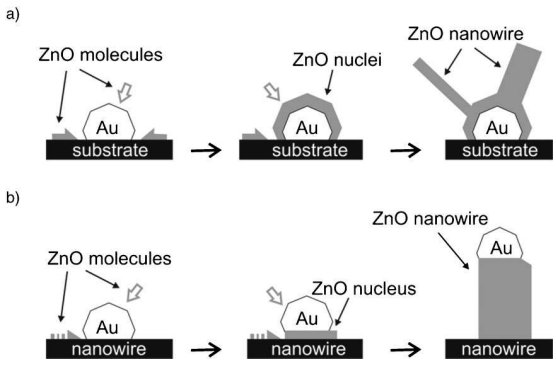


Abbildung 2.4: *Wachstum von ZnO-Nanodrähten nach Kim [66]. Die festen Gold-Partikel fangen auf der Substratoberfläche diffundierende ZnO-Moleküle ein. Ein hoher Diffusionsfluss (a) bewirkt ein Wachstum von ZnO-Nanodrähten auf dem auf dem Substrat bleibenden Au-Partikel. Ein niedriger Fluss bewirkt eine Nukleation von ZnO an der Grenzfläche Au-Partikel/Nanodraht.*

von ZnO-Molekülen auf der Oberfläche eines Goldpartikels, der die ZnO-Moleküle einfängt, wodurch sich ZnO-Keime bilden, aus denen die ZnO-Nanodrähte wachsen [66]. Das Goldpartikel bleibt in diesem Fall auf dem Substrat und am Boden des wachsenden Nanodrahtes (Abbildung 2.4a). Ein kleiner Diffusionsfluss adsorbierter ZnO-Moleküle auf schon existierenden ZnO-Nanodrähten bewirkt die energetisch bevorzugte Bildung von ZnO-Keimen an der Grenzfläche Au-ZnO was zu einem Wachstum von Nanodrähten führt, bei welchem das Goldpartikel auf der Spitze des wachsenden Drahtes sitzt (Abbildung 2.4b).
Kim und Mitarbeiter beobachteten in situ die Keimbildung von festem Silizium in flüssigen Gold-Silizium-Tröpfchen mittels Transmissionseleketronenmikroskopie [68]. Nach dem Einschalten eines Disilans-Stroms über das geheizte Substrat lösen Goldpartikel Silizium. Es bildet sich ein Eutektikum und die Au/Si-Partikel werden flüssig. Mit Erreichen einer kritischen Übersättigung kommt es zu einer Silizium-Keimbildung an der Grenzfläche AuSi/Si.

2.3 Ladungstransport in polykristallinen Schichten

2.3.1 Korngrenzenmodell nach Seto

Innerhalb eines Kristalliten sind die Atome periodisch angeordnet und können somit als kleine Einkristalle behandelt werden. Eine Korngrenze ist eine komplexe Struktur, welche aus mehreren Lagen ungeordneter Atome besteht. Aufgrund dieser Unordnung gibt es offene atomare Bindungen an den Korngrenzen und somit eine große

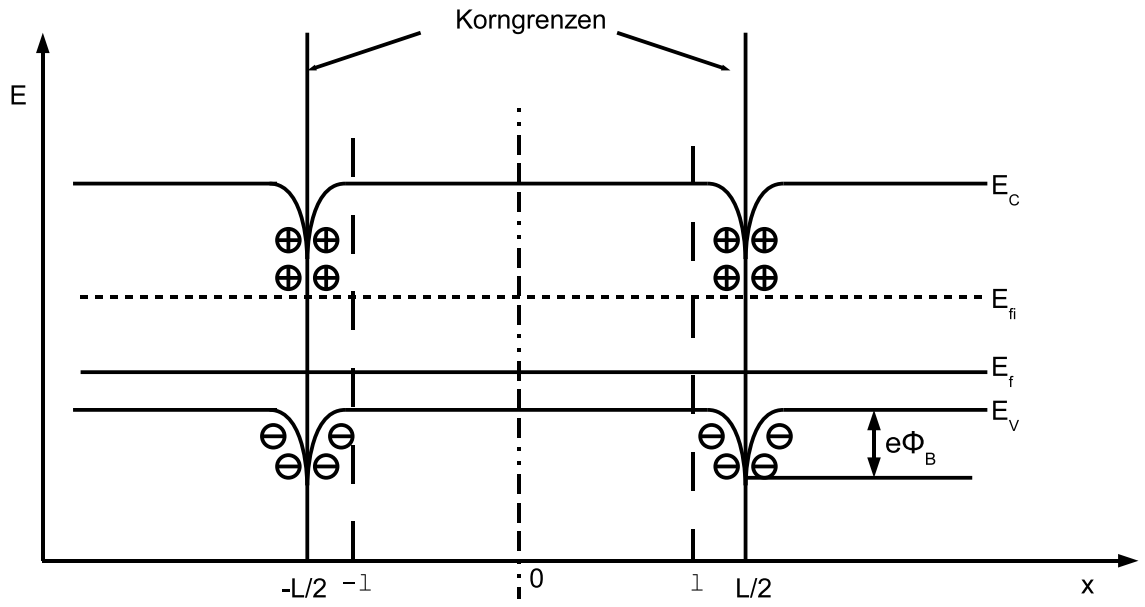


Abbildung 2.5: *Korngrenzenmodell nach Seto. An den Korngrenzen befinden sich Zustände, die freie Ladungsträger einfangen können und somit eine Verarmungszone im Kristalliten erzeugen. Dies bewirkt den Aufbau einer Potentialbarriere der Höhe* Φ_{B}.

Anzahl von Defekten. Dies führt zu der Herausbildung von Haftstellen, Zuständen, die Ladungsträger einfangen können (engl.: *trapping states*). Das vermindert die Anzahl der freien Ladungsträger, die die elektrische Leitung bestimmen. Im allgemeinen sind nach diesem Modell die Beweglichkeiten und die Leitfähigkeit in polykristallinen Schichten kleiner als in einkristallinen Schichten des gleichen Materials. Nach Kamins bildet sich auf Grund der Haftstellen an Korngrenzen eine Raumladungszone heraus [69]. Die Haftstellen sind anfangs neutral und werden durch eingefangene Ladungsträger geladen. Dies führt zur Herausbildung einer Potentialbarriere, die von den freien Ladungsträgern bei der elektrischen Leitung thermisch aktiviert überwunden werden muss (Rai-Choudbury und Hower [70]). Seto entwickelte anhand der vorangegangen Arbeiten von Kamins und Rai-Choudhury und seiner Untersuchungen an polykristallinen Silizium ein Modell für den Ladungstransport in polykristallinen Schichten [71]. Für den eindimensionalen Fall lautet die Poisson-Gleichung in der Raumladungszone

$$\frac{d^2U}{dx^2} = \frac{qN}{\epsilon}, l < |x| < L/2 \tag{2.3}$$

unter der Annahme, dass alle freien Ladungsträger in der Raumladungszone $L/2 - l$ von den Haftstellen eingefangen sind, wobei L die als einheitlich angenommene Größe

der Kristallite ist, N die Konzentration der freien Ladungsträger, q die Elementarladung und ϵ die Permeabilität des Halbleitermaterials. Mit den Randbedingungen: $U(x)$ ist stetig und $dU/dx = 0$ für $x = l$ ergibt sich:

$$U(x) = (qN/2\epsilon)(x - l)^2 + \Phi_{\theta 0} \tag{2.4}$$

wobei $\Phi_{\theta 0}$ die Höhe des Valenzbandes in der Mitte des Kristallites ist. Die Fälle $LN < Q_t$ und $LN > Q_t$ können getrennt voneinander betrachtet werden.
Bei niedriger Dotierung ($LN < Q_t$) haften alle freien Ladungsträger an den Zuständen der Korngrenzen. Die Raumladungszone (Verarmungszone) erstreckt sich somit über den ganzen Kristalliten und somit ist $l = 0$. Also wird Gleichung 2.4 zu

$$U(x) = \Phi_{\theta 0} + (qN/2\epsilon)x^2, |x| \leq L/2. \tag{2.5}$$

Die Höhe Φ_B der Potenialbarriere ist die Differenz zwischen $U(0)$ und $U(L/2)$:

$$\Phi_B = \frac{qL^2N}{8\epsilon} \tag{2.6}$$

Sie steigt linear mit der Ladungsträgerkonzentration N.
Bei einer hohen Ladungsträgerkonzentration ($LN > Q_t$) nimmt die Verarmungszone nicht den gesamten Kristalliten ein. Die Höhe der Potentialbarriere ergibt sich dann zu

$$\Phi_B = \frac{qQ_t^2}{8\epsilon N} \tag{2.7}$$

Mit den Gleichungen 2.6 und 2.7 erhält man die Abhängigkeit der Potentialbarriere mit der Ladungsträgerkonzentration N. Bis N die Zustandsdichte Q_t an den Korngrenzen erreicht hat, steigt Φ_B linear mit N. Bei weiter steigender Konzentration fällt Φ_B mit $1/N$. Seto nimmt an, dass die Ladungsträger die Barrieren durch thermische Emission überwinden können und berechnet die Leitfähigkeit für $LN < Q$ zu:

$$\sigma \propto e^{-\left(\frac{1}{2}E_g - E_f\right)/kT} \tag{2.8}$$

und für $LN > Q$ zu

$$\sigma \propto \frac{1}{\sqrt{T}}\, e^{-(q\Phi_B)/kT} \tag{2.9}$$

Die effektive Beweglichkeit der Ladungsträger berechnet sich zu:

$$\mu_{\text{eff}} = Lq \left(\frac{1}{2\pi m^* kT} \right)^{1/2} e^{\left(-\frac{q\Phi_B}{kT} \right)} \tag{2.10}$$

wobei m^* die effektive Masse der Ladungsträger bezeichnet. Da die Potentialbarriere ein Maximum als Funktion der Ladungsträgerkonzentration besitzt, hat μ_{eff} ein Minimum als Funktion der Konzentration $N = \frac{Q_t}{L}$, was auch von Seto beobachtet wurde [71].

2.3.2 Erweitertes Korngrenzenmodell nach Werner

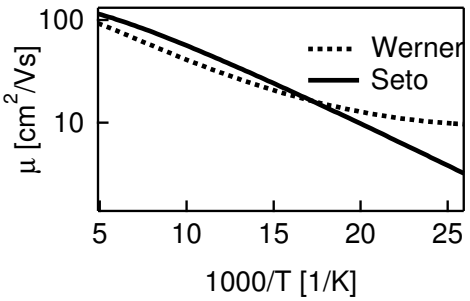


Abbildung 2.6: *Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Ladungsträgerbeweglichkeit nach dem Modell von Seto und dem Modell von Werner.*

Werners Korngrenzenmodell [72] baut auf dem Modell von Seto auf. Werner geht davon aus, dass die Barrierenhöhe entlang einer Korngrenze und von Korn zu Korn nicht konstant ist, sondern flukturiert. Er nimmt eine Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\Phi_B)$ der Barrierenhöhe um eine mittlere Höhe $\overline{\Phi_B}$ mit einer Standardabweichung σ_Φ an:

$$P(\Phi_B) = \frac{1}{\sigma_\Phi \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\overline{\Phi_B} - \Phi)^2}{2\sigma_\Phi^2}} \tag{2.11}$$

Der Stromtransport über die Korngrenzen findet durch Überwinden der niedrigsten Barrieren statt. Dementsprechend führt Werner eine effektive Barrierenhöhe Φ_{eff} ein, die kleiner als die mittlere Barrierenhöhe ist:

$$\Phi_{\text{eff}} = \overline{\Phi_B(T=0)} - \frac{\sigma_\Phi^2 e}{2kT} \tag{2.12}$$

Die effektive Barrierenhöhe nimmt also mit sinkender Temperatur ab. Daraus ergibt sich eine Leitfähigkeit, die in der Arrhenius-Darstellung einen parabolischen Verlauf

aufweist:

$$\ln \frac{\sigma}{T} = a\frac{1}{T^2} - b\frac{1}{T} + c \tag{2.13}$$

mit

$$a = \frac{\sigma_\Phi^2 e^2}{2k^2}\ , \mathrm{b} = \frac{\mathrm{e}\overline{\Phi_\mathrm{B}}}{\mathrm{k}} \tag{2.14}$$

und

$$c = \ln\left(\frac{eLA}{k}\right) - \frac{ea_\Phi}{k} \tag{2.15}$$

Exemplarische Verläufe der temperaturabhängigen spezifischen Leitfähigkeit einer polykristallinen Schicht nach Seto und Werner zeigt die Abbildung 2.6.

3 Methoden

3.1 Vakuumkammer für Beschichtungen und Temperungen.

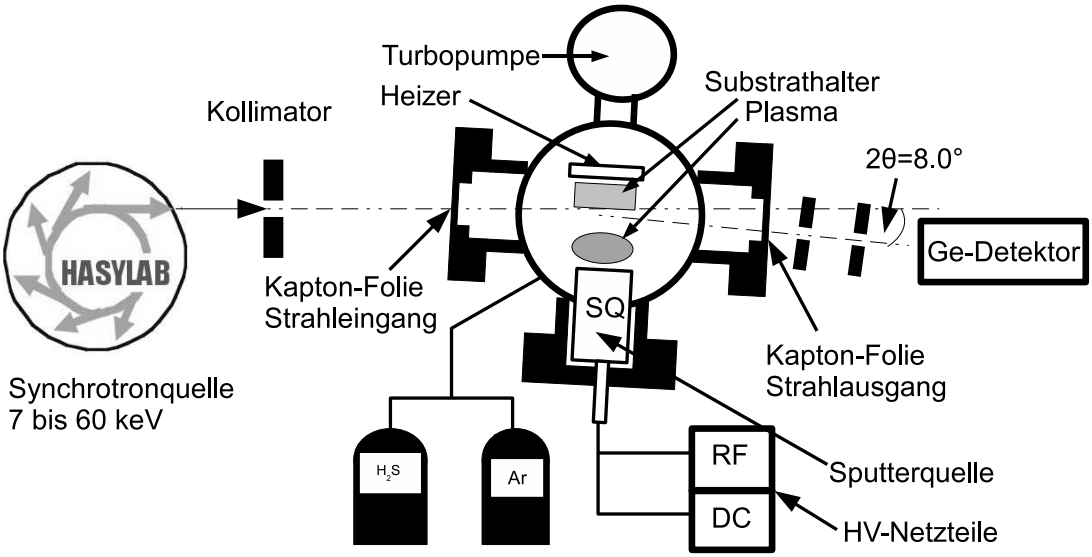


Abbildung 3.1: *Beschichtungs- und Heizkammer mit in-situ-EDXRD am Hamburger Synchrotronlabor (HASYLAB).*

In der Abbildung 3.1 ist der experimentelle Aufbau zur Abscheidung und Temperung von Dünnschichten dargestellt. Die Vakuumkammer wird über eine (ölfreie) Turbopumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe evakuuiert. Der Restgasdruck in der Kammer beträgt etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Beim Heizen ohne gleichzeitigen Gaseinlass steigt der Druck um zwei bis drei Größenordnungen, unter Anderem, da an den Kammerwänden immer Schwefel durch vorherige Experimente adsorbiert ist, welches beim Heizen desorbiert. Die Kammer hat eine Sputterquelle, die mit Gleich- oder hochfrequenter Wechselspannung (27.12 MHz)(DC bzw. RF) ein Plasma anregen kann. Das Sputtergas ist Argon. Als Reaktivgas kann H_2S zum Abscheiden von Sulfiden in die Anlage geführt werden. Das Substrat, das sich gegenüber dem Target befindet, wird

mittels Strahlung von einem Graphitheizer, der mit Bor-Nitrid ummantelt ist, hinter dem Substrathalter geheizt. Zwischen Heizer und Substrat befindet sich ein Mantelthermoelement. Eine Standardabscheidung und -kristallisation einer WS_2-Schicht wird mit folgenden Parametern durchgeführt:

Substrat

- Quarzglas oder oxidiertes Silizium beschichtet mit:

  1 nm Cr als Haftvermittler und

  einem Metallfilm (Ni, Pd, Co, Fe, Ge) 5-50 nm

Sputtern von Wolframdisulfid

- Druck p = 2 Pa
- Verhältnis Ar:H_2S = 1:3
- Sputterleistung P = 100 W
- Substrattemperatur bei Beschichtung: T$<$100 °C
- Gleichfeld (DC) - oder Hochfrequenzanregung (RF 27.12 MHz) des Ar-Plasmas
- Sputterdauer: 15 min (bei RF) oder 2.5 min (bei DC) für 300 nm WS_{3+x}

Tempern

- Temperung über Strahlungsheizung in 10 Pa H_2S-Atmosphäre
- Heizrampe auf 700 °C und Haltezeit (Gesamtzeit 10 min)

Für in-situ-Analytik steht eine Laserdiode (790 nm) zur Verfügung, deren von der Probe reflektiertes Singal von einer Quadrantenphotodiode detektiert wird. Mit der Verwendung zweier Kaptonfolienfenster (Kapton=Polyimid $C_{22}H_{10}N_2O_5$) kann Synchrotronlicht für in-situ-Untersuchungen des Kristallwachstums mittels energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) während des Beschichtens und Temperns genutzt werden. Die Dicke der Kaptonfolien beträgt jeweils 70 µm.

3.2 Energiedispersive Röntgenbeugung

Die energiedispersive Röntgenbeugung ermöglicht die Aufnahme eines Beugungsspektrums innerhalb von wenigen Sekunden. Gleichzeitig werden auch Fluoreszenzsignale detektiert. Dadurch ist es möglich, mittels Röntgenbeugung in-situ und in Echtzeit Kristallisationsvorgänge in Materialien zu untersuchen. So wurde zum Beispiel das kristalline Wachstum beim direkten reaktiven Sputtern von WS_2- und MoS_2-Schichten verfolgt [17, 73], sowie die schnelle Sulfidation von Ga/In-Vorläuferschichten für die Herstellung von CIS-Absorberschichten [74–76]. In dieser Arbeit wird die Kristallisation von WS_2 von amorphen WS_{3+x}-Vorläuferschichten und die Sulfidation von W-Vorläuferschichten im Hamburger Synchrotronlabor (HASYLAB) beobachtet. Der verwendete Aufbau und die Messmethode sind im Wesentlichen die, die in den Arbeiten [77, 78] von Ellmer und Mitarbeitern entwickelt und detailliert beschrieben wurden.

3.2.1 Spektrale Verteilung der Synchrotronstrahlung

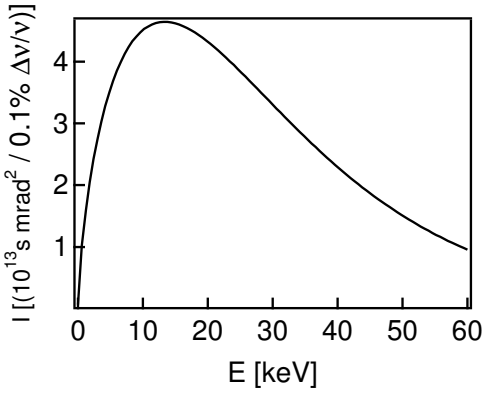


Abbildung 3.2: *Spektrale Verteilung des Synchrotronstrahls im HASYLAB am Strahlplatz F3 (Speicherring Doris)*

Am Strahlplatz F3 im HASYLAB dient Synchrotronlicht im Energiebereich bis 100 keV zur in-situ-EDXRD-Untersuchung von wachsenden polykristallinen Schichten. Die Strahlung stammt von der Ablenkung von auf 4.45 GeV beschleunigten Positronen in einem Umlenkmagneten mit einem Magnetfeld von 1.2 Tesla. Eine ausführliche Beschreibung der Entstehung von Synchrotronstrahlung liefern Buras und Gerward [79]. Der Röntgenstrahl wird durch einen horizontalen und einen vertikalen Kollimator begrenzt (50-500 µm) und dringt durch ein Kaptonfolienfenster in die Kammer ein. Das an der kristallinen Schicht gebeugte Licht, sowie Röntgenfluoreszenzstrahlung, verlassen die Kammer durch ein weiteres Kaptonfolienfenster,

um dann von einem Germanium-Detektor detektiert zu werden. Im Strahlengang vor der Kammer befindet sich eine mit Gold beschichtete Kaptonfolie (Dicke 100 µm). Beim Durchgang des Strahls durch die Folie entsteht Fluorezsenstrahlung, die von einer Photodiode detektiert wird. Das detektierte Singal dient als Maß für die Intensität des Strahls, die sich mit der Zeit ändert. Die spektrale Verteilung der verwendeten Synchrotronstrahlung kann aus den Parametern des Speicherrings berechnet werden. Sie ist in der Abbildung 3.2 als sogenannte *Brightness* dargestellt. Die Einheit der Brightness ist

$$\frac{\text{Photonenanzahl}}{s \cdot mrad^2 \frac{\Delta\nu}{\nu}} \tag{3.1}$$

Dabei ist $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ die relative Bandbreite. Durch die sich im Strahlengang befindlichen Kaptonfolien ($C_{22}H_{10}N_2O_5$), kommt es zu Abschwächungen der Intensität besonders im niederenergetischen Bereich der Synchrotronstrahlung. Die Abbildung 3.3 stellt die spetkrale Transmission einer 250 µm dicken Kapton-Schicht dar. Die Gesamtintensität ergibt sich durch eine Faltung der vom Ring stammenden Verteilung mit den genannten Abschwächungen.

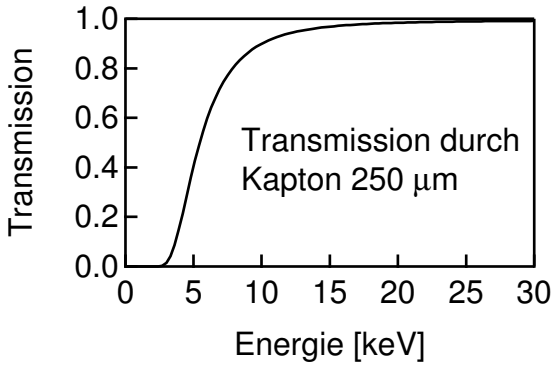


Abbildung 3.3: *Transmission der Röntgenstrahlung durch* 250 µm *Kapton-Folie.*

Strahlgeometrie

Die Probe wird in den Überlappungsbereich des Detektorsichtstrahls mit dem Synchrotronstrahl positioniert. Die Schnittmenge von Probe, Synchrotronstrahl und Detektorsichtbereich bildet das aktive Volumen, welches in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Durch die endliche Ausdehnung des aktiven Volumens ergibt sich eine Variation der möglichen Winkel für Bragg-Reflexion. Die Variation des Winkels errechnet sich mit der Ausdehnung des Synchrotronstrahls von 100 µm, den Abständen der beiden Detektorschlitze von 235 mm bzw 480 mm zu $\Delta\Theta \approx 0.03°$.

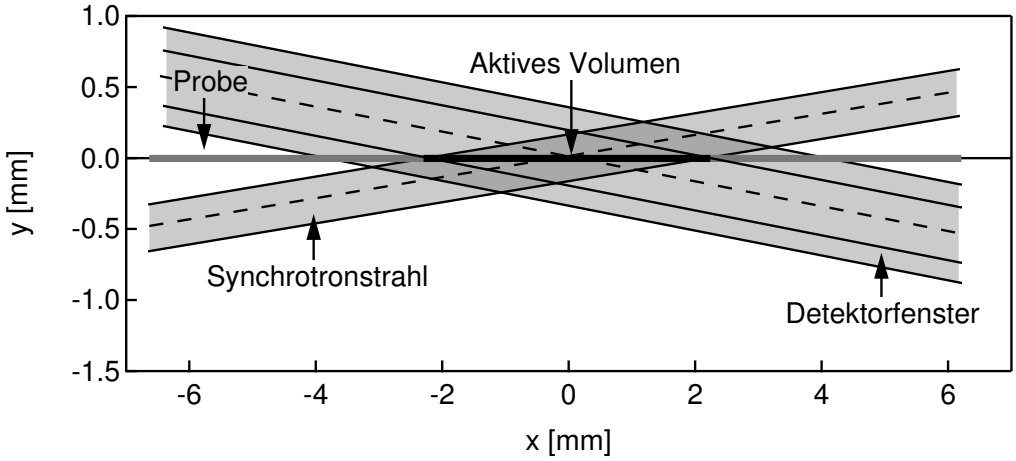


Abbildung 3.4: *Aktives Volumen*

Detektor

Die gestreuten Synchrotron-Photonen werden durch einen energiedispersiven Germanium-Detektor vom Typ IGP25 der Firma Gamma-Tech-Instruments nachgewiesen. Das energetische Auflösungsvermögen ist $\Delta E/E \approx 0.01$. Ein Analog-Digital-Wandler ordnet die durch die auftreffenden Photonen ausgelösten Signale des Detektors entsprechend ihrer Energie einem von 2048 Kanälen zu. Für die Zuordnung der Kanäle zu den entsprechenden Energien muss der Detektor kallibriert werden. Dies geschieht durch die Messung einer armorphen Probe mit Elementen (GeO_2, MoO_2, SnO_2, $BaCO_3$, GeO_2, Gd_2O_3), deren Fluoreszenzsignale über den gesamten messbaren Energiebereich verteilt sind.

3.2.2 Auswertung der Röntgenspektren

Die Bragg'sche Gleichung hat für die energiedispersive Röntgenbeugung die Form:

$$E = \frac{1000hc}{2qd_{hkl}\sin\theta} = \frac{0.6199}{d_{hkl}\sin\theta}(\mathrm{keV}) \tag{3.2}$$

mit der Photonenenergie E, der Planck-Konstante h, der Lichtgeschwindigkeit c, der Elementarladung q und dem Abstand d_{hkl} der reflektierenden Netzebenen. Der Streuwinkel θ ist fest. Durch die symmetrische Anordnung von einfallendem Strahl und Detektorsichtstrahl tragen nur Netzebenen, die parallel zur Substratoberfläche liegen, zum Beugungsspektrum bei. Das verwendete polychromatische Synchrotronlicht er-

möglicht eine gleichzeitige Aufnahme von Beugungsreflexen von Netzebenenscharen mit verschiedenen Gitterabständen. Aus der Breite und der Lage der Reflexe lassen sich Aussagen über Phasenzusammensetzung, Gitterdehnung, Orientierung und Kristallitgröße treffen. Die Beugungssignale werden dafür mit einer Gauß-Funktion angepasst, was die integrale Intensität A_{hkl}, die Halbwertsbreite ΔE und die energetische Position E_{hkl} liefert.

Bestimmung der Korngröße und Gitterdehnung aus der Linienverbreiterung

Zur Gesamtlinienbreite tragen die Verbreiterung ΔE_{kg} durch die endliche Korngröße und die Verbreiterung $\Delta E_{\Delta c}$, die durch eine ungleichmäßige Gitterdehnung bzw. die Variation $\Delta c/c$ des Gitterparameters hervorgerufen wird. Die Gesamtlinienbreite ergibt sich zu:

$$\Delta E^2 = \Delta E_{\mathrm{kg}}^2 + \Delta E_{\Delta c}^2 + \Delta E_{\mathrm{det}}^2 \tag{3.3}$$

Die Verbreiterungen durch die Korngröße und die Gittervariation lassen sich bei WS_2-Schichten voneinander trennen, in dem man die Positionen und die um die Detektorverbreiterung korrigierte Halbwertsbreiten der Signale $WS_2(002l)$ mit l=1,2,... ermittelt:

$$\left(\Delta E^2 - \Delta E_{\mathrm{det}}^2\right) = \Delta E_{\mathrm{kg}}^2 + 4\left(\frac{\Delta c}{c} E_{\mathrm{hkl}}\right)^2 \tag{3.4}$$

Trägt man das Quadrat der korrigierten Halbwertsbreite gegen E_{hkl}^2 auf, erhält man über einen linearen Fit die Verbreiterung ΔE_{kg}, die durch die endliche Korngröße hervorgerufen wird, als Achsenabschnitt bei $E = 0$ und die Variation $\frac{\Delta c}{c}$ des Gitterparameters c über den Anstieg der Ausgleichsgraden. Über die Formel von Debye-Scherrer für die energiedispersiver Röntgenbeugung [79] lässt sich die Korngröße d_{k} aus der ermittelten Verbreiterung bestimmen:

$$d_{\mathrm{k}} = \frac{0.6199K}{\Delta E_{\mathrm{kg}} \sin\theta} \tag{3.5}$$

Die Scherrer-Konstante K hat den Wert 0.9. Wie bei winkeldispersiven Röntgenspektren gilt hier, dass die so ermittelte Korngröße d_{k} die mittlere Ausdehnung von Kristalliten in die Richtung der Oberflächennormalen beschreibt.

Bestimmung der Korngröße und der Gitterdehnung bei winkeldispersiver Röntgenbeugung

Die bei Kenntnis der instrumentellen Verbreiterung β_{obs} korrigierte Verbreiterung $\beta_{\mathrm{obs}} - \beta_{\mathrm{ins}}$ (Einheit rad) der Reflexe ergibt sich bei der winkeldispersiven Röntgenbeugung nach Williamson und Hall [80] über die Beziehung:

$$(\beta_{\mathrm{obs}} - \beta_{\mathrm{ins}}) \cos\theta = \frac{\lambda}{d_{\mathrm{k}}} + 4\frac{\Delta c}{c} \sin\theta \tag{3.6}$$

Dabei ist β_{obs} die gemessene Verbreiterung, 2θ der Beugungswinkel und λ die verwendete Wellenlänge der Röntgenquelle. Der erste Ausdruck auf der rechten Seite der Gleichung 3.6 ist wieder die nach Debye-Scherrer durch die Korngröße hervorgerufene Verbreiterung; der zweite die durch die Gitterverzerrung $\Delta c/c$ nach Stokes und Wilson [81] hervorgerufene Verbreiterung. Misst man also die Verbreiterung β_{obs} in Abhängigkeit von 2θ und trägt dann $(\beta_{\mathrm{obs}} - \beta_{\mathrm{ins}}) \cos\theta$ gegen $\sin\theta$ auf, erhält man als Steigung des linearen Fits die Gittervariation. Aus dem Achsenabschnitt ergibt sich die Korngröße d_{k}.

3.2.3 Selbstabsorption und Absorption an Deckschichten

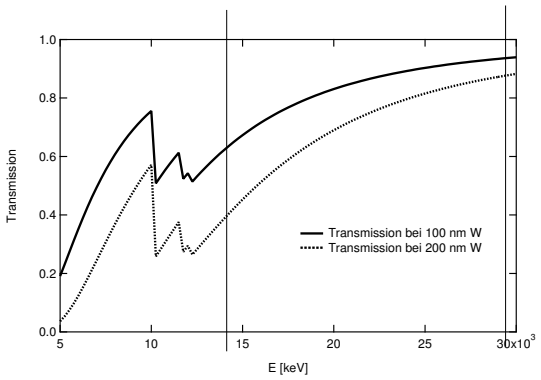


Abbildung 3.5: *Transmission von Röntgenlicht durch Wolframschichten von 100 nm und 200 nm Dicke bei einem Einfallswinkel von 4°.*

Bei der Auswertung der EDXRD-Intensitäten der Beugungssignale ist die Absorption durch auf der beugenden Schicht befindliche Schichten und die Absorption in der beugenden Schicht selber (Selbstabsorption) zu berücksichtigen. Die Abbildung 3.5 zeigt beispielhaft die spektrale Absorption in einer 100 nm und einer 250 nm dicken Wolframschicht, wenn der Einfallswinkel 4 ° beträgt. Absorption geschieht des-

weiteren in den Kaptonfenstern der Kammer und des Strahlrohres am Messplatz und an der Al-beschichteten Siliziumscheibe, die als Sensor für die Primärstrahlintensität dient. Um Aussagen über das Schichtwachstum zu machen, wird in dieser Arbeit der zeitliche Verlauf des Intensitätsverhältnis $I_{(004)}/I_{(002)}$ des (004)-Reflexes und des (002)-Reflexes ausgewertet. Bei der Kristallisation von WS_2-Schichten aus amorphen WS_{3+x}-Schichten beeinflusst nur Selbstabsorption der kristallisierenden Schicht den $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verlauf. Die detektierte Intensität I_{hkl} eines Beugungssignals in Reflexion ergibt sich zu:

$$I_{\mathrm{hkl}} = I_0 \int w\, e^{-2\mu_{\mathrm{a}} x}\, dx \tag{3.7}$$

wobei I_0 die eingestrahlte Intensität des Röntgenstrahls ist, w die Wahrscheinlichkeit für Beugung des Röntgenstrahls, μ_{a} der Absorptionskoeffizient.
Damit ergibt sich durch Intergration über die Schichtdicke d die gebeugte Intensität:

$$I_{\mathrm{hkl}} = \frac{I_0 w}{2\mu_{\mathrm{a}}} \left(1 - e^{-2\mu_{\mathrm{a}} d}\right) \tag{3.8}$$

Die Gleichung zeigt, dass sich ein Sättigungswert mit wachsender Schichtdicke d einstellt. Befindet sich noch eine amorphe Wolframsulfidschicht oder eine Wolframschicht auf bereits kristallisiertem WS_2, absorbiert diese einfallende und reflektierte Röntgenstrahlen zusätzlich. Die Absorption beschreibt das Gesetz von Beer-Lambert und somit ergibt sich:

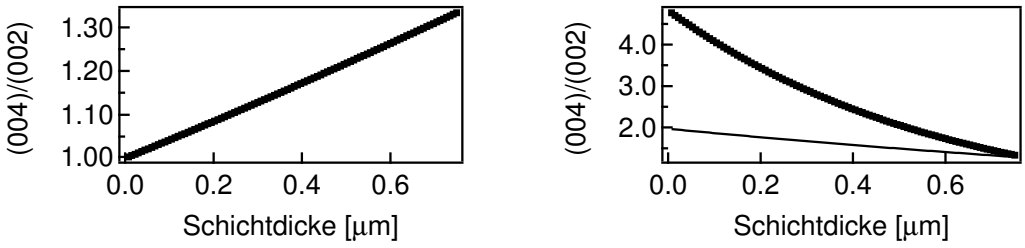
$$I_{\mathrm{hkl}} = \frac{I_0 w}{2\mu_{\mathrm{a}}} \left(1 - e^{-2\mu_{\mathrm{a}} d}\right) e^{-\mu_{\mathrm{W,hkl}} d_{\mathrm{W}}} \tag{3.9}$$

Hier ist $\mu_{\mathrm{W,hkl}}$ der Absorptionskoeffizient der deckenden Schicht bei der jeweiligen Energie des (hkl)-Beugungssignal und d_{W} deren Dicke. Für die Berechnung des theoretischen Verhältnis I_{004}/I_{002} braucht man die Absorptionskoeffizienten bei den jeweiligen Energien der Reflexe. Typischerweise liegen diese in dieser Arbeit bei den Energien 14.5 keV (I_{002}) und 29 keV (I_{004}) und lauten für WS_2, wenn man eine Dichte von 6 g/cm^3 nimmt, (14.7 µm)$^{-1}$ bzw. (95.8 µm)$^{-1}$. Diese Werte und weitere für W und WS_{3+x} sind in der Tabelle 3.1 angegeben.

Für die kontinuierliche Sulfidation einer Wolframschicht von der Oberfläche her fällt der hintere Exponentialtherm in Gleichung 3.9 weg und ergibt sich somit ein Anstieg des (004)/(002)-Verhältnisses mit zunehmender Sulfiddicke (Abbildung 3.6a). Dieser Anstieg ist ausschließlich durch die zunehmende Selbstabsorption bestimmt, die für (002) stärker als für (004) ist. Sulfidiert die Schicht von unten zur Substratober-

Material	μ^{-1} (002) [µm]	μ^{-1} (004) [µm]
W	3.8	23
WS_2	14.7	95.8
WS_{3+x}	17.9	116.4

Tabelle 3.1: *Absorptionskoeffizienten der Energien der (002) und (004)-Reflexe für W, WS_2 und WS_{3+x}.*



(a) (b)

Abbildung 3.6: *Berechneter Verlauf des Verhältnisses des Verhältnisse I_{004}/I_{002} bei der Sulfidation einer 250 nm dicken Wolframschicht (a) von der Schichtoberfläche beginnend (b) von unten zur Oberfläche hin oder sich seitlich ausbreitend (dicke Linie). Die dünngezeichnete Kurve zeigt den theoretischen Verlauf für die Kristallisation mit einer amorphen WS_2-Schicht als Vorläuferschicht.*

fläche hin, kommt zur zunehmenden Selbstabsorption eine abnehmende Absorption durch die Wolframschicht (bzw. bei Kristallisation die amorphe WS_{3+x}-Schicht) hinzu und steigt das Verhältnis mit fortschreitender Sulfidation. Genauso sieht der Verlauf des (004)/(002)-Verhältnisses aus (Abbildung 3.6b), schreitet die Sulfidation von Keimen in der Schicht seitlich voran.

3.2.4 Bewegung der Probe während des Heizens

Während des Aufheizens und des Abkühlens der Probe bewegt sich diese auf Grund der thermischen Ausdehnung des Substrathalters. Außerdem kann es noch zu einer undefinierten Bewegung des Substrates selber kommen. Durch die endliche Breite der Schlitze des gesamten Strahlsystems verschiebt sich auch der eingestellte Winkel des Detektors bezüglich des eintreffenden Strahls, so dass sich der Streuwinkel effektiv leicht ändert. Die Quadrantenphotodiode liefert unter Anderem ein Linksrechtssignal U_{l-r}, welches die Differenz zwischen den linken und den rechten beiden Dioden anzeigt. Verschiebt sich das Substrat senkrecht zur Substratoberfläche, detektiert das Linksrechtssignal diese Verschiebung. Aus der Größe der Verschiebung lässt sich dann die Veränderung des Streuwinkels bestimmen. In der Abbildung 3.7 zeigt das Linksrechtssignal beim Durchfahren der x-Position des Goniometertisches. Der Verlauf der Messpunkte kann mit einer Sigmoidalfunktion angepasst werden:

$$X = -0.31 \cdot \ln\left(\frac{2}{U_{l-r}} - 1\right) + X(U_{l-r} = 0) \tag{3.10}$$

Aus der Messung von $U_{l\text{-}r}$ lässt sich also die Verschiebung der Position X der Substratoberfläche feststellen.

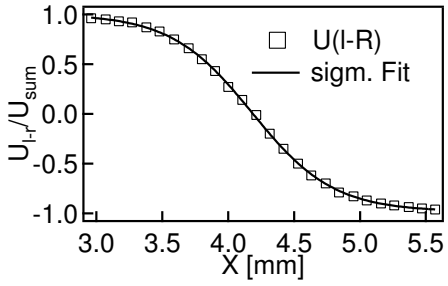


Abbildung 3.7: *Links-Rechtssignal der Quadrantenphotodiode beim Durchfahren der x-Position des Goniometertisches. Die Anpassung erfolgt über eine Sigmoidalfunktion.*

Die Abbildung 3.8 zeigt die Verschiebung der Position des ZnO-(002)-Signals des Zinkoxidpulvers bei Verschiebung der x-Position des Goniometertisches. Die Verschiebung der energetischen Lage ist erheblich. Eine Änderung der x-Position um 0.1

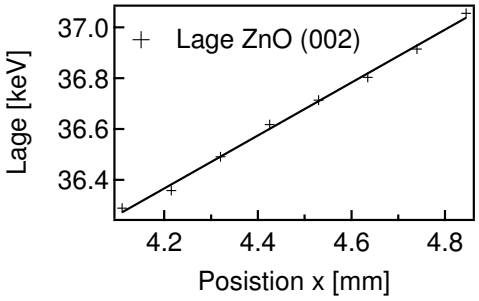


Abbildung 3.8: *Verschiebung des ZnO-(002)-Beugungssignal (ZnO-Pulver) bei Verschiebung der x-Position des Goniometers.*

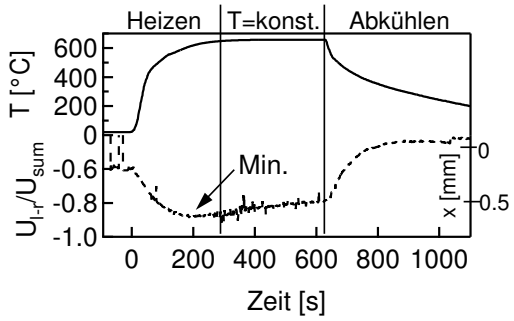


Abbildung 3.9: *Typisches Verhalten des Linksrechtssignals bei einer Temperung und die daraus bestimmte Verschiebung des Substrates in x-Richtung.*

mm führt zu einer Änderung des effektiven Streuwinkels um $\Delta\theta$=0.02°. Wie man anhand des Verlaufs des Linksrechtssignals erkennt, verschiebt die x-Position bei einer typischen Temperung um bis zu 0.5 mm, was den Streuwinkel um 0.1° verändert. Insbesondere erkennt man in der Abbildung 3.9 wie die Änderung des Linksrechtssignals beim Heizen ein Maximum erreicht, um danach wieder abzufallen obwohl die Temperatur weiterhin steigt bzw. nahezu konstant ist. Dies ist typisch für die meisten Temperungen. Der Grund dafür liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffzienten und den unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten der verschiedenen Teile des Heizeraufbaus. Bei der Auswertung des energetischen Positionsverlaufs der Beugungssignale im EDXRD muss diese Winkeländerung während des Heizens berücksichtigt werden. Bei entsprechender Wahl der Breite der Detektorblende bleibt die Intensität der Beugungssignale von solch einer thermisch bedingten Verschiebung des Substrates unbeeinflusst (siehe aktives Volumen in Abbildung 3.4).

3.3 Ex-Situ-Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Elektronenmikroskopie

Das verwendete Feldemission-Rasterlektronenmikroskop ist ein LEO 1530 Gemini der Firma Zeiss. Dieses ist mit einem System zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Analyse (EDX) von Thermo-NORAN ausgestattet. In dieser Arbeit wurden Oberflächen und Bruchkanten aufgenommen. Die Bruchkanten wurden ohne weitere Präparation durch Brechen des Substrates hergestellt. Für die Aufnahme eines Bildes rastert ein Primärelektronenstrahl über die Probe. Durch inelastische Stöße der primären Elektronen mit den Atomen werden Elektronen (Sekundärelektronen) aus äußeren Atomschalen herausgeschlagen. Die Sekundärelektronen, die Energien von bis zu 50 eV besitzen, haben eine Austrittstiefe von wenigen Nanometern und verlassen die Probe nur, wenn sie maximal ebenso weit von der Probenoberfläche entfernt erzeugt wurden. Der durch die Sekundärelektronen hervorgerufene Bildkontrast wird hauptsächlich durch die Topographie der Oberfläche bestimmt. Kanten und schräge Flächen erscheinen im Bild heller. Hier können mehr Sekundärelektronen die Probe verlassen, da in diesen angeregten Bereichen der Weg der Sekundärelektronen zur Oberfläche und zum Verlassen der Probe kürzer ist. (Die angedeutete Probenoberfläche in der Abbildung 3.10 kippt in der Anregungsbirne so dass der oberflächennahe Bereich der Birne größer wird.)

Die Primärelektronen können auch durch elastische Stöße mit den Atomkernen abgelenkt werden (Rückstreuelektronen). Deren Energie ist im Bereich der Energie der Primärelektronen. Ihre Detektion bewirkt einen höheren Materialkontrast im Bild, da der Rückstreukoeffizient proportional zur Wurzel der Ordnungszahl ist. Allerdings ist die räumliche Auflösung aufgrund der großen Austrittstiefe ($\propto \mu$m) der Rückstreuelektronen schlechter als bei der Detektion von Sekundärelektronen. Wird durch ein Primärelektron ein Elektron einer tiefen Schale herausgeschlagen, fällt ein Elektron aus einer höher gelegenen Schale unter Aussendung eines Photons auf das freie Niveau. Diese Fluoreszenz ist charakteristisch für jedes Element und wird mit einem energiedispersiven Detektor analysiert. Sie stammt vom gesamten Bereich der Anregungsbirne, deren Ausdehnung abhängig von der Dichte des Materials und von der Energie der Primärelektronen ist. Die Ausdehnung kann mehrere Mikrometer betragen, wodurch gerade bei Dünnschichten mehrere Schichten gleichzeitig erfasst werden.

Transmissionselektronenmikroskopie wird mit dem Mikroskop CM12 der Firma

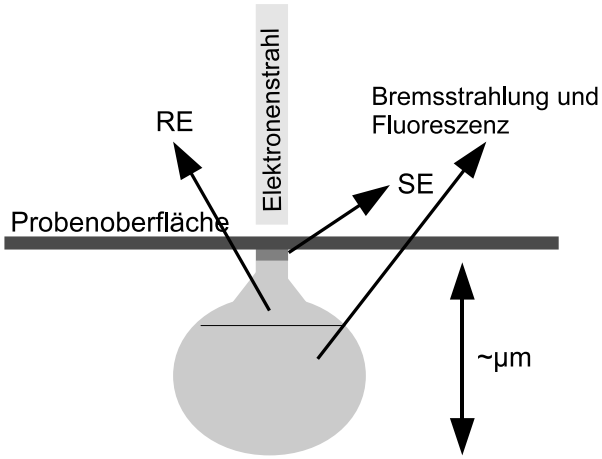


Abbildung 3.10: *Anregungsbirne unter Einwirkung eines Elektronenstrahls. SE: Sekundärelektronen, RE: Rückstreuelektronen. Die Ausdehnung der Anregungsbirne hängt vom Material und der Energie des Primärelektronenstrahls ab und kann vertikal wie lateral mehrere Mikrometer betragen.*

Philips durchgeführt. Dieses hat eine „SuperTwin"-Objektivlinse für hochauflösende Aufnahmen. Für die Probenpräparation werden zwei Stückchen einer Probe mit einander zugewandten Oberflächen aufeinandergeklebt. Mittels Ionenbeschusses (Ionenmühle) wird die TEM-Probe auf weniger als 50 nm abgedünnt.

3.3.2 Elektrische Charakterisierungen von dünnen Schichten

Widerstand	Strom durch Kontaktpaar:	Spannung am Kontaktpaar:
R_1	1-2	3-4
R_2	2-1	3-4
R_3	2-3	4-1
R_4	3-2	4-1
R_5	3-4	1-2
R_6	4-3	1-2
R_7	4-1	2-3
R_8	1-4	2-3

Tabelle 3.2: *Messanordnung für die Widerstände, die jeweils an den stromfreien Kontakten gemessen wurden während ein definierter Strom über das jeweilige andere Kontaktpaar floss.*

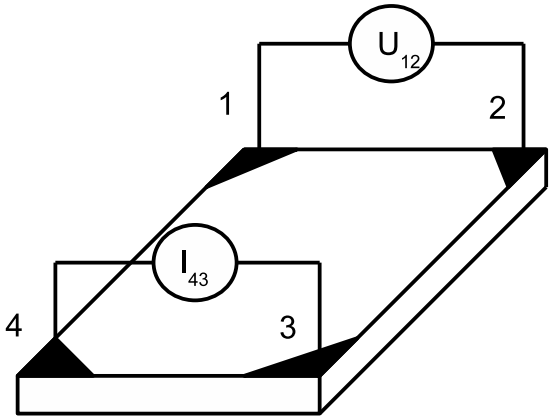


Abbildung 3.11: *Messung des spezifischen Winderstandes. An den Ecken befinden sich metallische Kontaktflächen. Die Messung erfolgt über nacheinander erfolgende Stromeinprägung in die Kontaktpaare 1-2, 2-3, 3-4 und 4-1 wobei jeweils die an den stromlosen Kontaktpaaren abfallende Spannung gemessen wird. Der Strom fließt für jede der vier Messanordnungen in positiver und negativer Richtung, so dass insgesamt 8 Widerstände bestimmt werden.*

Die Messungen der elektrischen Schichteigenschaften werden mittels der Vier-Punkt-Methode, die van der Pauw 1958 einführte, vorgenommen [82]. Bei dieser Methode kann über vier kleine Kontakte an beliebigen Stellen des Umfangs einer Probe der spezifische Widerstand ermittelt werden. Wird zum Beispiel zwischen den Kontakten 1 und 2 ein Strom eingeprägt, wird die Spannung, die zwischen den Kontakten 3 und 4 abfällt, gemessen. Das wird für alle weiteren Kontaktpaare wiederholt wobei auch jeweils der Strom umgepolt wird. Damit ergeben sich 8 gemessene Widerstände, die in der Tabelle 3.2 aufgelistet sind.

$$\rho_a = \rho = f\frac{\pi d}{2\ln 2}(R_1 + R_2 + R_3 + R_4) \tag{3.11}$$

und

$$\rho_b = \rho = f\frac{\pi d}{2\ln 2}(R_5 + R_6 + R_7 + R_8) \tag{3.12}$$

Hier bezeichnen R_i die gemessenen Widerstände, d die Schichtdicke, I den eingeprägten Strom und f einen durch die Geometrie bedingten Korrekturfaktor. Die Messung der spezifischen Widerstände ρ_a und ρ_b unterscheiden sich darin, dass die Kontaktpaare, die bei der Messung von ρ_a stromführend waren, in der Messung für ρ_b stromlos waren. Es wurden also alle Strom- und Spannungskontakte getauscht. Für eine spiegelsymmetrische Anordnung der Kontakte ist $\rho_a = \rho_b$ und es ergibt sich der

spezifische Widerstand zu:

$$\rho = \frac{\pi d}{4 \ln 2} \sum_{i=1}^{8} R_i \tag{3.13}$$

Im allgemeinen Fall gilt:

$$\rho = f \frac{\pi d}{4 \ln 2} \sum_{i=1}^{8} R_i \tag{3.14}$$

Der Korrekturfaktor f hängt nur von dem Quotienten $Q = \frac{R_1+R_2}{R_3+R_4}$ nach der folgenden Funktion ab:

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arcosh}\left(\frac{1}{2} e^{-\frac{\ln 2}{f}}\right) \tag{3.15}$$

Hallspannungen

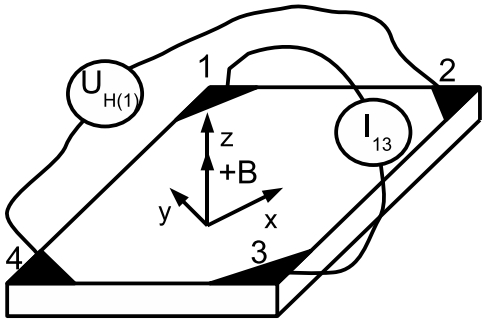


Abbildung 3.12: *Messung der Hallspannungen. Die verwendeten Kontaktpaare sind 1-3 und 2-4. An einem Kontaktpaar wird ein Strom eingeprägt, am anderen wird die gemessene Hallspannung bei einen Magnetfeld senkrecht zur Substratoberfläche gemessen. Für beide möglichen Messanordnungen wird jeweils der Strom umgepolt. Zusätzlich kann das Magnetfeld umgepolt werden, so dass insgesamt 8 Hallspannungen gemessen werden.*

Mittels Halleffekt-Messungen kann die Ladungsträgerkonzentration in einer homogenen Halbleiterschicht bestimmt werden. Dabei wird der Strom jeweils über gegenüberliegende Kontakte geführt und die abfallende Spannung an den beiden anderen Kontakten gemessen. Senkrecht zur Substratoberfläche wirkt ein homogenes Magnetfeld, dass in der Richtung umgepolt werden kann. Da zusätzlich wiederum für jede Messanordnung der Strom umgepolt wird, ergeben sich 8 gemessene Hallspannungen, die in der Tabelle 3.3 aufgeführt sind. Der Hallkoeffizient ist allgemein gegeben durch:

$$R = d\frac{U_{\mathrm{H}}}{IB\mathrm{z}} = \frac{N_{\mathrm{h}}\mu_{\mathrm{h}}^2 - N_e\mu_{\mathrm{e}}^2}{e(N_h\mu_{\mathrm{h}} - N_{\mathrm{e}}\mu_{\mathrm{e}})^2} \tag{3.16}$$

mit der Schichtdicke d, dem eingeprägten Strom I, der magnetischen Flussdichte B,

Widerstand	magn. Flussdichte	Strom durch Kontaktpaar:	Spannung am Kontaktpaar:
$U_{H(1)}$	+B	1-3	4-2
$U_{H(2)}$	+B	3-1	4-2
$U_{H(3)}$	+B	2-4	1-3
$U_{H(4)}$	+B	4-2	1-3
$U_{H(5)}$	-B	1-3	4-2
$U_{H(6)}$	-B	3-1	4-2
$U_{H(7)}$	-B	2-4	1-3
$U_{H(8)}$	-B	4-2	1-3

Tabelle 3.3: *Messanordnung für die Hallspannungen an den Kontaktpaaren 4-2 und 1-3 mit jeweils umgepolter Stromrichtung sowie umgepolter Richtung des Magnetfeldes.*

den Beweglichkeiten μ_h und μ_e und den Konzentrationen N_h und N_e der Löcher bzw. der Elektronen. Geht man von nur einer bzw. einer dominierenden Ladungsträgerart aus reduziert sich der Ausdruck auf der rechten Seite zu $1/eN_\mathrm{h}$ für den Fall eines p-dotierten Halbleiters. Das Vorzeichen des Hallkoeffizienten gibt also auch die dominierende Ladungsträgerart an. Aus den gemessenen Hall-Spannungen in der Tabelle ergeben sich zwei Hallkoeffzienten:

$$R_1 = \frac{d}{2IB}(U_{\mathrm{H(1)}} + U_{\mathrm{H(2)}} + U_{\mathrm{H(5)}} + U_{\mathrm{H(6)}}) \tag{3.17}$$

und

$$R_2 = \frac{d}{2IB}(U_{\mathrm{H(3)}} + U_{\mathrm{H(4)}} + U_{\mathrm{H(7)}} + U_{\mathrm{H(8)}}) \tag{3.18}$$

Hier bezeichnen $U_{H(i)}$ die Beträge der gemessenen jeweiligen Hallspannungen. Bei Spiegelsymmsetrie der Kontakte sollten diese beiden Hall-Koeffizienten den gleichen Wert haben. Der gemittelte Hallkoeffizient der Schicht ergibt sich zu:

$$R = \frac{R_1 + R_2}{2} \tag{3.19}$$

Mit den Hall-Koeffzienten lässt sich die Ladungsträgerkonzentration über Gleichung 3.16 bestimmen. Aus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit erhält man damit über die Beziehung

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = eN_\mathrm{h}\mu_\mathrm{h} \tag{3.20}$$

die Ladungsträgerbewegelichkeit.

Fehler der gemessenenen Ladungsträgerbeweglichkeit auf Grund von metallischen Einschlüssen

In den kristallisierten WS_2-Schichten in dieser Arbeit sitzen NiS-Kristallite, welche metallische Eigenschaften haben. Die metallischen Einschlüsse beeinlussen die bei Hall-Messungen erhaltenen Ladungsträgerbeweglichkeiten. Hallmessungen können bei einer inhomogenen halbleitenden Schicht eine scheinbare Hall-Beweglichkeit ergeben, die verschieden von der tatsächlichen ist. So ist die gemessene Beweglichkeit in GaAs- und weiteren Halbleiterschichten mit metallischen Einschlüssen teilweise um Größenordnungen höher als die tatsächliche [83]. Wolfe und Stillmann beschreiben die Abhängigkeiten experimentell und theoretisch [84, 85]. Für das Modell wurde angenommen, dass die Probe ein Zylinder, der aus dem halbleitenden Material besteht, mit dem Radius $r = a$ ist und im inneren sich ein weiterer Zylinder, der einen metallischen Einschluss repräsentiert, mit dem Radius $r = b$ befindet. Die Messanordnung war in der van-der-Pauw-Geometrie, wobei die Kontakte symmetrische angeordnet am äußeren Zylinder sind. Die Kurven in Abbildung 3.13 zeigen für verschiedene $\beta = \mu B$ die Abhängigkeit der scheinbaren (experimentell bestimmten) Beweglichkeit vom Verhältnis b/a. Die Abweichung, die mit zunehemenden Anteil der metallischen

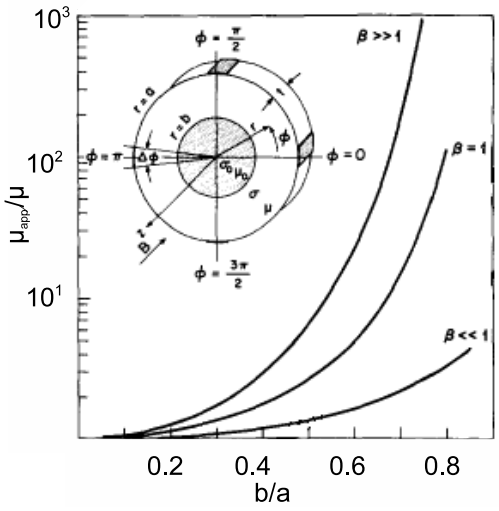


Abbildung 3.13: *Erhöhte scheinbare Beweglichkeit μ_{app} in Halbleiterschichten mit metallischen Einschlüssen. $\beta = \mu B$. (aus [84]).*

Einflüsse in der Schicht steigt, ist also von der Stärke des Magnetfeldes und der Beweglichkeit abhängig. Für hohe Beweglichkeiten in epitaktischen Schichten und B=1 T = 1000 Vs/cm^2 ist $\beta >> 1$ und für α=0.5 ist die gemessene Beweglichkeit um einen Faktor 5 höher als die tatsächliche. Für Beweglichkeiten, welche für WS_2-Schichten maximal 100 cm^2/Vs betragen, gilt $\beta << 1$ und ist der Faktor etwa 1.3. Der An-

teil der Nickelsulfidkristallite am Schichtvolumen ist in der Regel kleiner, so dass die Abweichung im Bereich des Messfehlers liegt und nicht berücksichtigt wird.

Messaufbau

Der Messaufbau besteht aus einer Stromquelle, Voltmeter und Halleffektmesskarte der Firma Keithley. Mit einem Kryostaten (LTI 10), der mit einem geschlossenen Heliumkreislauf betrieben wird, kann die Probe von 300 K bis 25 K gekühlt werden. Die Temperaturreglung erfolgt über eine dazugehörige Regeleinheit der Firma Leybold (LTC 60). Eine Siliziumdiode misst die Temperatur in einem Kupferblock, auf dem das Substrat mit Wärmeleitpaste, für einen guten Wärmeübergang, befestigt ist. Bei Hall-Messungen befindet sich die Probe in einem umpolbaren Magnetfeld mit der Flussdichte B=0.86 T. Temperaturabhängige Messungen werden bei einem Druck von $<10^{-3}$ Pa durchgeführt. Eine zusätzliche polierte Aluminiumabdeckung schützt die Schicht vor Wärmestrahlung von den Wänden des Vakuumrezipienten. Insbesondere bei Messungen, die mehrere Stunden dauern, heizt sich der Magnet stark auf, was durch die zusätzliche Wärmestrahlung besonders bei sehr niedrigen Temperaturen zu einem weiteren Messfehler führen kann.

4 Kristallisierte Wolframdisulfid-Schichten

Dieses Kapitel untersucht die Kristallisation von stark (001)-texturierten WS_2-Schichten. Ausgangsschicht ist jeweils eine amorphe schwefelreiche WS_{3+x}-Schicht, die unter den Standardparametern abgeschieden und getempert wurde (Seite 18). Es wird der Einfluss der Metallschichten (Ni, Pd, Co, Fe, Ge) auf ihre unterstützende Wirkung bei der Kristallisation untersucht. Verwendete Methoden sind energie- und winkeldispersive Röntgenbeugung (EDXRD und XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (EDX).

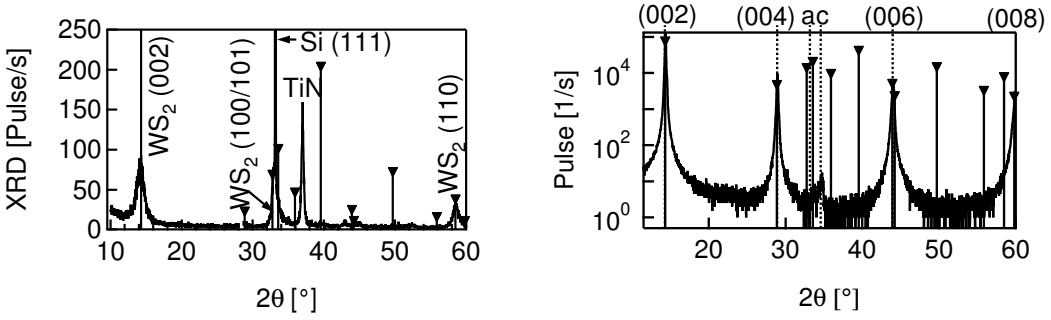
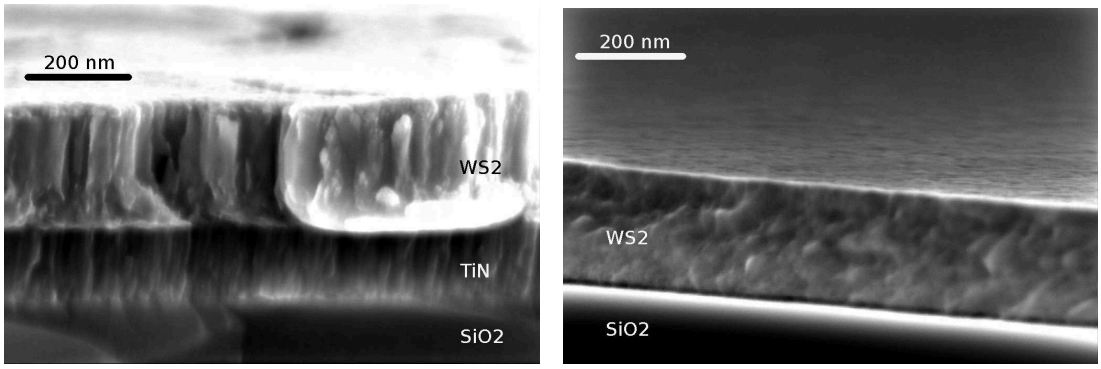


Abbildung 4.1: *XRD von WS_2-Schichten (300 nm WS_{3+x} (a) ohne Promotor (b) auf 5 nm Ni in H_2S getempert). a: Ohne Promotor zeigen sich die Beugungssignale von WS_2 (002), (100), (101) und (110). b: Mit 5 nm Nickel kristallisiert die Schicht stark in der (001)-Textur (starke Signale (002l)) Die mit a bezeichneten Beugungsmaxima gehören zu NiS. Das Signal c stammt vom Siliziumsubstrat. Zum Vergleich sind die Intensitäten des WS_2-Pulverspektrums (JCPDS 08-0237) eingetragen.*

Kristallisation ohne Promotor

Eine amorphe schwefelreiche Wolframsulfidschicht kristallisiert unter den hier verwendeteten Standardbedingungen in H_2S-Atmosphäre zu einer nanokristallinen WS_2-

Schicht. Im Röntgenspektrum erscheinen in Abbildung 4.1a schwach das WS_2(002)--Signal und die im Vergleich zu den Intensitäten in Pulverspektren von WS_2 relativ starken Beugungsmaxima der Orientierungen (100/101) und (110). Höhere Ordnungen von (002*l*) sind nicht zu sehen. Diese Schicht wurde auf metallischem TiN hergestellt, da dort die Haftung in der Regel besser ist, und die Schichten von SiO_2 an vielen Stellen abplatzen, wenn sie ohne Promotor kristallisieren. Die laterale Ausdehnung der WS_2-Körner lässt sich in der REM-Aufnahme der Bruchkante in Abbildung 4.2a auf maximal 20 nm abschätzen. Die Bruchkantenaufnahmen dieser Schicht zeigen, dass der TiN-Rückkontakt offensichtlich einen Einfluss auf die Struktur der WS_2-Schicht hat. Die kolumnare Struktur der TiN-Schicht spiegelt sich auch in der WS_2-Schicht wider. Es scheint WS_2-Kristallite zu geben, die senkrecht zur Oberfläche stehend die ganze Schichtdicke durchmessen. In der WS_2-Schicht auf SiO_2 lassen sich einzelne Kristallite nicht unterscheiden (Abbildung 4.2b). Dieses Bild ist an einer der wenigen Stellen aufgenommen, an denen die Schicht noch haftet.



(a) (b)

Abbildung 4.2: *REM an Bruchkanten von WS_2-Schichten getempert ohne Promotor. (a) mit TiN als Rückkontakt, (b) auf oxidiertem Silizium.*

Kristallisation mit Nickel

Befindet sich unter der amorphen WS_{3+x}-Schicht eine 5 nm dicke Nickelschicht, kristallisiert die Schicht unter den gleichen Heizbedingungen sehr stark in der (001)-Orientierung von WS_2. Im Röntgenspektrum in der Abbildung 4.1b zeigen sich die Beugungsmaxima (002*l*, l=1,..,4), die zur (001)-Ordnung gehören. Sie sind um drei Größenordnungen größer als bei der Kristallisation ohne Promotor-Unterstützung. Beugungsmaxima anderer Orientierungen sind kaum zu identifizieren. Die Reflexe bei

der Markierung a stimmen mit Nickelsulfidphasen überein, die viele Signale in diesem Winkelbereich aufweisen.

4.1 In-situ-Beobachtung der Kristallisation

Im Folgenden werden Metall-unterstützte Kristallisationen in-situ und in Echtzeit mittels energiedispersiver Röntgenbeugung verfolgt.

4.1.1 Promotor Nickelsulfid

Im Versuch H960 wurde eine WS_2-Schicht mit Unterstützung einer 20 nm dicken Nickelschicht kristallisiert. Die Temperung wurde mittels EDXRD verfolgt. Das anfänglich vorhandene Ni-(111)-Beugungssignal in Abbildung 4.3 verschwindet zum Anfang der Temperung. Dann sind für etwa 30 Sekunden keine Beugungsmaxima zu sehen, bevor ganz schwach $WS_2(002l)$-Reflexe zu wachsen beginnen. Die Intensitäten dieser Signale nehmen stetig zu, ohne dass eine ausgeprägte Stufe zu erkennen ist. Das stärkste Wachstum setzt bei Temperaturen von über 600 °C ein. Die Halbwertsbreite FWHM der WS_2-Reflexe nimmt mit steigender $(002l)$-Intensität ab und erreicht einen minimalen Wert, der durch die Detektorverbreiterung vorgegeben ist, bevor der Anstieg der $(002l)$-Signale abgeschlossen ist. Das Laserreflexionssignal R zeigt zum Zeitpunkt des Verschwinden der Nickelbeugung und zum Beginn der WS_2-Kristallisation starke Schwankungen. Bei bereits gut kristallisierter WS_2-Schicht bleibt die reflektierte Intensität im Wesentlichen konstant. Insbesondere wirkt sich die Bildung der Nickelsulfidphasen Ni_3S_2[1] und NiS[2] beim Abkühlen nicht auf die Reflektivität der gesamten Schicht aus. Die energetische Position des (002)-Signals verschiebt sich (besonders stark am Anfang der Kristallisation) mit steigendem Kristallisationsgrad zu niedrigeren Energien, d.h. der Netzebenenabstand sinkt, bis er einen Endwert erreicht hat. Selbst, wenn das Intensitätswachstum schon abgeschlossen ist und die Temperatur konstant ist, sinkt der Netzebenenabstand der (001)-Orientierung. Die Positionen der sehr schwachen Signale zu Anfang der Kristallisation weisen einen zu hohen Fehler auf, um sie zu interpretieren. Nach dem Ausschalten des Heizers sinkt der Netzebenenabstand und verschiebt sich somit auf Grund der thermischen Ausdehnung von WS_2 die Position des Beugungsmaximums zu höheren Energien.

[1] kubisch, $F\bar{4}3m$ (216)
[2] hexagonal, $P6_3/mmc$ (194)

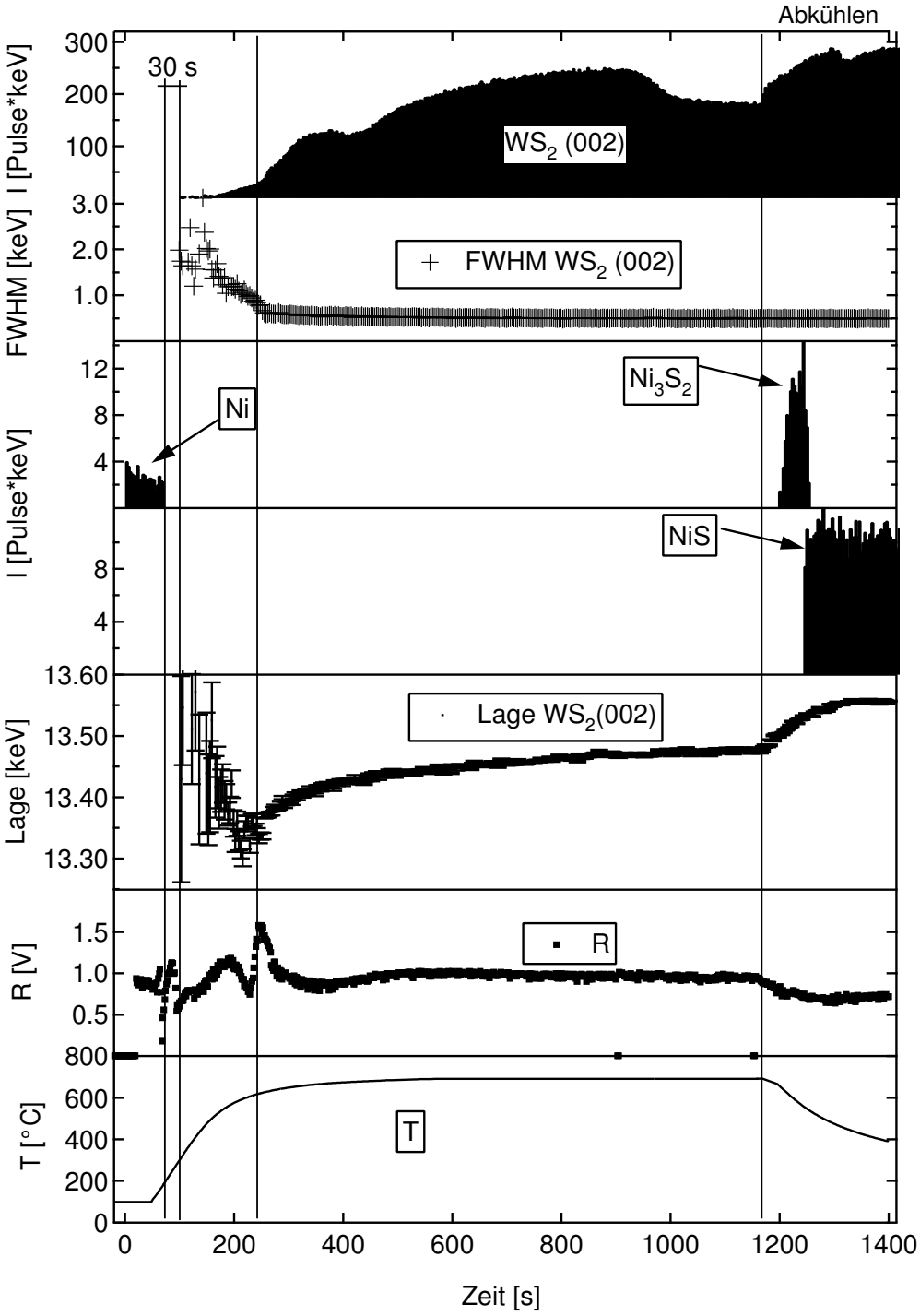


Abbildung 4.3: *EDXRD-Analyse der Temperung der Probe H960 (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni). Dargestellt sind die Verläufe der Beugungssignale und der Halbwertsbreite FWHM von WS_2(002), die Verläufe der Beugungssignale von Ni(111), Ni_3S_2 und NiS sowie der energetischen Lage von WS_2(002), des Laserreflexionssignals R und der Substrattemperatur T.*

Stufenweise Erhöhung der Temperatur

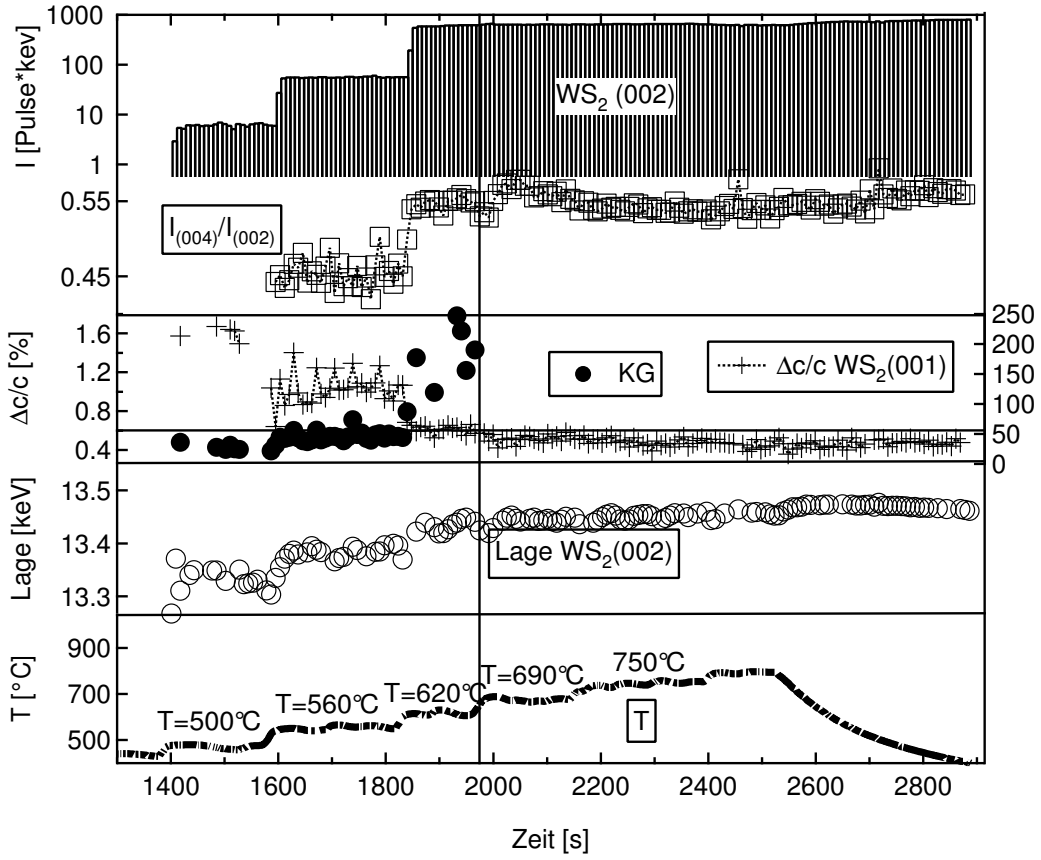


Abbildung 4.4: *EDXRD der Kristallisierung von WS_2 der Probe H535 (300 nm WS_{3+x} auf 5 nm Nickel), bei der die Temperatur T stufenweise erhöht wurde. Dargestellt sind die integrale WS_2(002)-Intensität, das Intensitätsverhältnis $I_{(004)}/I_{(002)}$, die aus der Halbwertsbreite bestimmte Gitterdehnung $\Delta c/c$ und die Korngröße KG von WS_2, die energetische Lage des WS_2(002)-Signals und die Temperatur T.*

Im Versuch H535 betrug die Nickelschichtdicke 5 nm. Hier wurde die Temperatur stufenweise erhöht, um das Verhalten der Kristallisation auf hohen Temperaturplateaus zu beobachten. Die Abbildung 4.4 stellt die Verläufe der (002)-Intensität, der Halbwertsbreite FWHM, der Position WS_2-(002)-Signals und das Intensitätsverhältnis $I_{(004)}/I_{(002)}$ dar. Das Wachstum kann während der Kristallisation unterbrochen werden, indem die Temperatur konstant gehalten wird. Insgesamt sind bei Temperaturerhöhungen um jeweils 60 °C deutlich drei Erhöhungen des WS_2(002)-Signals um jeweils fast eine Größenordnung zu erkennen. Mit zunehmender Kristallisation verschiebt sich die Position, bei der hier der Einfluss der thermischen Ausdehung heraus-

gerechnet ist, der $(002l)$-Signale zu kleineren Netzebenenabständen. Das Intensitätsverhältnis $I_{(004)}/I_{(002)}$ steigt mit zunehmender Kristallisation, was auf eine Kristallisation der Schicht von der Oberfläche ausgehend hinweist. Das Intensitätsmaximum wird mit der dritten und höchsten Kristallisationsstufe bei einer Temperaturerhöhung auf 620 °C erreicht. Weitere Temperaturerhöhungen bewirken keine Änderung dieses Signals. Aus dem Verlauf der Halbwertsbreite wurden die dargestellten Verläufe der Korngröße und der Gitterdehnung $\Delta c/c$ ermittelt. Die Gitterdehnung sinkt mit jeder Kristallisationsstufe, was auf einen Abbau von Versetzungen in den Kristalliten mit jeder Temperaturerhöhung schließen lässt. Auch die weitere Temperaturerhöhung auf 690 °C führt noch zu einer minimalen Verringerung der Gitterdehnung. Die Korngröße beträgt bis 560 °C etwa 30 nm. Bei höheren Temperaturen steigt die Korngröße sprunghaft so stark, dass die durch sie hervorgerufene sehr kleine Linienverbreiterung nicht mehr exakt auswertbar ist. Es ist bemerkenswert, dass auch bei dieser stufenweisen Aufheizung keine kristallinen Nickelsulfidphasen beobachtet werden. Erst beim Abkühlen treten sie wie in Abbildung 4.4 auf (nicht dargestellt).

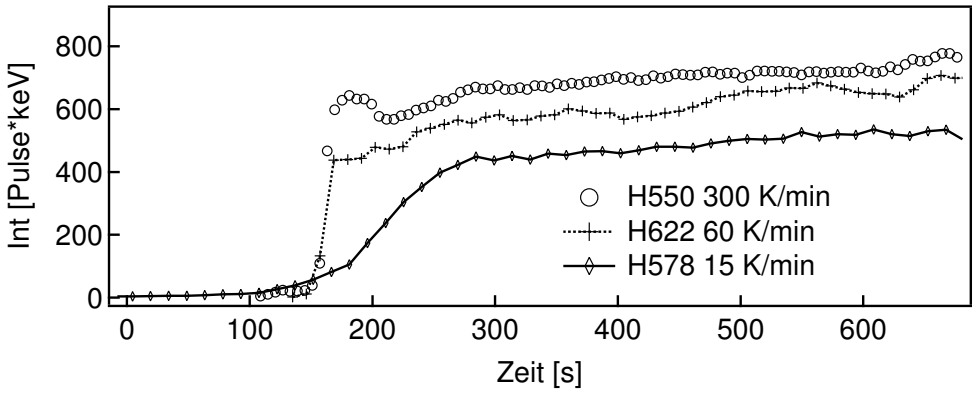


Abbildung 4.5: *Vergleich der Kristallisationsgeschwindigkeiten für drei verschiedene Aufheizrampen 300 K/min, 60 K/min und 15 K/min.*

Einfluss der Aufheizrate

In der Abbildung 4.5 wird der Einfluss der Schnelligkeit des Temperaturanstiegs untersucht. Bei allen drei Schichten war das oxidierte Siliziumsubstrat mit 10 nm Nickel beschichtet und betrug die WS_{3+x}-Dicke 300 nm. Die drei benutzten Rampen sind 300 K/min, 60 K/min und 15 K/min. Die Kristallisationsgeschwindigkeiten bei 300 K/min und 60 K/min unterscheiden sich nicht. Die Probe, welche mit 15 K/min

aufgeheizt wird, kristallisiert deutlich langsamer. Die letztendlich erreichte Kristallinität (integrierte Intensität der (002l)-Beugungsmaxima, Halbwertsbreiten, kein Auftreten anderer Orientierungen) ist für alle Aufheizgeschwindigkeiten vergleichbar.

4.1.2 Sputtern bei T>600 °C

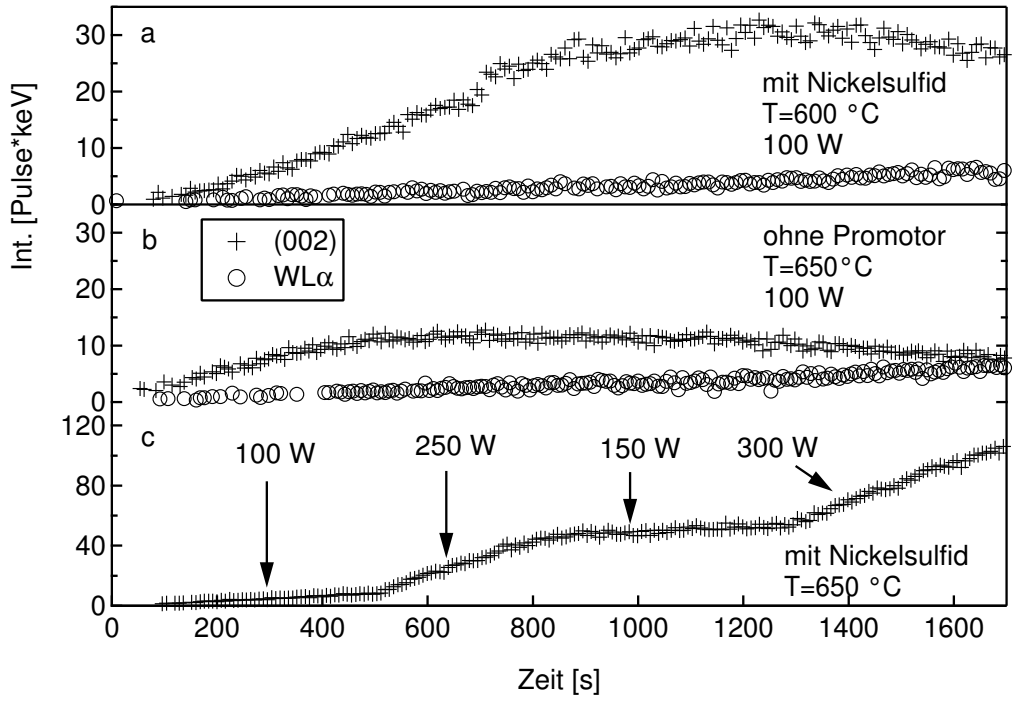


Abbildung 4.6: *Abscheidungen von WS_2 bei (a) 650 °C mit Nickelsulfid (H653), (b) 600 °C mit Nickelsulfid (H655) und (c) 650 °C ohne Nickelsulfid (H654). Der Druck war bei allen Beschichtungen 10 Pa bei einem Verhältnis von Ar:H_2S von 1:3. Die Anregung des Plasmas erfolgte mit 27.12 MHz.*

Eine Abscheidung von WS_2 bei 600 °C führt zu Schichten mit einer schwachen (001)-Textur. Stattdessen wächst die Schicht mit einer Präferenz für die (100/101)-Orientierung. Auch wenn eine Nickelschicht vorhanden ist, die bei dieser Temperatur komplett sulfidiert, wachsen die Kristallite nur anfänglich in der (001)-Orientieung. Nach einer Weile wachsen nur noch (100/101) und (110)-orientierte Kristallite.
Die Kurve a in der Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf der integrierten Intensität des WS_2(002)-Beugungssignals und die Intensität der WLα-Fluoreszenz. Das Wachstumsverhalten ist vergleichbar mit dem Verhalten direkt gesputterter WS_2- und MoS_2-Schichten, bei denen es nach anfänglichem (001)-Wachstum zu einem Texturumschlag

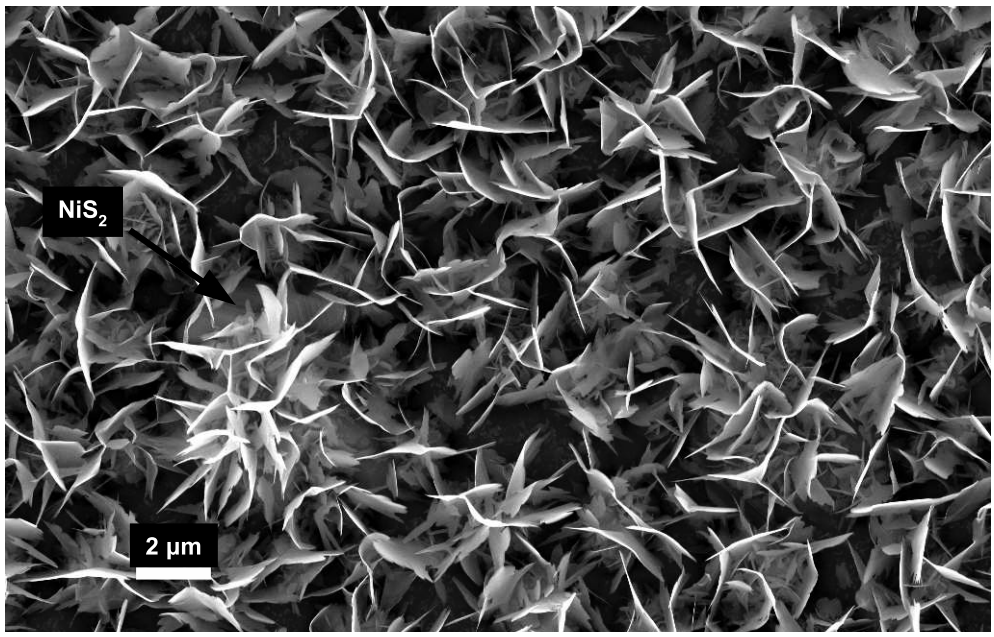


Abbildung 4.7: *REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe H655 (20 nm Nickel sulfidiert, Abscheidung via reaktiven Magnetronsputterns bei einer Substrattemperatur von 600 °C.) Hauptsächlich aufrechtstehende WS_2-Kristallite auf der ganzenen Substratoberfläche sowie auf einzelnen NiS-Kristalliten.*

kommt, nach welchem nur noch die (100/101)-Orientierung wächst und die Intensität der (002l)-Signale in Sättigung geht [17, 86]. Auch in diesem Fall geht das (002)-Signal in Sättigung und fängt (100/101) an zu wachsen (nicht dargestellt). Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.7 zeigt hauptsächlich aufrecht stehende sehr dünne (10-20 nm) WS_2-Kristallite mit lateralen Ausdehnungen von mehreren Mikrometern. Dieses Erscheinungsbild ist typisch für direkt gesputterte Schichtgitter-Schichten, bei denen es nach anfänglichem (001)-Wachstum zu einem ausgeprägten (100)-Wachstum kommt [17, 86].

Eine Abscheidung bei 650 °C ohne Nickelsulfidunterstützung (Teil b der Abbildung 4.6) führt zu einem Schichtwachstum wie bei einer Abscheidung bei 600 °C. Die Abscheiderate ist ebenfalls vergleichbar mit der bei 600 °C mit Nickelsulfidunterstützung. Die Sättigung des (002)-Signals tritt hier allerdings noch etwas früher ein und somit auch der Beginn des Wachstums von (100/101).

Beträgt die Substrattemperatur während des Abscheidens 650 °C und war das Substrat mit einer Nickelschicht (20 nm) überzogen, kommt es unter sonst gleichen Sputterbedingungen zu einem starken Wachstum der (001)-Orientierung von WS_2. Der Verlauf der Intensität für diesen Fall ist in Teil c der Abbildung 4.6 dargestellt. Mit Erhöhung

der Sputterleistung verstärkt sich auch das Wachstum des (002)-Signals. Die Fluoreszenzsignale konnten nicht ausgewertet werden, da sie zu schwach waren. Offensichtlich ist die Abscheiderate unter diesen Bedingungen niedriger als bei 600 °C.
Das ist ein klares Zeichen dafür, dass eine bestimmte Temperatur überschritten werden muss, um ein nickelsulfidunterstütztes Kristallwachstum von (001)-texturierten WS_2-Schichten zu erreichen. Die eutektische Temperatur liegt nach dem Ni-S-Phasendiagramm bei 637 °C. Um eine nickelsulfidunterstützte Kristallisation zu erreichen, muss diese Temperatur überschritten werden. Bei Beschichtungstemperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur des Ni-S-Phasensystems kommt es auch bei Anwesenheit von Nickelsulfid zu keiner verstärkten Kristallisation. Wird eine solche Schicht nach der Beschichtung oberhalb der eutektischen Temperatur getempert, kommt es zu keinem weiteren Kornwachstum und zu keiner Änderung der Textur.
Der Grund für die verringerte Abscheiderate für den Fall, in dem die Schicht in der (001)-Textur kristallisiert, liegt in den schwachen (0.15 eV) Wechselwirkungen an den van-der-Waals-Oberflächen der (001)-orientierten Kristallite. Dort sich anlagernde Wolframsulfidpartikel können durch hochenergetische negative Schwefel-Ionen und positive Ar-Ionen wieder geputtert, also wieder von der Oberfläche gelöst werden (resputtern). Wächst die Schicht dagegen in der (100)-Orientierung, lagern sich die Partikel an den offenen Enden der Ebenen an, wo kovalente Bindungen gebildet werden. Dies verhindert ein Resputtern.

Vergleich der Promotoren Nickelsulfid und Kobaltsulfid

Mit Kobaltsulfidunterstützung (5 nm Kobaltschicht unter 300 nm WS_{3+x}) kristallisierte Schichten weisen im Wesentlichen gleiche Eigenschaften wie die mit Nickelsulfidunterstützung kristallisierten Schichten. In den Schichten befinden sich nach der Kristallisation hexagonale Kobaltsulfidkristallite (CoS - $P6_3/mmc$). Nickelsulfid kristallisiert in den WS_2-Schichten in der gleichen hexagonalen Struktur. Bei diesen Schichten gab es immer wieder trotz Verwendung einer Haftvermittlerschicht (1 nm Cr) Haftprobleme. Insbesondere Schichten mit 20 nm oder größerer Dicke platzten in der Regel am Anfang der Temperprozesses ab und konnten so nicht charakterisiert werden.
In Abbildung 4.8 wurde der Startzeitpunkt der Kristallisation mit Unterstützung durch eine 5 nm dicke Nickel- bzw. Kobaltschicht untersucht. Die Aufheizrate beträgt in diesen Experimenten jeweils 15 K/s. Mit Kobalt setzt das stärkste Wachstum des WS_2-(002)-Signals bei einer Temperatur von T=700 °C ein, die etwa 30 K über der Kristallisationtemperatur von WS_2 mit Nickel liegt (670 °C).

Beträgt die Dicke der Nickelschicht 20 nm, setzt die Kristallisation bei einer Temperatur von 640 °C ein. Da die Probe über Wärmestrahlung geheizt wird, könnte es sein, dass die dickere Nickelschicht mehr Strahlung absorbiert, sich schneller aufheizt und somit die Kristallisation scheinbar bei einer geringeren Probentemperatur einsetzt.

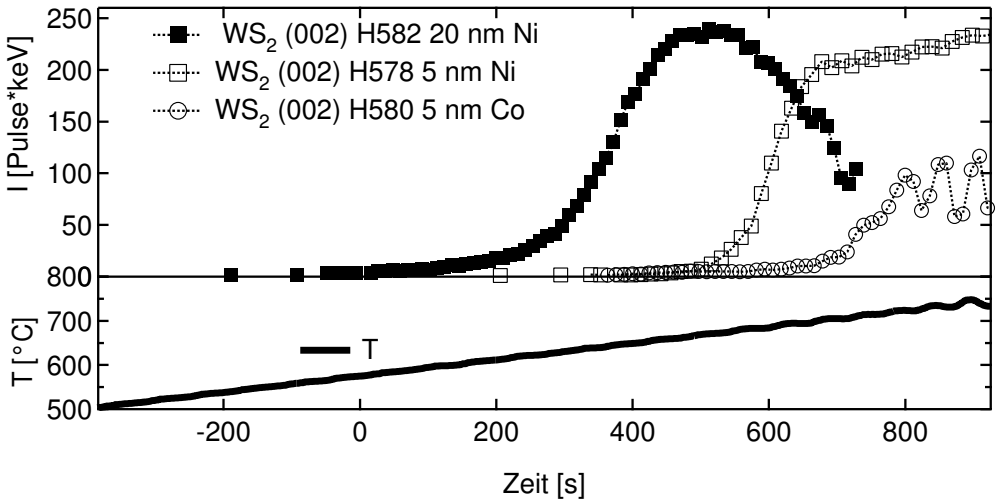


Abbildung 4.8: *Verlauf der integralen Intensitäten der WS_2-(002)-Signale mit Kobaltunterstützung und Nickelunterstützung. Die WS_{3+x}-Schichtdicke betrug jeweils 300 nm auf 5 nm Co bzw 5 oder 20 nm Nickel auf oxidiertem Silizium.*

4.1.3 Promotor Palladiumsulfid

Im Experiment H959 (Abbildung 4.9) wurde eine amorphe schwefelreiche Wolframsulfidschicht, die auf eine 20 nm dicke Palladiumschicht abgeschieden wurde, in Schwefelwasserstoffatmosphäre geheizt. Das Pd(111)-Beugungssignal verschwindet während der Aufheizphase bei etwa 200 °C, lange bevor es zu einem ersten schwachen Anstieg der $WS_2(002l)$-Signale kommt. Bis zum Auftauchen der ersten $WS_2(002l)$-Signale sind keine Palladium- und Wolframsulfidphasen nachweisbar. Die ersten $WS_2(002l)$ erscheinen bei 400 °C. Diese wachsen mit weiter steigender Temperatur sehr langsam, während die Halbwertsbreite FWHM langsam sinkt. Die Halbwertsbreite ergibt nach Debye-Scherrer zu diesem Zeitpunkt eine durchschnittliche Korngröße von 5 nm, wobei hier die Verbreiterung durch eine Gittervariation nicht von der durch die endliche Korngröße hervorgerufene Verbreiterung getrennt werden kann, die Körner also eher größer sind. Das REM-Bild 4.55 zeigt die Bruchkante einer Probe, bei der die Temperung zu diesem Zeitpunkt abgebrochen wurde. Bei Tempe-

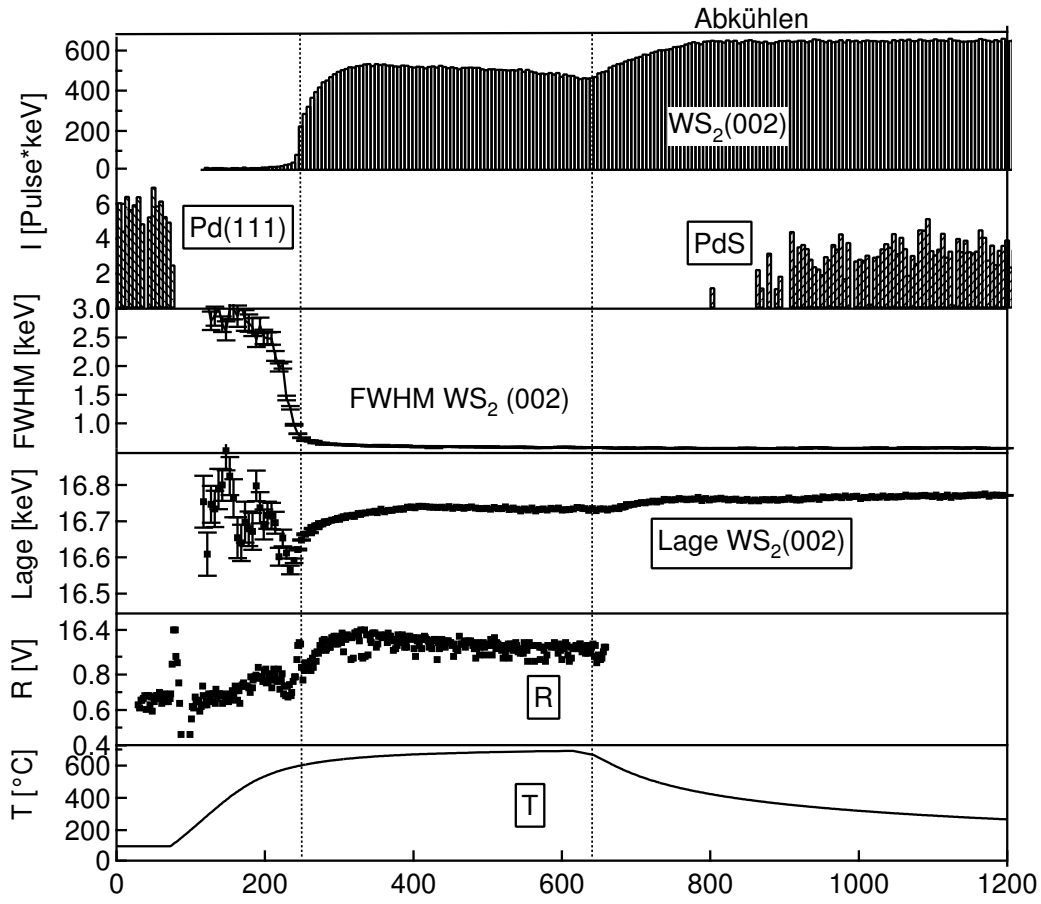


Abbildung 4.9: *EDXRD-Analyse einer Palladiumsulfid-unterstützten Kristallisation von WS_2 (H959 - 300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Pd). Die Abbildung zeigt die integralen Intensitäten von WS_2(002), Pd(111) und PdS(210), die energetische Position von WS_2(002) sowie die reflektierte Laserlichtintensität R und die Temperatur T.*

raturen von T≥620 °C steigen die WS_2-Signale schlagartig um eine Größenordnung. Die Halbwertsbreite sinkt im gleichen Moment und die Position schiebt zu höheren Energien (niedrigeren Netzebenenabständen). In dieser Zeit steigt auch die Reflektivität der Schicht. Beim Abkühlen erscheinen die Beugungssignale von PdS(210) und (211) bei Temperaturen unter 400 °C.
Bei Kristallisationen mit PdS_x-Unterstützung kommt es immer zu einer mehr oder weniger ausgeprägten Stufe im Signal des reflektierten Laserlichtes. Dies kann über EDXRD der Bildung der Palladiumsulfidphase PdS beim Abkühlen zugeordnet werden, wenn die Palladiumschicht mindestens 20 nm dick war, so dass ein Beugungssignal detektierbar ist. Tempert man die Probe nach der Kristallisation erneut, zeigt sich beim Aufheizen eine Aufwärtsstufe (Phasenumwandlung des Palladiumsulfids) und beim Abkühlen wieder die Abwärtstufe im Reflexionssignal. In der Abbildung 4.10 ist dies für eine WS_2-Schicht dargestellt, bei welcher die Pd-Promotorschicht 15 nm dick war.

Im Experiment H827 kristallisiert eine WS_2-Schicht mit Palladiumsulfidun-

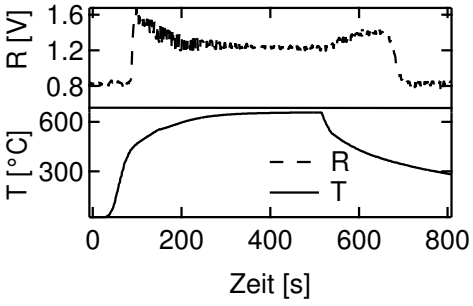


Abbildung 4.10: *Laserreflexionssignal R und Temperatur T bei der zweiten Temperung einer WS_2-Schicht mit PdS (Experiment H828).*

terstützung. Die Dicke der amorphen schwefelreichen WS_{3+x}-Schicht beträgt 300 nm. Die Palladiumschicht war 10 nm dick. Die WS_2-Schicht, deren XRD-Spektrum in der Abbildung 4.11a dargestellt ist, kristallisiert in einer starken (001)-Textur. Andere Orientierungen lassen sich nicht ausmachen. Als zusätzliches Signal erscheint im Spektrum das (321)-Beugungssignal von $Pd_{16}S_7$. Das (321)-Signal ist das stärkste im Pulverspektrum von $Pd_{16}S_7$ [3].

[3] kubisch raumzentriert I-43m (217), JCPDS: 75-2228 [87]

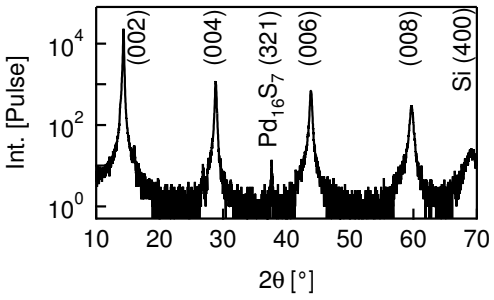


Abbildung 4.11: *Röntgenspektrum der Schicht H827 (300 nm WS_{3+x} auf 15 nm Pd). Schwach ist ein Beugungssignal, das $Pd_{16}S_7$ zugeordnet wurde, zu sehen.*

4.2 Einfluss der Promotormenge

Mit zunehmender Nickelmenge steigt bei festgehaltener WS_{3+x}-Dicke die Intensität der (002l)-Röntgenbeugungssignale. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite ab. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied zwischen der Verwendung einer 2 nm dicken und einer 5 nm dicken Nickelschicht. Bei der Verwendung von 5 nm weist die Schicht eine um eine Größenordnung höhere Intensität des (002)-Signals auf. Bei weiter steigender Nickeldicke steigt die Intensität noch maximal um den Faktor 1.5.

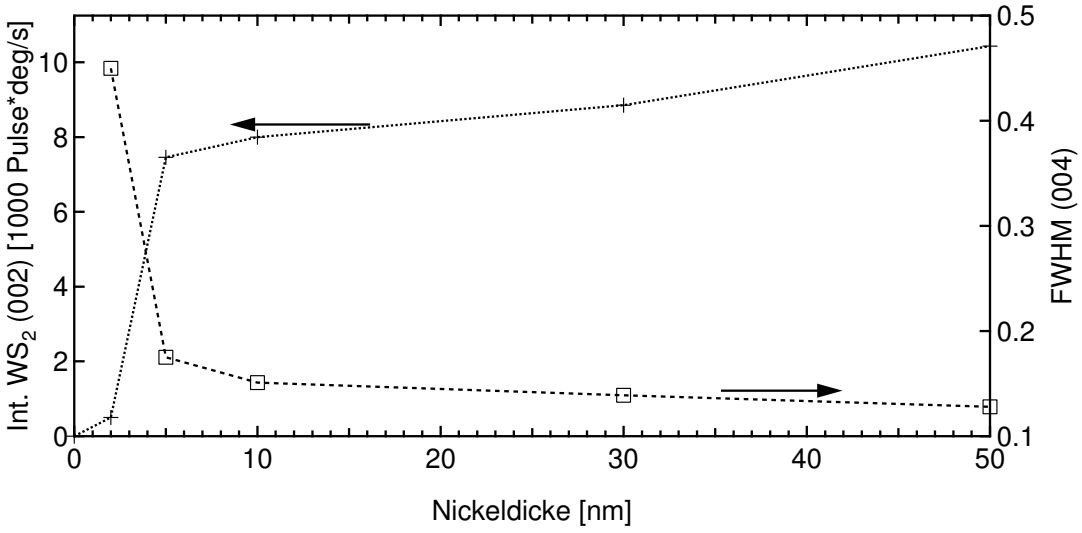


Abbildung 4.12: *Röntgenintensität und Halbwertsbreite FWHM der WS_2(002)-Signale aufgetragen gegen die Dicke der assistierenden Nickelschicht. Starker Anstieg der Intensität und Abfall der Halbwertsbreite zwischen 2 und 5 nm Nickelschicht.*

Die Halbwertsbreite der Signale wird durch die Korngröße und durch nichtuniforme Gitterverzerrungen, welche zu einer Variation $\frac{\Delta c}{c}$ des Gitterparameters führen, bestimmt. Diese beiden Effekte können bei bekannter instrumenteller Verbrei-

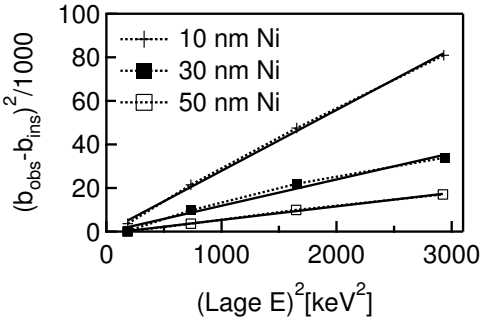


Abbildung 4.13: *Williamson-Hall-Darstellungen der Halbwertsbreiten (aus den EDXRD-Experimenten) der Proben H550 (10 nm Ni) ($\frac{\Delta c}{c} = 0.15\% \pm 0.005$), H552 (30 nm Ni)($\frac{\Delta c}{c} = 0.09\% \pm 0.01$) und H553 (50 nm Ni)($\frac{\Delta c}{c} = 0.06\% \pm 0.005$).*

terung voneinander getrennt werden. Die Williamson-Hall-Darstellung für energiedispersive Röntgenbeugung in Abbildung 4.13 zeigt eine abnehmende Steigung des linearen Fits mit zunehmender Nickelmenge, d.h. die Gittervariation nimmt ab. Bei der Bestimmung des Achsenabschnitts und somit der Korngröße, ist der Fehler für alle Schichten größer als der Messwert, da die reine Verbreiterung durch die endliche Korngröße zu klein ist, um von der instrumentellen Verbreiterung getrennt zu werden. Die Verbreiterung der Reflexe kommt also ausschließlich durch eine nicht-uniforme Gittervariation zustande, welche mit zunehmender Nickelmenge abnimmt.

4.3 REM-Aufnahmen von kristallisierten Schichten

4.3.1 Nickelsulfid-Unterstützung

Sulfidiert eine 50 nm dicke Nickelschicht während einer Temperung auf 800 °C in H_2S-Atmosphäre , bilden sich Nickelsulfidkristallite, die eine durchschnittliche Ausdehnung von 1000 nm haben und einen mittleren Abstand von 2 µm. Ist die Ausgangsschicht nur 20 nm dick, bilden sich ähnlich große Nickelsulfidkristallite; der mittlere Abstand beträgt dann etwa 3 µm.

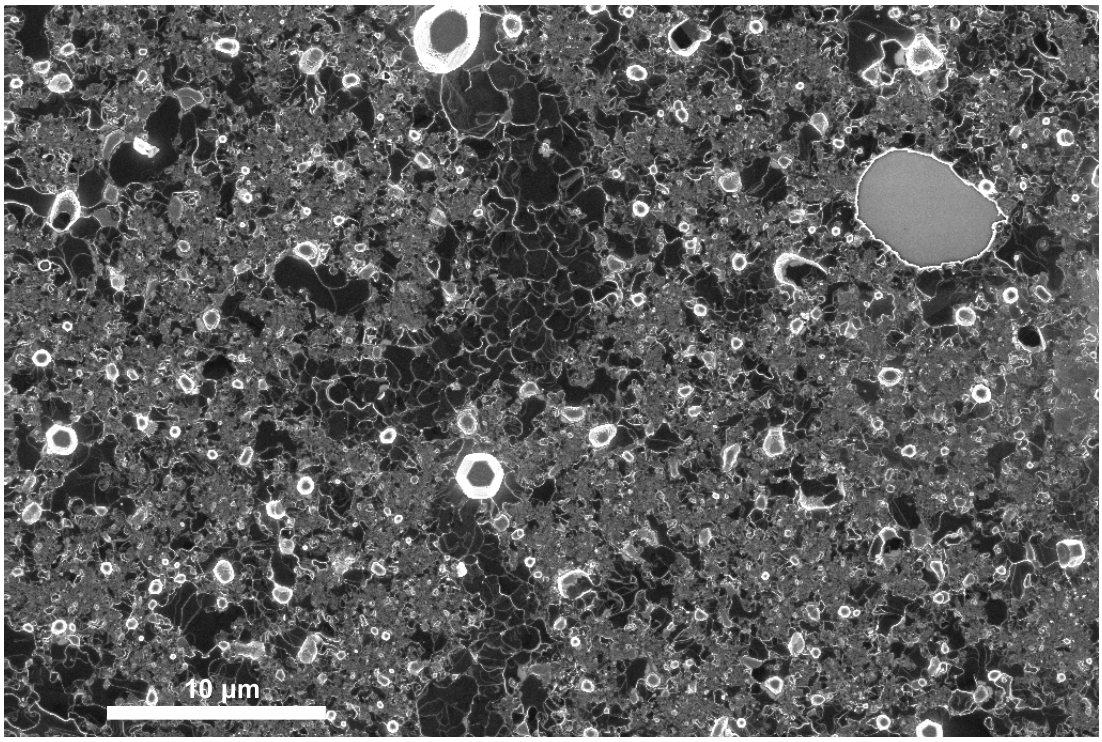


Abbildung 4.14: *REM-Aufnahme der Oberfläche von H752 (WS_{3+x} 300 nm auf Ni 20 nm). Hexagonale NiS-Kristallite, welche Spuren von großen WS_2-Kristalliten ziehen.*

In der Regel ist eine gleiche Verteilung von Nickelsulfidkristalliten in kristallisierten WS_2-Schichten nicht anzutreffen. Oft gibt es einige sehr große (bis zu 10 µm) Nickelsulfidkristallite, die in Bereichen liegen, in denen sich an der Oberfläche WS_2-Kristallite lateral gleicher Größe gebildet haben. Diese Nickelsulfidkristallite scheinen regelrechte Spuren lateral großer WS_2-Kristallite in beliebigen Richtungen hinter sich her zu ziehen. Drumherum erscheint die Struktur des WS_2 oberflächlich eher klein-

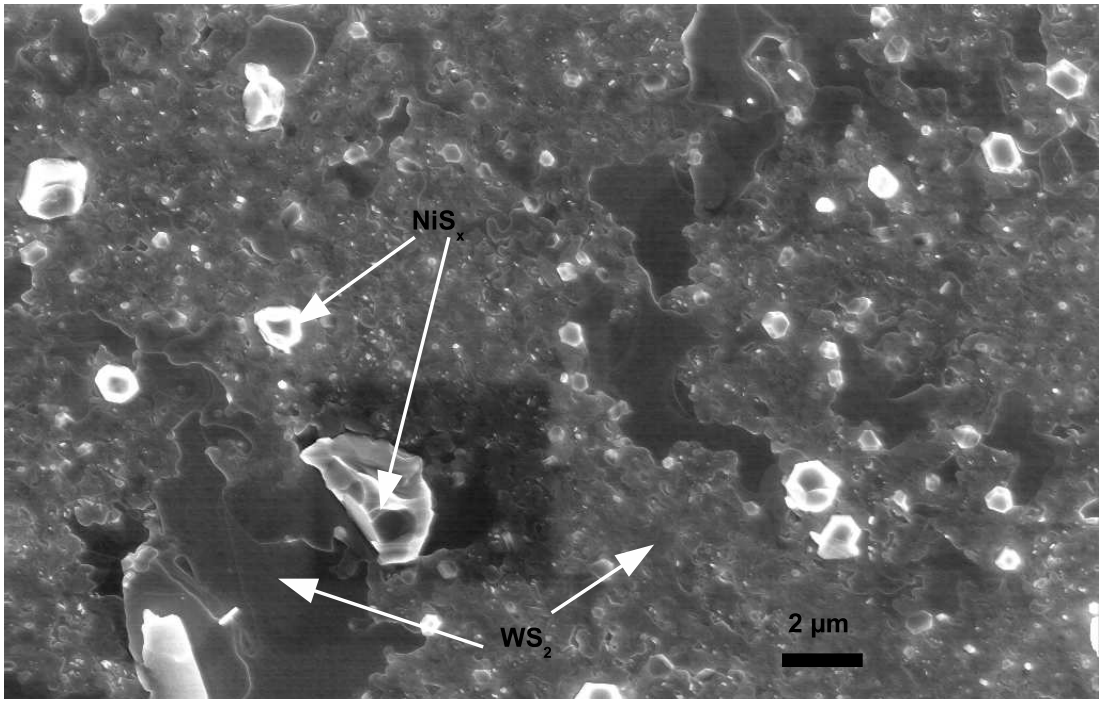
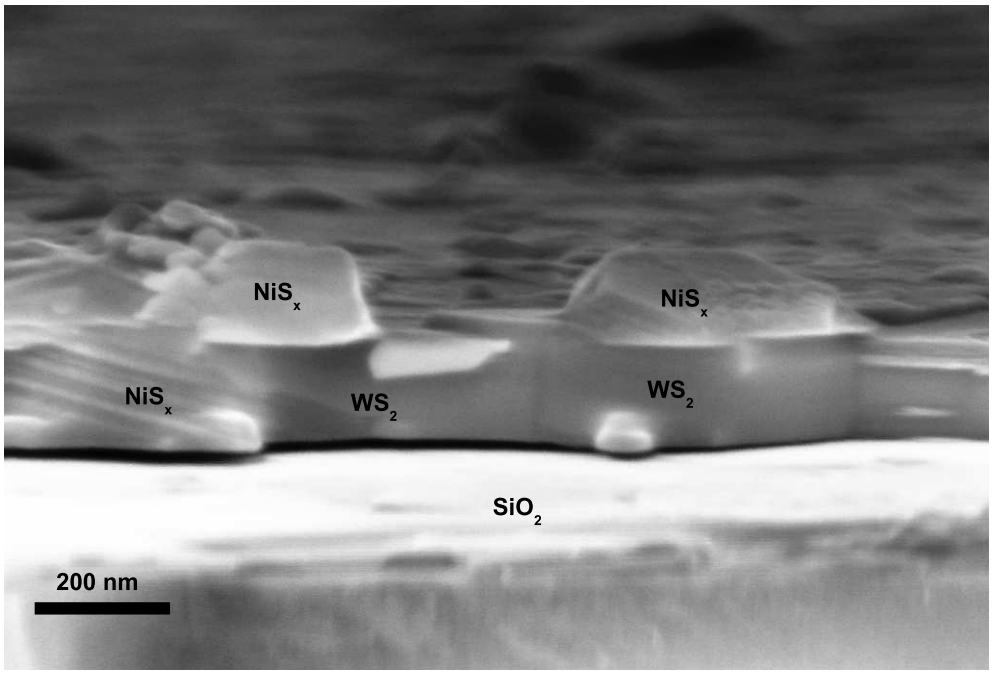
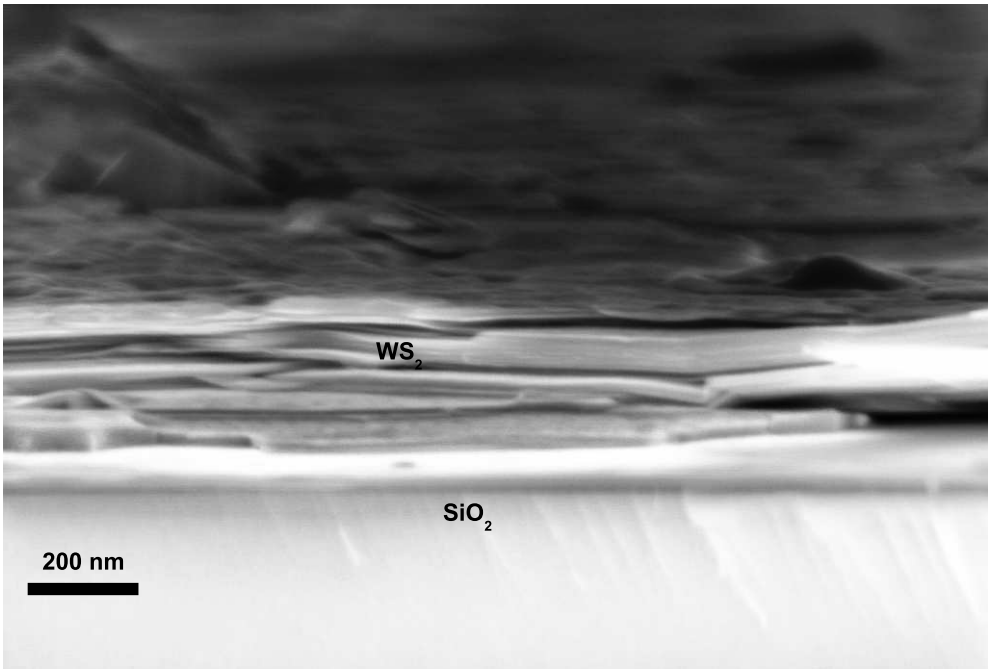


Abbildung 4.15: *REM-Aufnahme der Schicht H535 (300 nm WS_{3+x} auf 5 nm Ni getempert in H_2S)*

kristallin. Dies zeigt beispielhaft die Abbildung 4.14, wo die Nickelschichtdicke 20 nm war und die Dicke der WS_{3+x}Schicht 300 nm. Hier befinden sich hinter einem 3 µm großen und einem 2 µm großen NiS-Kristalliten Bereiche glatter Oberfläche (lateral große WS_2-Kristallite) mit dem NiS-Durchmesser als Breite und einer Länge von etwa 30 µm. Auch um die kleineren NiS-Kristallite ($\approx$ 1 µm) herum befinden sich Bereiche mit lateral ebenso großen WS_2-Kristalliten.
Bei der Schicht H535 betrug die Nickeldicke nur 5 nm. Es überwiegen die Bereiche, in denen die Oberfläche des WS_2 kleinkristallin erscheint (Abbildung 4.15). Inselweise zeigen sich glatte Flächen von WS_2-Plättchen, die parallel zur Oberfläche orientiert sind und deren Ausdehnung bis zu 5 µm beträgt. Diese Bereiche sind in der Regel auch mit einem Nickelsulfidkristalliten verbunden, der bis zu 2 µm groß sein kann.
In Bruchkantenaufnahmen der gut kristallisierten Schichten zeigen sich in der Regel drei verschiedenartige Morphologien des WS_2. Es gibt WS_2-Abschnitte, die aus zueinander verschobenen WS_2-Lamellen bestehen. Daneben gibt es WS_2-Blöcke, welche in den Aufnahmen an der Kante völlig konturlos erscheinen. An der Oberfläche tritt oft eine weitere dünne Deckschicht auf, die undefinierte, kleinteilige Strukturen aufweist. Meist findet man alle Strukturen in einer einzigen kristallisierten Schicht weitgehend



(a)



(b)

Abbildung 4.16: *REM-Aufnahme von verschiedenen Stellen der Bruchkante von H550 (WS_{3+x} 300 nm auf Ni 10 nm in H_2S getempert.). (a) WS_2-Blöcke mit konturloser Seitenfläche, welche direkt an NiS_x gleicher Höhe grenzen. (b) mehrere µm ausgedehnte und zueinander verschobene WS_2-Plättchen.*

unabhängig von den Herstellungsparametern. Ist die Nickelschicht bei gleichbleiben-

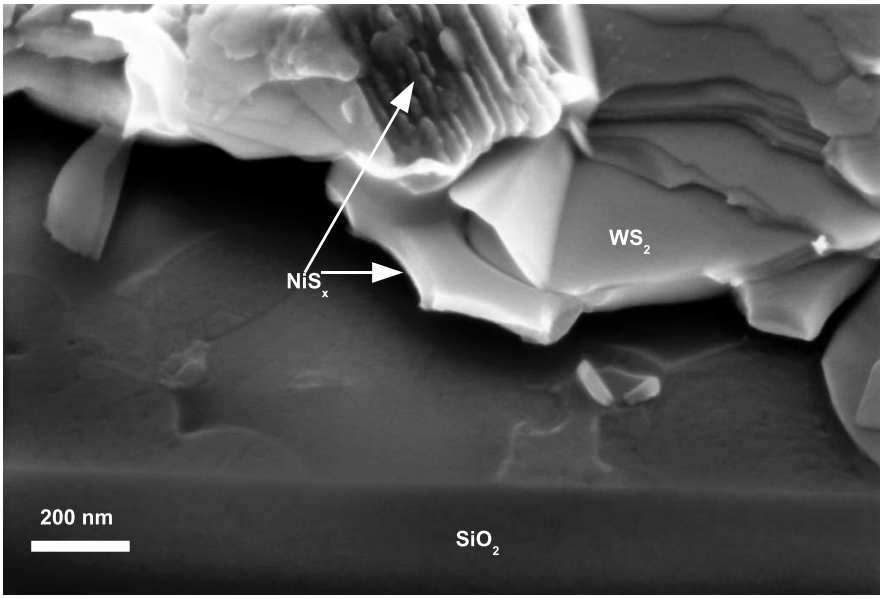


Abbildung 4.17: *REM-Aufnahme der Bruchkante von H550 (WS_{3+x} 300 nm auf Ni 10 nm in H_2S getempert). WS_{3+x}-Kristallit mit glatter Kante durch einen NiS_x-Kristalliten gleicher Höhe begrenzt sowie zueineander verschobene WS_2-Plättchen.*

der Dicke der Wolframsulfidschicht 10 nm dick, tauchen stellenweise auch die WS_2-Strukturen mit den glatten Kanten (durchgehende (100)-Flächen) auf. Es überwiegen aber die unregelmäßigen und lamellenartigen Strukturen in der WS_2-Bruchkante (Abbildung 4.16b). Die Abbildung 4.16 a) zeigt eine glatte WS_2-Kante derselben Schicht. Auf einer Seite wird der WS_2-Kristallit durch einen Nickelsulfid-Kristalliten begrenzt, der die gleiche Höhe wie der WS_2-Kristallit hat. Nickelsulfid tritt aber in diesem Fall hauptsächlich als Kristallite in der hexagonalen Phase auf der Schichtoberfläche auf, wobei sie in der Regel eine Verbindung zur Substratoberfläche haben. Die Abbildung 4.17 zeigt einen anderen Abschnitt der Bruchkante, in welchem ein weiterer WS_2-Kristallit mit glatter Kante auftritt, der ebenfalls durch Nickelsulfid gleicher Dicke begrenzt ist. Auf diesem Kristalliten wiederum befindet sich lamellenartiges WS_2, welches nicht von erkennbaren Nickelsulfid begrenzt scheint. Die Abbildung 4.18 schließlich zeigt eine Aufnahme der Oberfläche der selben Schicht mit großen WS_2-Kristalliten aber auch Bereichen mit einer offensichtlich und zumindestens oberflächlich kleinkristallinen Struktur. Nickelsulfidkristallite erreichen hier Größen von maximal 500 nm. An ganz wenigen Stellen befindet sich Nickelsulfid an den Grenzen der großen WS_2-Kristallite.
Die Abbildung 4.19 zeigt eine weitere WS_2-Schicht, welche mit einer 20 nm dicken

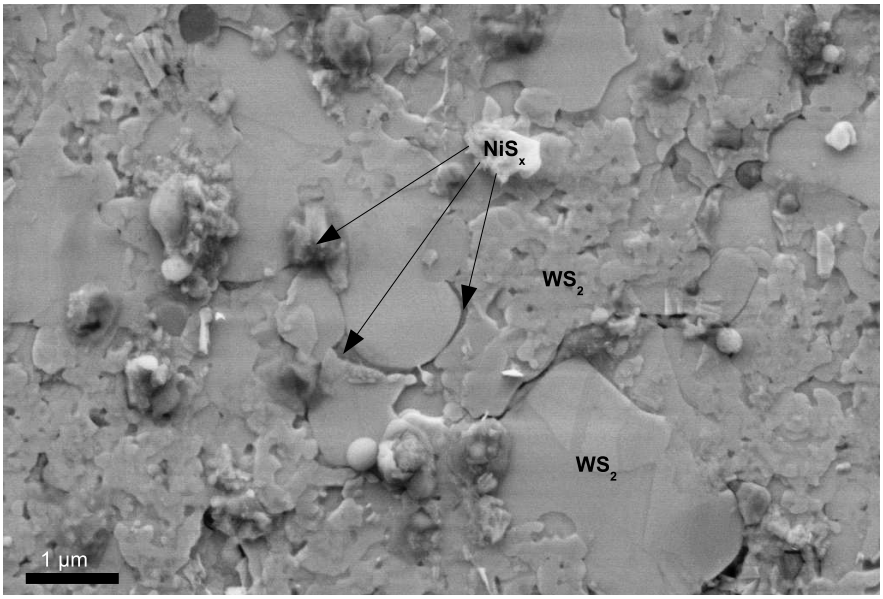


Abbildung 4.18: *REM-Aufnahme der Oberfläche von H550 (WS_{3+x} 300 nm auf Ni 10 nm in H_2S getempert). WS_{3+x}-Kristallite mit Ausdehnungen mehrerer Mikrommeter neben Struktur kleiner WS_2-Kristallite. NiS_x liegt als hexagonale Kristallite vor oder teilweise an Grenzen der großen WS_2-Kristallite.*

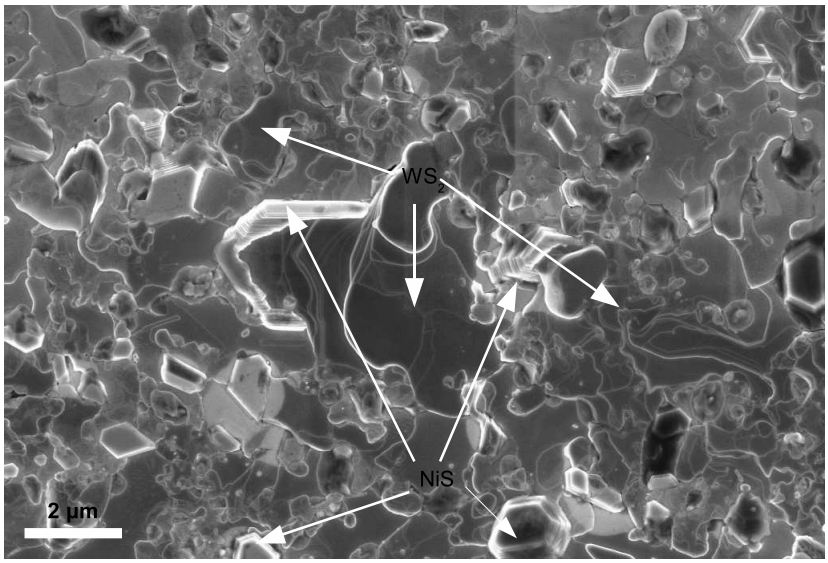


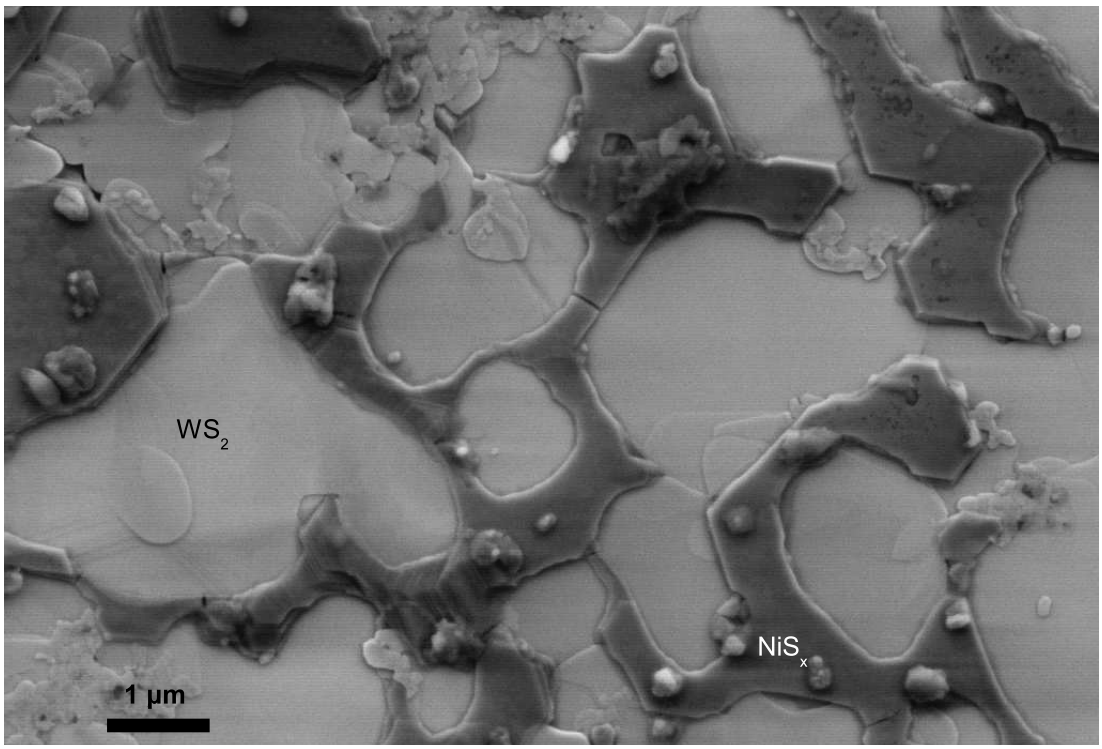
Abbildung 4.19: *REM-Aufnahme der Oberfläche der Schicht H551 (WS_{3+x} 300 nm auf Ni 20 nm in H_2S getempert) mit großflächigen WS_2-Kristalliten und hexagonalen NiS-Kristalliten.*

Nickelschicht kristallisiert wurde. Hier sind vermehrt größere ($\approx$ 1 µm) hexagonale NiS-Kristallite anzutreffen. Auch der Anteil der großflächigen WS_2-Kristallite ist auf der Oberfläche offensichtlich größer als bei einer Schicht, die mit 5 bzw. 10 nm Nickel kristallisierte.

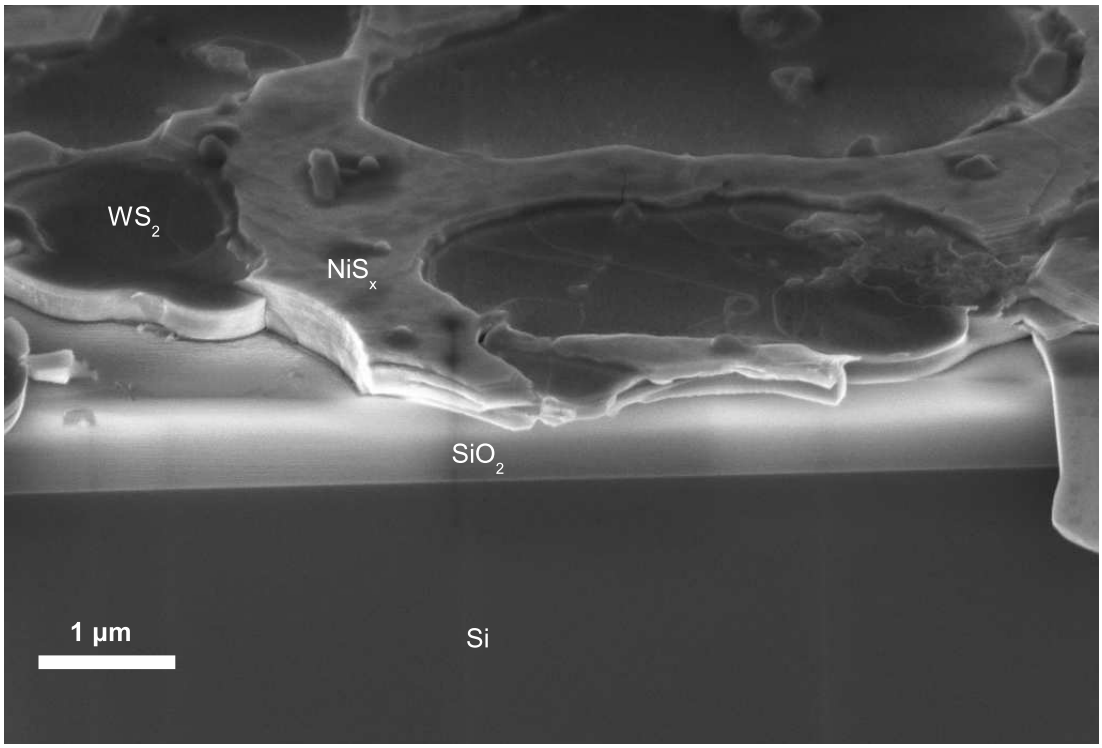
Ist die Nickelschicht relativ dick im Verhältnis zur WS_{3+x}-Schicht, kommen in der Bruchkante hauptsächlich glatte WS_2-Kristallkanten ((100)-Flächen) vor. Dies zeigt die REM-Aufnahme in der Abbildung 4.20. Die Dicke der Nickelschicht betrug hier 50 nm. Hier sind die WS_2-Kristallite mit bis zu 10 µm sehr groß und werden an den Seiten von Nickelsulfid begrenzt. Vereinzelte NiS-Kristallite, die auf der WS_2-Schicht sitzen, gibt es hier gar nicht. Stattdessen umschließen Nickelsulfidschichten, die nur geringfügig dicker als die WS_2-Kristallite sind, teilweise vollständig die WS_2-Kristallite.

Ist die zu kristallisierende amorphe schwefelreiche Wolframsulfidschicht 1000 nm dick und das Substrat mit einer 10 nm dicken Nickelschicht bedeckt, kristallisiert die Schicht zu WS_2, wobei alle Orientierungen des Pulverspektrums im Röntgenspektrum vorkommen. Die Schicht ist also nicht (001)-texturiert. Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.21 zeigt die Bruchkante und die Oberfläche einer solchen Schicht. Die Aufnahme zeigt beliebig orientierte WS_2-Plättchen mit maximalen Ausdehnungen von 200 nm. Auf der Oberfläche befinden sich NiS-Kristallite mit Größen von bis zu 2 µm. Diese sitzen im beobachteten Bereich auf der Schicht und haben anscheinend keine Verbindung durch die Schicht zur Substratoberfläche. In der EDX-Analyse zeigt sich ein schwaches Ni Kα-Signal auch in Bereichen der Schicht, die genügend weit von den sichtbaren NiS-Kristalliten entfernt sind, so dass diese sich nicht im durch den Elektronenstrahl angeregten Bereich befinden. Zudem ist die WS_2-Schicht mit einer weiteren dünnen Schicht bedeckt. Zwischen Schicht und Unterlage befinden sich keine Hohlräume, im Gegensatz zu den stark (001)-kristallisierten Schichten, welche an Bruchkanten oft Freiräume zwischen Schicht und Substrat haben. Genauso dicke WS_{3+x}-Schichten kristallisierten mit dickeren Nickelschichten (50 nm) sehr gut. Eine kleinere Nickelmenge bewirkt also verglichen mit der Temperung ohne Promotor eine Kristallisation der WS_2-Schicht mit größeren WS_2-Kristalliten. Allerdings reicht die Nickelmenge nicht aus, um ein weiteres Kornwachstum zu unterstützen und eine (001)-texturierte Schicht zu erhalten.

Insgesamt fällt auf, dass sich die hexagonale Struktur des WS_2 (im Gegensatz zu der des NiS) in der Regel in den gut kristallinen WS_2-Schichten nicht abzeichnet. Auch die offensichtlich lateral großen Kristallite haben eine willkürliche Form mit geschwungenen Grenzen ohne typische Kanten von hexagonalen Strukturen. Vereinzelt haben die



(a)



(b)

Abbildung 4.20: *REM-Aufnahme der Oberfläche (a) und der Bruchkante (b) von H553 (WS_{3+x} 300 nm auf Ni 50 nm in H_2S getempert.)*

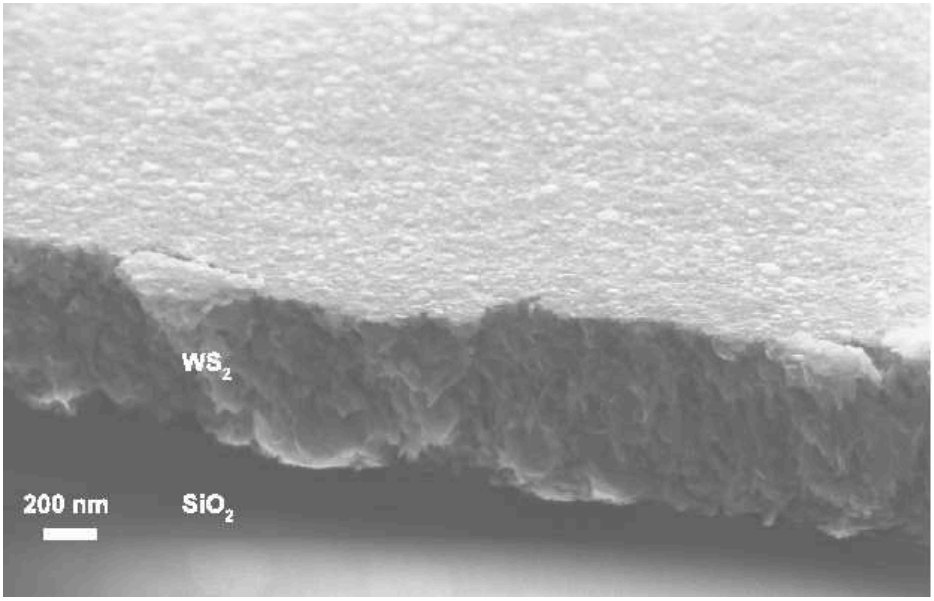


Abbildung 4.21: *REM-Aufnahme von Bruchkante und Oberfläche der WS_2-Schicht H899 (1000 nm WS_{3+x} auf 10 nm Ni in H_2S getempert). Die WS_2-Kristallite weisen alle möglichen Orientierungen auf. Nickelsulfid befindet sich auf der Oberfläche. In der Bruchkante der Schicht lässt sich mittels EDX schwache Nickelfluoreszenz detektieren. An der Oberfläche befindet sich eine Deckschicht.*

WS_2-Plättchen in der Lamellenstruktur hexagonale Formen. Teilweise zeichnen sich auf einzelnen Kristalliten der Schicht Terrassen, deren Kanten 120°-Winkel besitzen, ab. Das sind offensichtlich zueinander verschobene WS_2-Platten, die sich noch klarer in den Bruchkantenaufnahmen der Schichten zeigen. Einzelne Kristallite besitzen, wie WS_2-Einkristalle [88], an der Oberfläche Stufen (z.B. in Form einer Schraubenversetzung).

Palladiumsulfid-Unterstützung

Eine 300 nm dicke WS_{3+x}-Schicht, die auf 5 nm Palladium abgeschieden wurde, kristallisiert bei Temperung in H_2S-Atmosphäre in einer schwachen (001)-Textur. Die Oberfläche einer solchen Schicht zeigt die Abbildung 4.22. Die Schicht enthält ausschließlich kleine WS_2-Kristallite mit Ausdehnungen von maximal 50 nm. Palladiumsulfidkristallite sind homogen über die Probenoberfläche verteilt und besitzen eine Ausdehnung von maximal 80 nm. Sie sind augenscheinlich kreisrund.

Bei der WS_2-Schicht in Abbildung 4.23 war die Palladiumschicht ebenfalls 5 nm

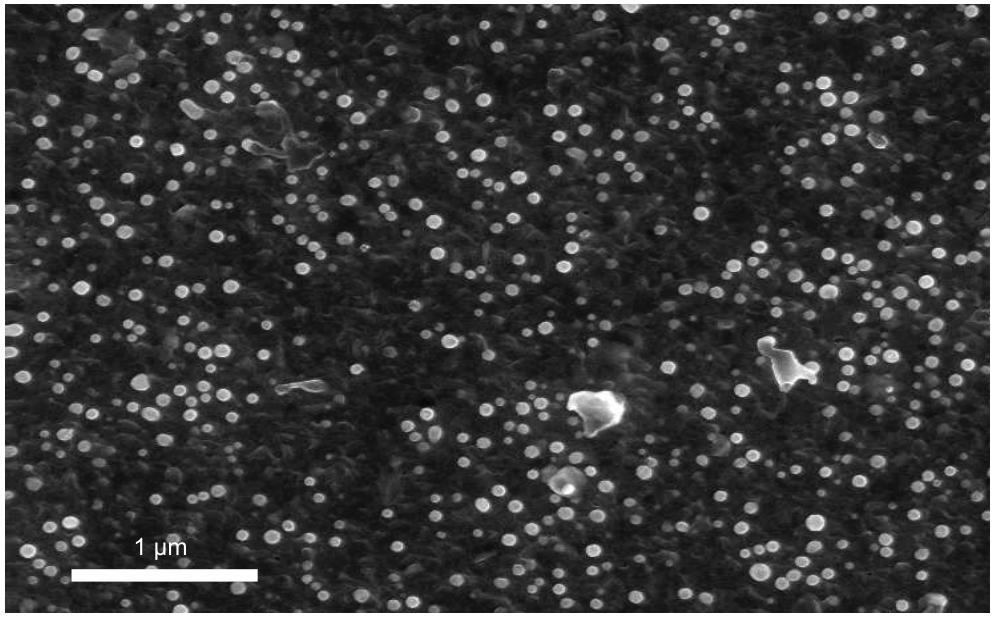


Abbildung 4.22: *REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe H559 (300 nm WS_{3+x} auf 5 nm Pd getempert in H_2S.)*

dick, die darauf abgeschiedene WS_{3+x}-Schicht aber nur 70 nm. Diese Schicht zeigt starke (002*l*)-Beugungssignale. Die Schicht ist generell sehr glatt und Grenzen zwischen WS_2-Kristalliten sind schwer zu identifizieren. Insbesondere korrespondiert die Lage der Palladiumsulfidkristallite nicht mit Korngrenzen. Die mittlere laterale Ausdehnung der WS_2-Kristallite kann aber auf 3 µm abgeschätzt werden. Die Palladiumsulfidkristallite erreichen hier laterale Ausdehnungen von bis zu 150 nm. In der Draufsicht sind für beide WS_2-Schichtdicken etwa 10% der WS_2-Oberfläche von Palladiumsulfid bedeckt. Bei der dünneren und besser kristallisierten Schicht gibt es weniger und im Mittel leicht größere Palladiumsulfidkristallite.

Die Schichtoberflächen in der Abbildung 4.24 stammen von Kristallisationen von jeweils 300 nm WS_{3+x} auf 10 nm Pd (4.24a) bzw. 20 nm Pd (4.24b). Die Schicht, die

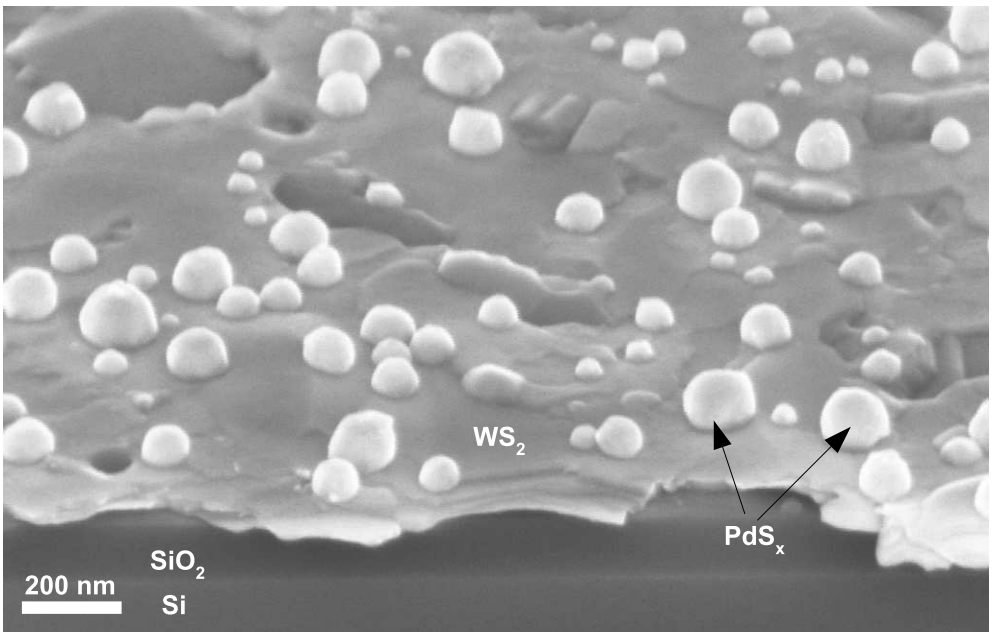
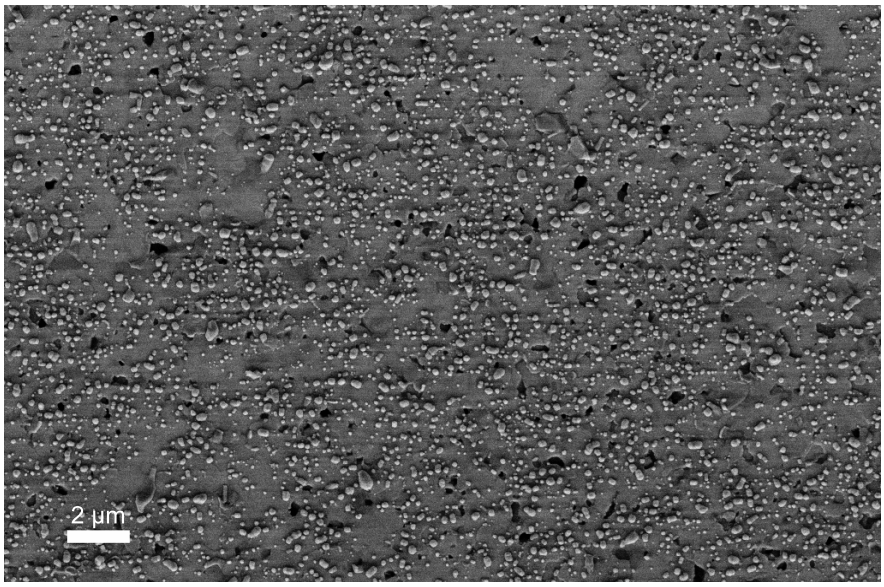


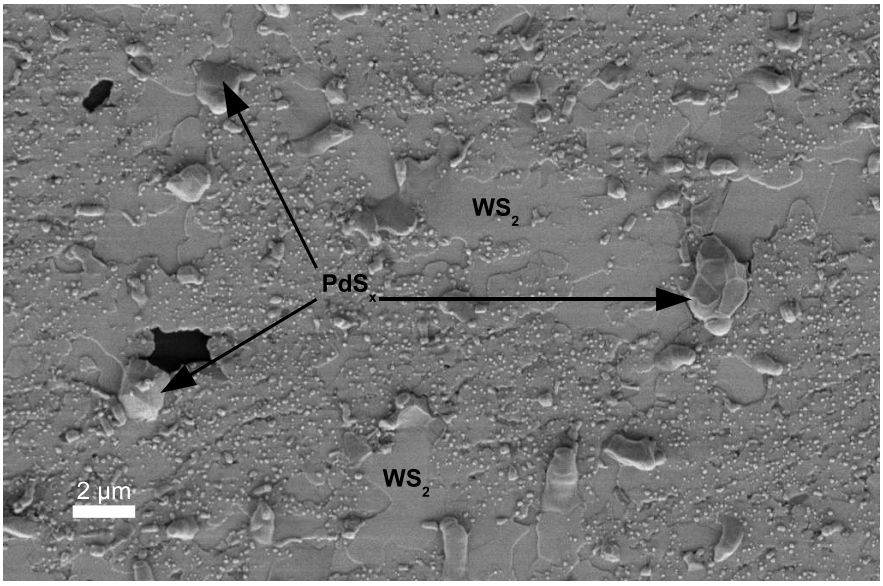
Abbildung 4.23: *REM-Aufnahme der Probe H826 (70 nm WS_{3+x} auf 5 nm Pd getempert in H_2S.)*

mit 20 nm Palladium kristallisierte, hat Bereiche mit bis zu 5 µm ausgedehnten WS_2-Kristalliten, in denen sich keine Palladiumsulfidkristallite befinden. Dafür gibt es einige Palladiumsulfidkristallite, die Größen von bis zu 4 µm aufweisen. Die größeren Palladiumsulfidkristallite in H741 setzen sich in der Regel aus zwei voneinander unterscheidbaren Teilen zusammen (Abbildung 4.25). An einem Ende sitzt ein Kristallit, der maximal 500 nm groß ist. Nach EDX-Untersuchungen bestehen diese Kristallite hauptsächlich aus Palladium. Dies zeigt das EDX-Spektrum in Abbildung 4.26, das an einem solchen Punkt aufgenommen wurde. Auch Wolfram und Schwefel wird hier detektiert. Diese schwachen Signale können aber auch aus dem umgebenden Material stammen. Das Aussehen des anderen Teils variiert von Kristallit zu Kristallit und die Form ist undefiniert. Diese Abschnitte sitzen auf der Substratoberfläche und grenzen an den Seiten direkt an WS_2-Kristallite.

Abbildung 4.27 zeigt eine WS_2-Schicht, die aus der Temperung einer 1000 nm dicken WS_{3+x}-Schicht auf 10 nm Pd hervorgegangen ist. Die WS_2-Schicht besteht aus beliebig orientierten WS_2-Kristalliten, die maximale Ausdehnungen von 100 nm erreichen und somit kleiner als bei der Kristallisation einer gleichen Schicht mit 10 nm Nickel. Auf der Oberfläche der Schicht befinden sich Palladumsulfidkristallite mit mittleren Ausdehnungen von 100 nm. In der Bruchkante lässt sich mittels EDX kein Palladiumsignal nachweisen. Palladium ist also vollständig durch die Schicht an die



(a)



(b)

Abbildung 4.24: *REM-Aufnahme von (a) H827 (WS_{3+x} 300 nm auf Pd 10 nm getempert) und (b) H741 (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Pd getempert)*

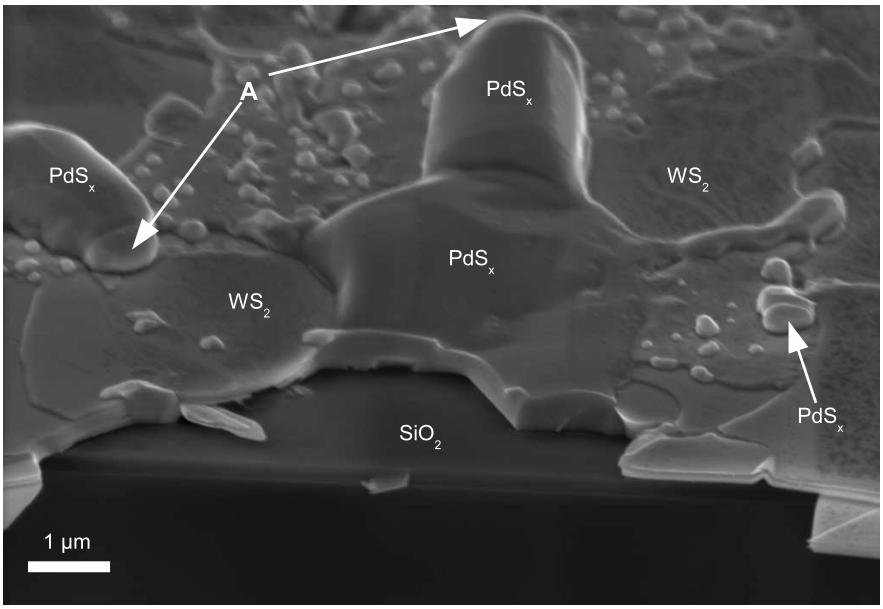


Abbildung 4.25: *Bruchkante der Schicht H741 (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Pd getempert). EDX-Spektren an den Stellen A siehe 4.26*

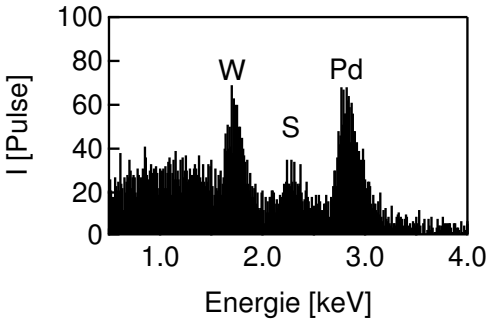


Abbildung 4.26: *EDX-Spektrum an den mit A gekennzeichneten Stellen der Abbildung 4.25*

Oberfläche diffundiert.

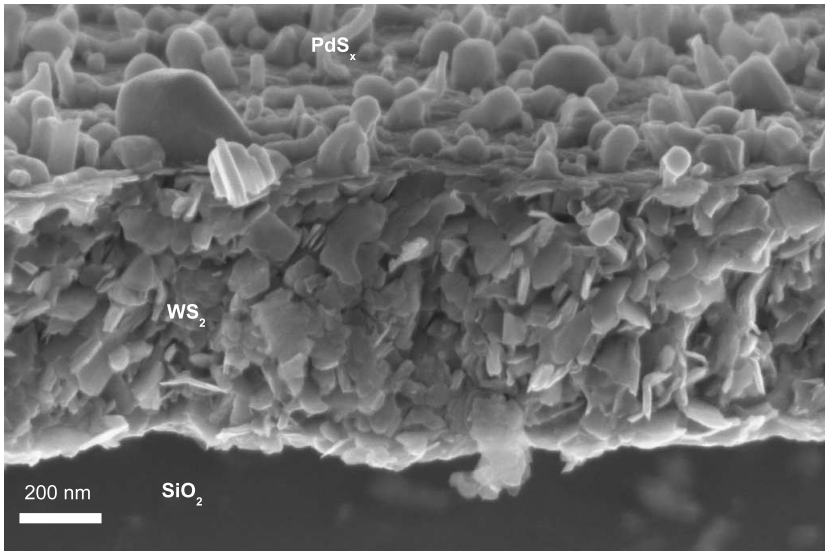


Abbildung 4.27: *REM-Aufnahme von Bruchkante und Oberfläche der WS_2-Schicht H897 (1000 nm WS_{3+x} auf 10 nm Pd in H_2S getempert). Die WS_2-Kristallite weisen alle möglichen Orientierungen auf und sind etwas kleiner als bei Kristallisation mit 10 nm Ni (Abb. 4.21). PdS_x-Kristallite (<500 nm) befinden sich in einer dünnen Deckschicht auf der Oberfläche. In der Bruchkante der Schicht lässt sich mittels EDX keine Pd-Fluoreszenz nachweisen.*

4.3.2 TEM-Untersuchungen

Aufnahmen von kristallisierten WS_2-Schichten mit einem Transmissionselektronenmikroskop (Abbildung 4.28) zeigen auf der Schicht sitzende Nickelsulfidkristallite und auch Nickelsulfidkristallite, die sich direkt auf dem Substrat befinden und unter der WS_2-Schicht. Die Haftung der WS_2-Schicht auf dem oxidierten Siliziumsubstrat ist schwach, so dass sich die Schicht während der Präparation ablöst. Dagegen haftet Nickelsulfid sehr gut auf dem Substrat. Die TEM-Aufnahme mit atomarer Auflösung zeigt deutlich die Netzebenen von WS_2 und vom hexagonalem $Ni_{3-x}S_2$. Die Grenzfläche zwischen $Ni_{3-x}S_2$ und WS_2 ist atomar flach, was auf epitaktisches Wachstum hindeutet. Auffallend ist, dass der $Ni_{3-x}S_2$-Kristallit im beobachteten Bereich keine sichtbaren kristallografischen Defekte aufweist. Dagegen besitzt der WS_2-Kristallit eine große Anzahl von Defekten, welche mit einer Defektdichte von 10^{12} cm^{-2} korrospondiert. Dies demonstriert die schwachen Bindungskräfte zwischen den van-der-Waals-Ebenen in WS_2. Die Fouriertransformierte eines Ausschnittes mit WS_2 zeigt deutliche Signale für (002) und (004). Eine auf gleiche Weise präparierte TEM-Probe

eines WS_2-Einkristalls besitzt eine Defektdichte, die in der gleichen Größenordnung liegt. Die Fouriertransformierte eines TEM-Bildes eines Einkristalls ist zum Vergleich ebenfalls in der Abbildung 4.28 gezeigt und unterscheidet sich nicht von der Fouriertransformierten der Abbildung der kristallisierten WS_2-Schicht. Es ist daher nicht auszuschließen, dass bei der Präparation mittels der Ionenmühle Defekte in die Probe eingebaut werden.
Gesputterte MoS_2-Schichten zeigen eine Defektdichte, die in der gleichen Größenordnung liegt, auch wenn sie geringere strukturelle Qualität aufweisen [89](Seite 170). Auch Aruchamy und Agarwal [90] berichten von hohen Defektdichten als allgemein nachteilige Eigenschaft von gesputtertem MoS_2.

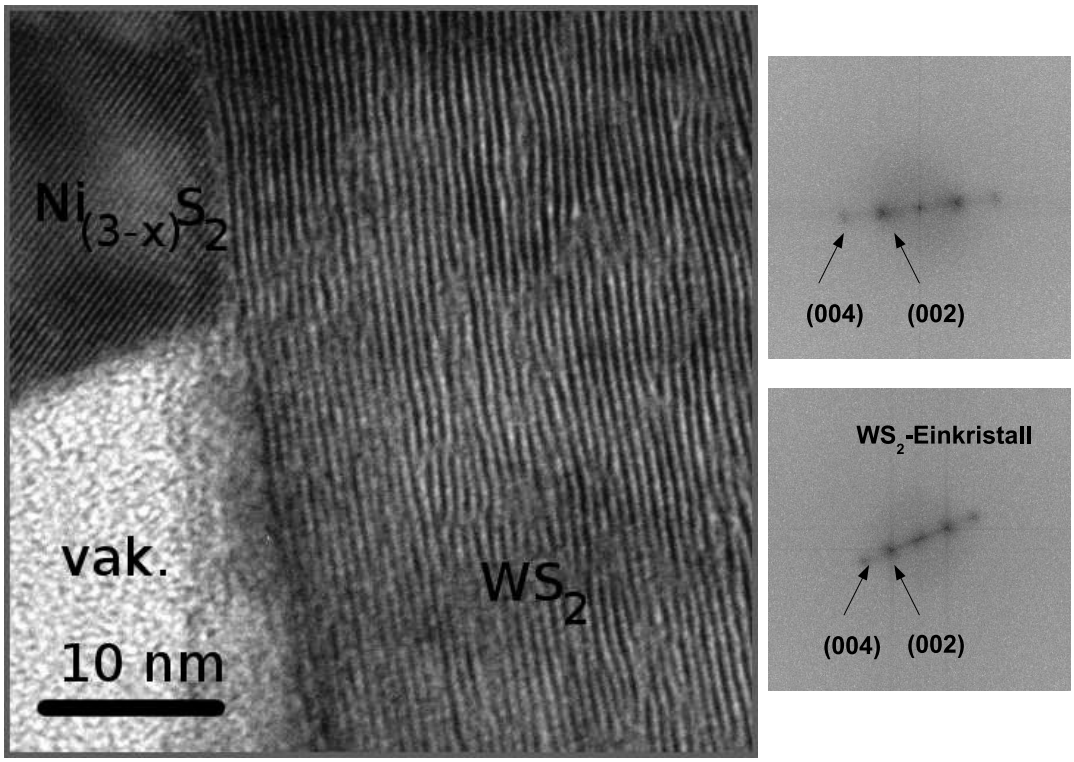


Abbildung 4.28: *Querschnitt durch eine WS_2-Probe auf einem SiO_2-Substrat. Der Ausschnitt zeigt WS_2 mit Kristalldefekten ($\approx 10^{12}$ cm^{-2}) und einen $Ni_{3-x}S_2$-Kristalliten. Die obere rechte Abblidung zeigt die Fouriertransformierte eine WS_2-Ausschnittes; die untere rechte die Fouriertransformierte einer TEM-Aufnahme eines WS_2-Einkristalls.*

4.4 Kristallisation von Wolframdisulfidschichten auf vorsulfidierten Nickel- und Palladiumschichten.

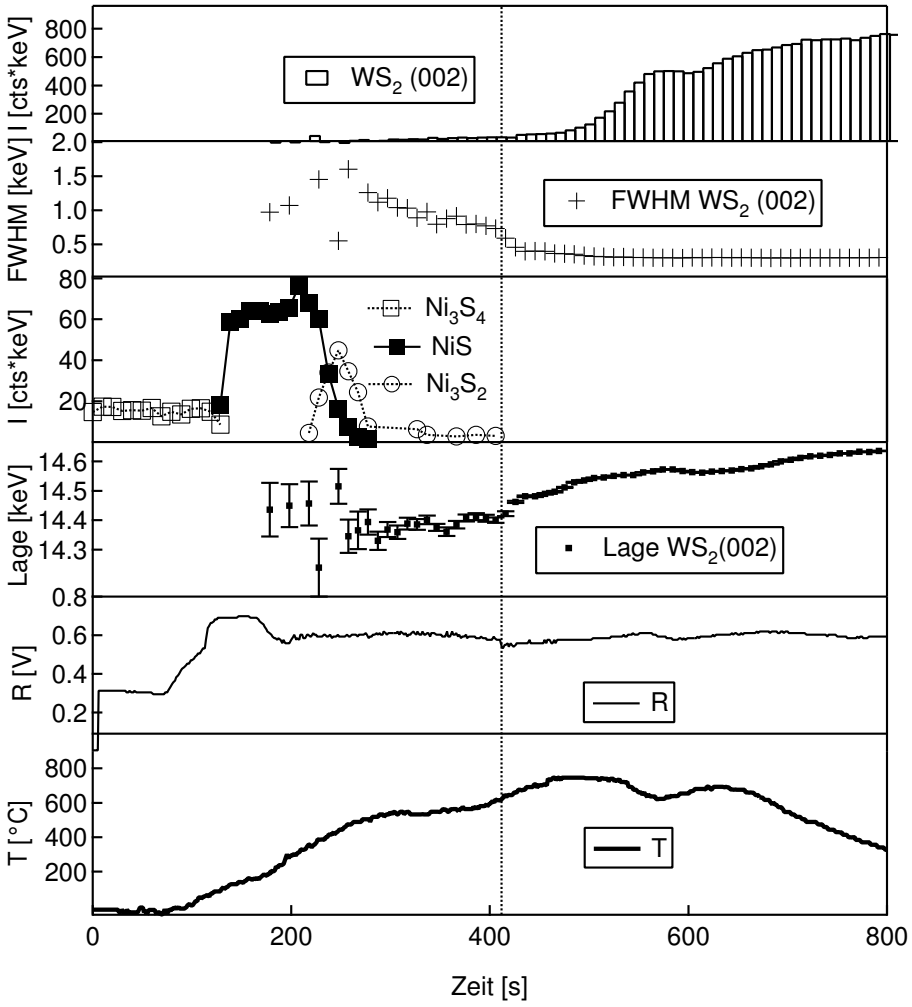


Abbildung 4.29: *Zeitaufgelöstes EDXRD der Kristallisation der Schicht H703. Ausgangsschicht: WS_{3+x} auf durch Sulfidierung einer Nickelschicht hergestellten NiS-Schicht. Dargestellt sind die Beugunssignale und die Halbwertsbreite von WS_2(002), die Beugungssignale der Nickelsulfidphasen Ni_3S_4, NiS und Ni_3S_2 sowie die energetische Lage von WS_2(002), das Laserreflexionssignal R und die Substrattemperatur T.*

Bei den folgenden Untersuchungen werden WS_{3+x}-Schichten auf schon sulfidierte Metallschichten abgeschieden und anschließend getempert. Dafür wurden die mit beschichteten Substrate vor der WS_{3+x}-Abscheidung in H_2S-Atmosphäre getempert. Da-

bei sulfidieren die Metallschichten und laufen zu Nickelsulfid- bzw. Palladiumsulfidinseln zusammen. Die Abbildung 4.30 zeigt die REM-Aufnahme einer so hergestellten NiS_x-Schicht. Deutlich sind hexagonale NiS-Kristallite zu erkennen, die gleichmäßig auf der Substratoberfläche verteilt sind. Der mittlere Durchmesser der Kristallite beträgt 1 μm und der Abstand 5 μm. Die Höhe der NiS-Kristallite beträgt im Mittel 1 μm. Auf solch eine Schicht wird anschließend amorphes Wolframsulfid mittels reaktiven Magnetronsputterns abgeschieden. Diese Schicht wird dann erneut in H_2S-Atmosphäre getempert.
In der EDXRD-Spektrenserie in der Abbildung 4.29 dieses Experimentes liegen von Raumtemperatur bis 150 °C Signale der Phase Ni_3S_4 vor. Diese Beugungssignale verschwinden auf Kosten des Signals von hexagonalem NiS(002), welches wiederum mit steigender Intensität des Ni_3S_2-Signals sinkt. Offensichtlich passiert hier ein Phasenübergang vom schwefelreichen Nickelsulfid (Ni_3S_4) zum schwefelarmen Sulfid (Ni_3S_2). Das Signal der Ni_3S_2-Phase nimmt ebenfalls mit steigender Temperatur ab T=550 °C ab, verschwindet aber vollständig erst bei T=680$\pm$50 °C. Bis zu diesem Zeitpunkt sind die Beugungsmaxima der WS_2-Phasen ganz schwach ausgeprägt. Wenn das Ni_3S_2-Beugungssignal verschwunden ist, beginnen auch die $WS_2(002l)$-Signale stark anzusteigen. Sie erreichen Intensitäten und Halbwertsbreiten, die im gleichen Bereich wie bei den Schichten liegen, die ohne vorherige Sulfidation der Nickelschicht kristallisieren.

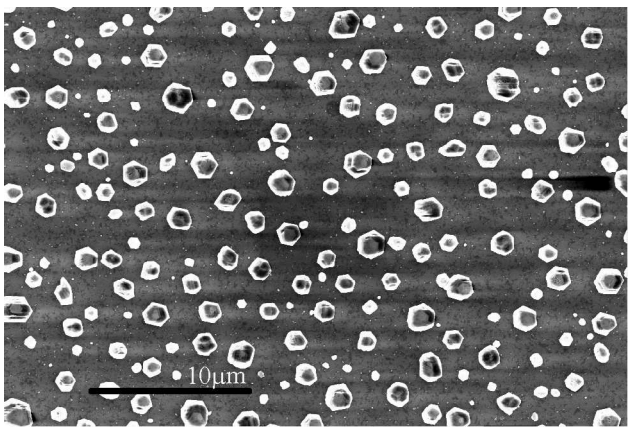
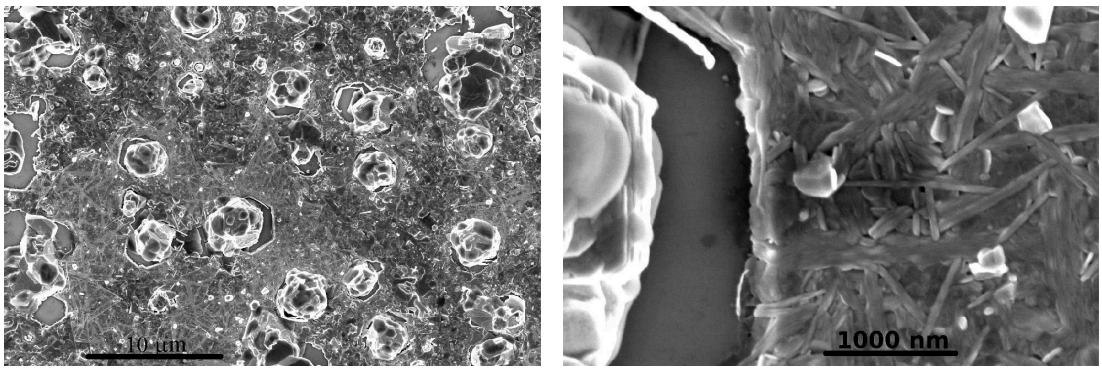


Abbildung 4.30: *REM-Aufnahme einer in H_2S getemperten Nickelschicht (50 nm). Der mittlere Abstand der Kristallite beträgt 5 μm, die Höhe und die maximalen lateralen Ausdehnungen 1 μm.*

Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.31 zeigt die Oberfläche der in Abbildung 4.29 kristallisierten Schicht. Es hat den Anschein, dass die Nickelsulfidkristallite sich während der Temperung nicht bewegt haben. Deutlich sieht man (teilweise hexagonale) Löcher in der WS_2-Schicht, welche durch die von den hexagonalen Nickelsulfid-



(a) (b)

Abbildung 4.31: *REM-Aufnahmen einer kristallisierten WS_2-Schicht (H703). Vor der Temperung wurde amorphes WS_{3+x} (300 nm) auf eine Nickelsulfidschicht wie in Abbildung 4.30 abgeschieden. Die Nickelsulfidkristallite erreichen laterale Ausdehnungen von bis zu 2 μm.*

kristalliten aus der ersten Temperung hervorgerufenen Abschattungen beim Abscheiden des Wolframdisulfids entstanden sind. Die Nickelsulfidkristallite scheinen teilweise nur leicht verschoben zu ihren ursprünglichen Positionen. Im Mittel sind die Nickelsulfidkristallite allerdings, wie die mittleren Abstände, etwas größer als vor der Beschichtung mit WS_{3+x} und der Temperung. In der REM-Aufnahme 4.31b der gleichen Schicht bei einer höheren Vergrößerung erkennt man deutlich stäbchenartige Strukturen in der WS_2-Schicht, die mehrere Mikrometer lang sein können und eine Breite von maximal 100 nm haben. In die Tiefe reichen sie bis zur Substratoberfläche. Lateral große WS_2-Kristallite befinden sich hier nicht.

Ein ähnliches Experiment wurde mit H637 durchgeführt. Hier wurde nach der Kristallisierung von WS_2 eine zusätzliche amorphe Wolframsulfidschicht mit den gleichen Abscheideparametern bei Raumtemperatur abgeschieden. Bei erneuter Temperung kristallisiert auch diese Schicht, wie das um den Faktor zwei steigende $WS_2(002)$-Signal in Abbildung 4.32 zeigt, bei T>650 °C. Desweiteren erscheinen deutlich die NiS-Phase und mit deren Verschwinden die Ni_3S_2-Phase beim Aufheizen bzw. in der umgekehrten Reihenfolge beim Abkühlen. Dies deutet wiederum darauf hin, dass zum Zeitpunkt der WS_2-Kristallisation eine flüssige Nickelsulfidphase vorliegt. Das $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verhältnis nimmt während des (002*l*)-Wachstums ab. Interessant ist der Verlauf der Korngröße und der Gitterparametervariation $\frac{\Delta c}{c}$, welche aus dem Verlauf der Halbwertsbreite der $WS_2(002l)$-Signale folgen. Die Variation $\frac{\Delta c}{c}$ steigt während des Sputterns (nicht in der Abbildung dargestellt) und nimmt gleich zu Anfang des Heizprozesses wieder auf den Ausgangswert ab. Zu diesem Zeitpunkt kommt es zu ei-

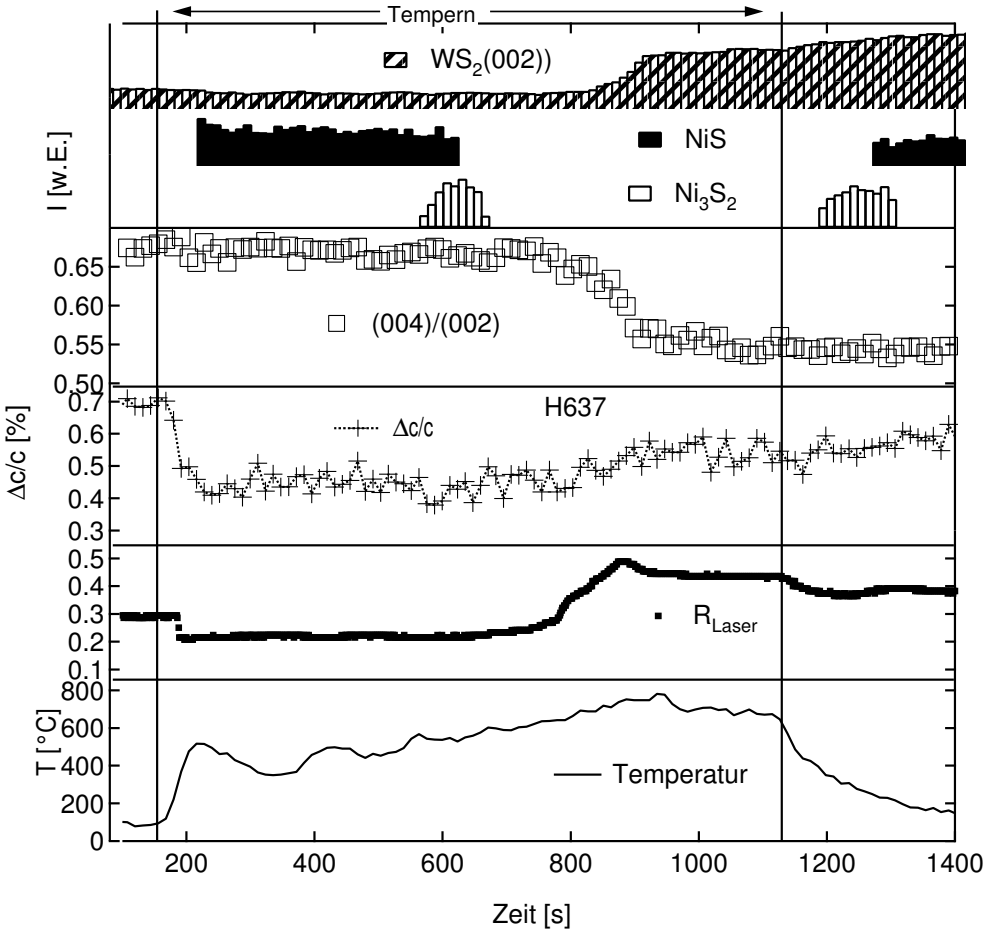


Abbildung 4.32: *EDXRD-Analyse der Kristallisation im Versuch H637. Auf bereits mittels NiS_x-Unterstützung kristallisiertes WS_2 wurde amorphes Wolframsulfid abgeschieden und erneut getempert. Aufgetragen sind die Intensitäten der Beugungssignale von WS_2(002), NiS und Ni_3S_2, das Verhältnis $I_{(004)}/I_{(002)}$ von WS_2, die Gittervariation $\Delta c/c$ von WS_2 sowie die Laserreflexion R und die Substrattemperatur T.*

nem kurzzeitigem Überschwinger in der Heizrampe. Offensichtlich werden beim Sputtern der zweiten Wolframsulfidschicht Defekte und Gitterverformungen in der Schicht induziert. Beim Heizen heilen diese wieder aus. Die zweite Wolframsulfidschicht ist zu diesem Zeitpunkt noch röntgenamorph und leistet keinen Beitrag zur Intensität der Signale und zur Halbwertsbreite. Fängt diese Schicht nun bei T >650 °C an zu kristallisieren, steigen die $WS_2(002l)$-Intensitäten. Die mittlere Kristallitgröße dagegen sinkt, während die Variation des Gitterparameters steigt. Die zweite Schicht kristallisiert also mit verminderter Qualität.

Auch Abscheidungen und Kristallisationen auf in H_2S sulfidierten Pd-Schichten

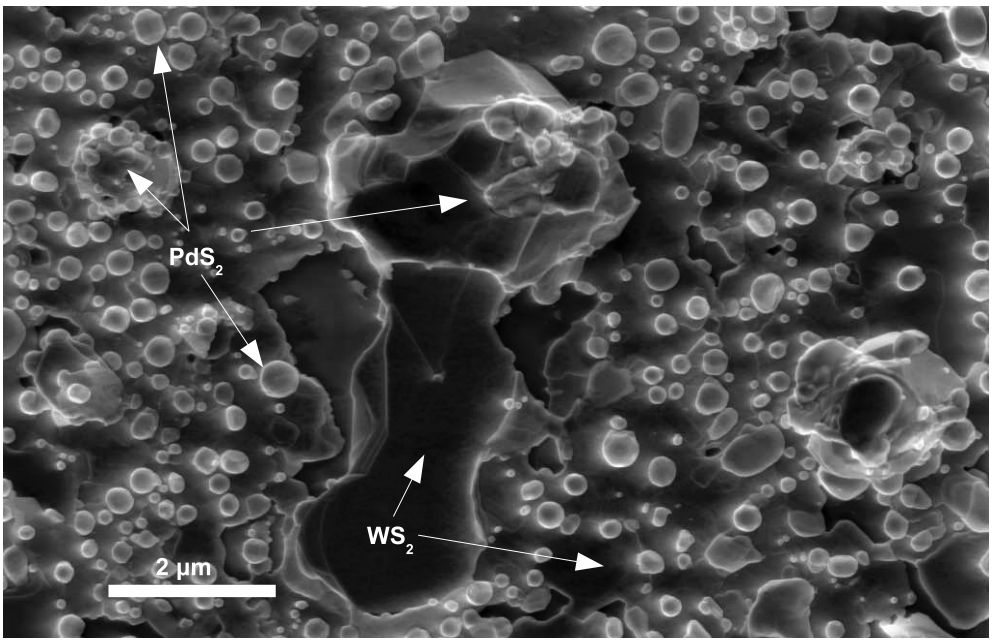


Abbildung 4.33: *REM-Aufnahme der Oberfläche der Schicht H724 (Pd in H_2S getempert + WS_{3+x} und erneut in H_2S getempert)*

führen zu WS_2-Schichten, die vergleichbare EDXRD-Spektren liefern wie WS_2-Schichten, die bei der Kristallisation auf nicht-sulfidierten Pd-Schichten entstehen. REM-Aufnahmen zeigen ebenfalls lateral mehrere μm große WS_2-Kristallite und die typischen PdS_x-Kristallite, von denen die meisten unter 500 nm groß sind, einige aber auch Ausdehnungen von über 2 μm haben (siehe Abbildung 4.33).

Auf die bereits mit PdS_x-Unterstützung kristallisierte WS_2-Schicht H959 wurde eine weitere amorphe schwefelreiche Wolframsulfidschicht mittels Magnetronsputterns bei Raumtemperatur abgeschieden. Erneutes Heizen bewirkt einen Anstieg der $WS_2(002l)$-Signale (Abbildung 4.34) bei der gleichen Temperatur wie bei der ersten Kristallisation. Zu Beginn dieses Anstiegs verschwinden die Beugungssignale

von PdS. In diesem Moment steigt das Reflexionssignal R leicht an. Während des Abkühlens taucht PdS(210), in der Intensität etwas schwächer, wieder auf. Im selben Moment sinkt die Reflektivität wieder leicht. Durch die Bildung von Palladiumsulfid-kristalliten erhöht sich offensichtlich die Oberflächenrauhigkeit, was die Reflektivität senkt.

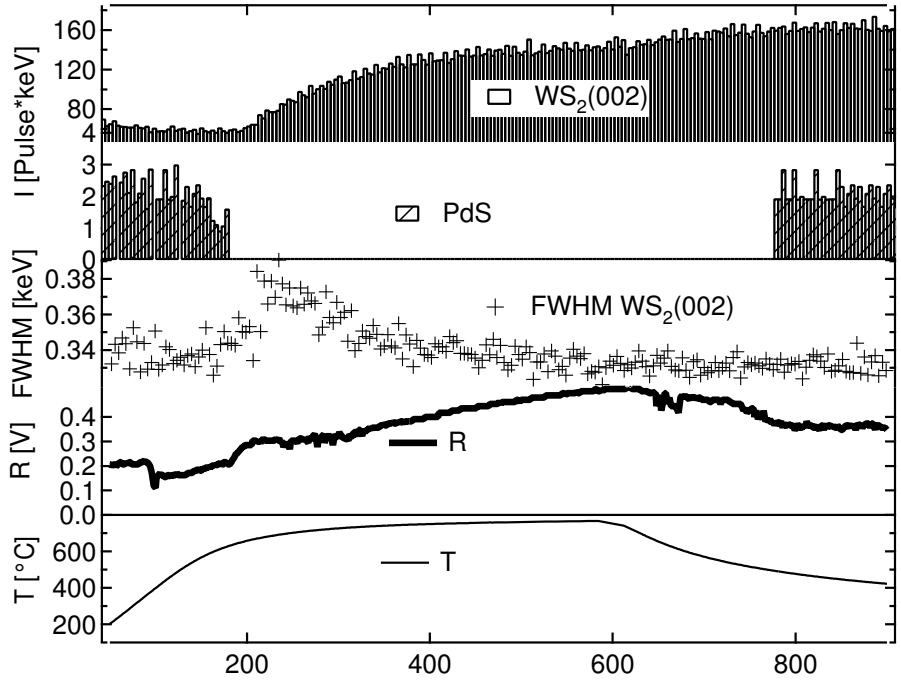


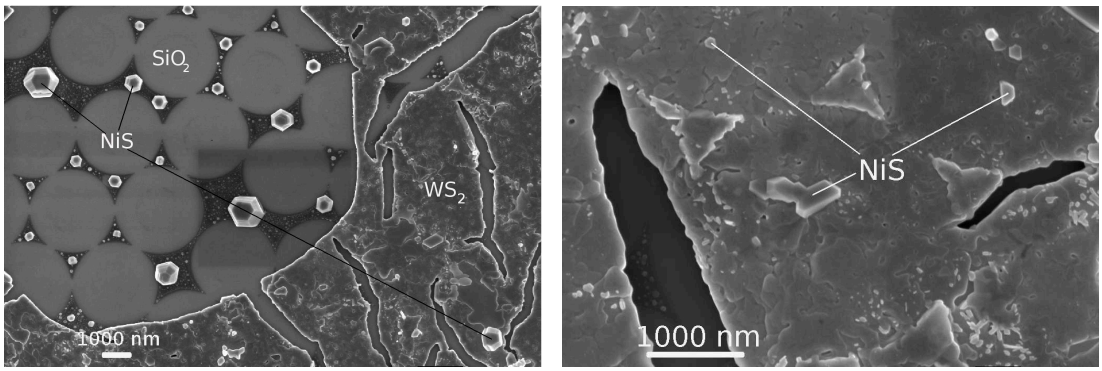
Abbildung 4.34: *EDXRD von H972 (auf mit PdS_x kristallisierte WS_2-Schicht (H959) wurde erneut WS_{3+x} abgeschieden und getempert. Aufgetragen sind die Intensitäten der Beugungssignale von WS_2(002) und PdS sowie die Halbwertsbreite fwhm von WS_2(002), das Laserreflexionssignal R und die Substrattemperatur T)*

4.5 Laterale Ausbreitung der metallsulfid-unterstützten Kristallisation

In diesem Abschnitt werden Nickelschichten vor der Beschichtung mit WS_{3+x} strukturiert. Dadurch gibt es Bereiche, in denen die WS_{3+x}-Schicht direkt auf dem Substrat abgeschieden wird und Bereiche, in welchen WS_{3+x} sich direkt auf Nickel befindet. Auf diese Weise ist es möglich, Aussagen über die laterale Diffusion von Nickel und

die laterale Ausbreitung der nickelsulfid-unterstützten Kristallisation zu machen.
Nickelschichten wurden mit zwei verschiedenen Verfahren strukturiert: durch ein photolithographisches Verfahren und durch die Nutzung einer Maske aus monodispersen Polystyrolkügelchen. Eine Monolage von Polystyrolkügelchen nimmt unter geeigneten Umständen auf einer Wasseroberfläche eine hexagonal dichteste Packung an. Das Substrat, welches sich im Wasser befindet, wird langsam im Bereich der Monolage herausgezogen. Die Oberfläche des Substrats muss dafür hydrophil sein. Das Verfahren ist ähnlich zu dem von Rybczynski und Mitarbeitern beschriebenen [91] (es wurde allerdings auf das Tensid Natriumdodecylsulfat (NDS) vollkommen verzichtet, da gut gereinigtes SiO_2 von sich aus hydrophil ist und eine Bearbeitung der Wasseroberfläche mit NDS keine vorteilhaften Effekte zeigte. Es war wichtig, die Oberfläche des destillierten Wassers so sauber wie möglich zu halten.). Durch die Zwischenräume wird Nickel aufgedampft. Anschließend wird die Polystorolkügelchenmaske mit dem Lösungsmittel Tetrahydrofuran entfernt. Es ergeben sich somit kreisförmige Flächen mit einem Durchmesser von 3 µm, auf denen sich kein Nickel befindet. Nach der Strukturierung folgen die üblichen Schritte zur Kristallisierung von Wolframdisulfid.

Eine Schicht auf einer solchen mittels der Polystyrolkügelchen strukturierten Oberfläche kristallisiert komplett auf den nickelfreien Kreisflächen in offensichtlich gleicher Weise wie in den Fällen mit einer unstrukturierten Nickelschicht. Es zeigen sich WS_2-Kristallite mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 3 µm und Nickelsulfidkristallite mit Audehnungen von bis zu 1 µm. Dennoch bildet sich auf der Oberfläche die ursprüngliche Nickelstrukturierung im WS_2 deutlich ab. An Stellen, wo sich Nickel unter dem amorphen Wolframsulfid befand, ist die Schicht weiterhin um eben die ursprüngliche Nickeldicke erhöht. Nickelsulfid befindet sich dort nicht mehr als an anderen Stellen. Das während der Kristallisierung entstandene Nickelsulfid ist im Bereich der WS_2-Schicht vollkommen beliebig verteilt. An Stellen, wo die WS_2-Schicht abgeplatzt ist, kommt es zur Nickelsulfidbildung, ohne dass sich dieses von diesen Stellen entfernt. Nur an Stellen, wo es in Kontakt mit Wolframsulfid steht, erfährt es eine laterale Bewegung. Außerdem zeigt die kristallisiert WS_2-Schicht viele Risse, was auf hohe Schichtspannungen während der Kristallisation schließen lässt (Abbildungen 4.35).
Wie weit Nickelsulfid im Wolframsulfid diffundiert, zeigt die Abbildung 4.36. Hier wurde eine vorher aufgedampfte Nickelschicht auf einer quadratischen Fläche von 70 x 70 μm^2 durch einen Ätzschritt entfernt. In diesem Gebiet kristallisiert WS_2 deutlich schlechter. Gutkristallisierte Bereiche, die in das Gebiet hineinragen, können durch unvollständiges Ätzen der Nickelschicht an den Rändern hervorgerufen worden



(a) (b)

Abbildung 4.35: *REM-Aufnahmen von einer WS_2-Schicht. Die Nickelschicht war vor der WS_{3+x}-Beschichtung durch die Verwendung einer Polymerkügelchenmaske strukturiert. In Bild a zeigt die linke Hälfte einen Bereich, in welchem die WS_2-Schicht abgeplatzt ist und in den urprünglichen Nickelgebieten Nickelsulfid zu Inseln zusammengelaufen und kristallisiert. Das Bild b zeigt die Oberfläche der WS_2-Schicht. NiS-Kristallite auf der WS_2-Schicht sind beliebig verteilt.*

sein. Nickelsulfidkristallite befinden sich auch in der Mitte dieses Quadrates. Diese treten dort vermehrt auf, wo das Wolframsulfid bis zu 20 µm lange streifenförmige Strukturen bildet. Dort scheint, WS_2 in der (100)-Orientierung vorzuliegen. Die meisten Streifen stoßen an mindestens einem Ende auf einen anderen Streifen (Abbildung 4.37a). An den Treffpunkten liegt häufig Nickelsulfid vor. Alle restlichen Streifen weisen an einem Ende eine Anhäufung von Nickelsulfidkristalliten auf. Die Dichte der Streifen nimmt mit zunehmenden Abstand vom Nickelgebiet ab, die maximale Länge steigt auf bis zu 100 µm. Eine (100)-Orientierung ist im Röntgenspektrum allerdings nicht zu sehen. Die Flächenanteile des WS_2 in dieser Orientierung sind zu gering. Diese Streifen erreichen in weiter ($>$100 µm) vom ursprünglichen Nickelgebiet entfernten Bereichen Längen von mehreren hundert Mikrometern (Abbildung 4.37b). Alle Nickelsulfid-Kristallite, die größer als 50 nm sind (die maximale Größe beträgt etwa 300 nm.), haben irgendeine Verbindung zu den Streifen des (100)-WS_2. Offensichtlich wandert Nickel bzw. Nickelsulfid im Wolframsulfid und unterstützt noch in einer Entfernung von 100 µm Kristallisation (Hier wurde Nickel großflächig vor der Beschichtung entfernt). Dies führt auch zur Kristallisation von kleinen ($<$100 nm) (001)-WS_2-Kristalliten, die sich in den Bereichen zwischen den (100)-WS_2-Streifen befinden.

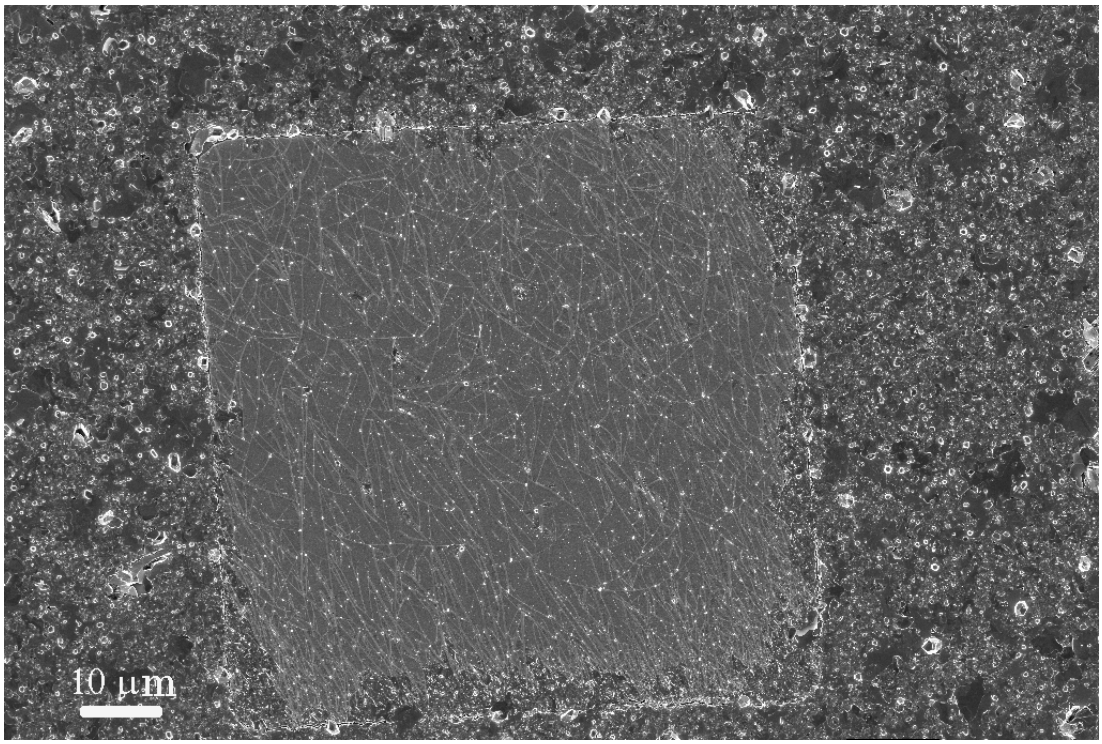


Abbildung 4.36: *REM-Aufnahme von WS_2 auf strukturiertem Nickel. In dem quadratischen Gebiet wurde vor dem Beschichten mit Wolframsulfid Nickel in einem Ätzschritt entfernt.*

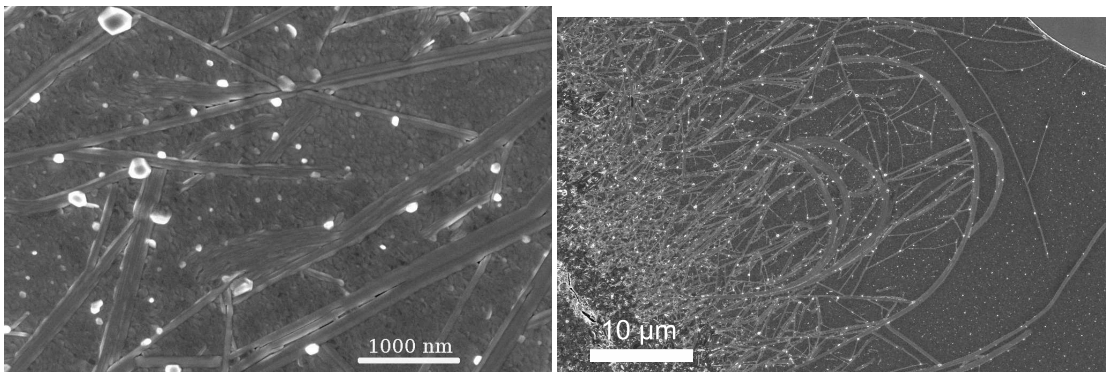


Abbildung 4.37: *REM-Aufnahmen von WS_2 im Gebiet, in welchem Nickel vorher durch Ätzen entfernt wurde.*

4.6 Variation der maximalen Heiztemperatur

Für eine genauere Untersuchung der Zwischenzustände während des Kristallisationsvorganges wurde das Aufheizen der Probe bei verschiedenen Temperaturen abgebrochen bzw. wurden niedrigere Höchsttemperaturen bei den Temperprozess eingestellt. Die Schichten wurden mittels REM und XRD (θ-2θ-Spektren, ω-Spektren (Rocking-Kurven)) untersucht. Hier werden teilweise Ergebnisse der elektrischen Charakterisierungen aus dem Kapitel über die elektrischen Charkaterisierungen 6.2 vorweggenommen. Bei Temperaturen um die eutektische Temperatur des Ni-S-Systems kommt es abhängig von der maximalen Heiztemperatur zu großen Unterschieden in den elektrischen Eigenschaften. Hier wird versucht, Erklärungen für diese Sachverhalte anhand der strukturellen und morphologischen Unterschiede zu finden.

4.6.1 Vergleich der optischen Reflexionsverläufe zu Beginn der Temperung

Anhand des Intensitätsverlaufs des von der Schicht reflektierten Laserstrahls lässt sich das Schichtwachstum verfolgen. Das Messsignal der Quadrantenphotodiode als Funktion der Zeit (Dicke) spiegelt die Interferenz von an Vorder- und Rückseite der Schicht reflektierten Teilstrahlen des Laserlichts (λ=786 nm) wider. Dadurch durchläuft das Signal während des Wachstums Minima und Maxima. Im Versuch H697 (Abbildung 4.38) wird eine Schicht ohne zusätzliche Metallschicht in H_2S-Atmosphäre geheizt. Die Beschichtung wurde abgebrochen, als das Reflexionssignal in einem Minimum war. Kurz nach Heizerstart steigt das Reflexionssignal stufenartig an und bleibt dann auf konstanter Höhe. Zwischen der Beschichtung und dem Heizen war die Blende geschlossen, so dass die Reflexion in diesem Zeitraum nicht detektiert wird. Im Versuch H827 (Abbildung 4.39) wurde mit einer Pd-Schicht gearbeitet und die Beschichtung ebenfalls in einem Reflexionsminimum abgebrochen. Auch hier steigt die Reflexion kurz nach Heizbeginn. Das Signal schwankt aber gleich anschließend, ohne dass bereits WS_2 kristallisiert ist. Im Versuch H889 wurde ebenfalls auf eine Pd-Schicht abgeschieden, dieses Mal aber abgebrochen, als das Reflexionssignal im Maximum war. Hier sinkt das Reflexionssignal anfangs, um gleich wieder anzusteigen und abzufallen. Diese Verläufe lassen sich wie folgt erklären: Die Schicht verliert zwischen 200 und 300 °C überschüssigen Schwefel. Dies zeigen RBS[4]-Messungen für bei verschiedenen Temperaturen geheizte Schichten (Abbildung 4.54). Die Schicht wird dadurch

[4] *Rutherford Back Scattering*

um einen Faktor $1/3$ dünner, was Schichtdickenmessungen mit einem Profilometer ergeben. Dadurch verschiebt sich die Phasendifferenz zwischen den an Vorderseite und Rückseite reflektierten Strahlen. Zusätzlich ändert sich noch der Brechungsindex. Diese Änderung ist aber nicht bekannt und wird hier nicht berücksichtigt. Befindet sich die Reflexionskurve im Maximum, sinkt die Reflexion demzufolge. Sie steigt wenn sie vorher ein Minimum aufweist. Ist eine zusätzliche Metallschicht vorhanden, beeinflusst zudem die Diffusion von Metallatomen an die Schichtoberfläche die Intensität der Laserreflexion.

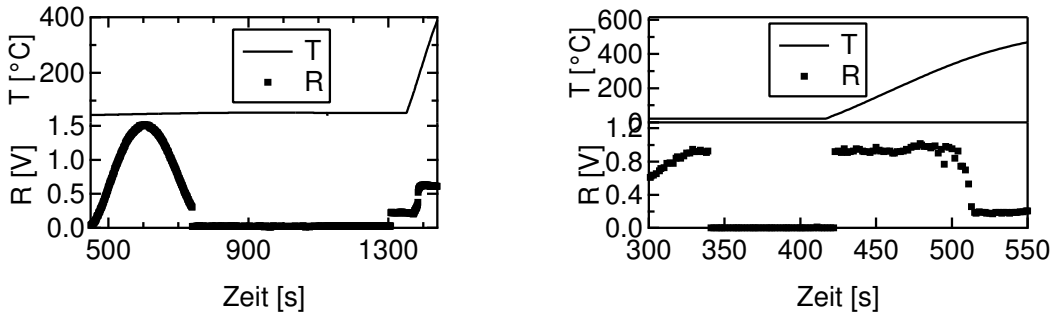


Abbildung 4.38: *Temperung von WS_{3+x}-Schichten ohne zusätzliche Metallschicht. Temperatur T und Reflexionssignal R. Die Beschichtung wurde angehalten als die Laserreflexion R im (a) Minimum bzw. (b) Maximum war.*

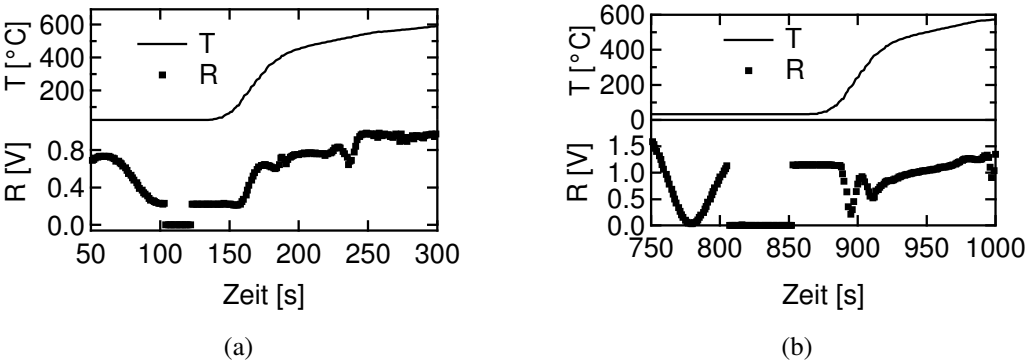


Abbildung 4.39: *Verlauf des Laserreflexionssignals am Anfang von Temperungen von WS_{3+x}. In (a) wurde die Beschichtung im Minimum der Reflexion abgebrochen, in (b) im Maximum.*

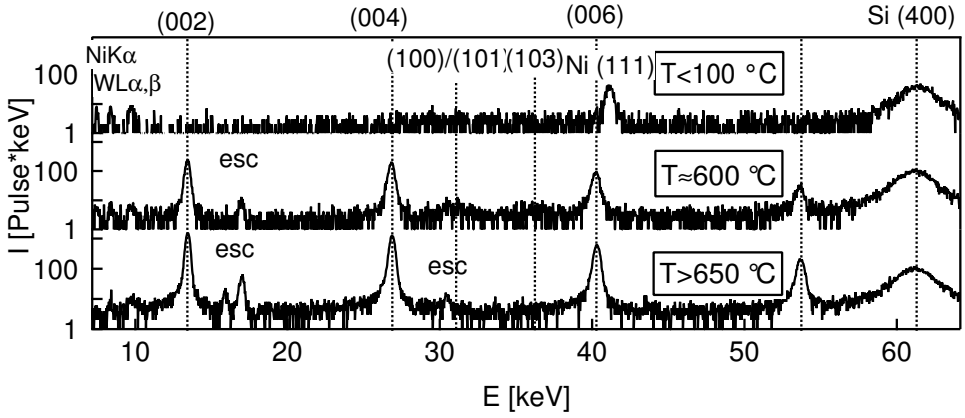


Abbildung 4.40: *EDXRD-Analyse von Nickelunterstützter Kristallisation (H553 (300 nm WS_{3+x} auf 50 nm Ni)). Zwischenzeitliches Erscheinen von WS_2-(100/101)- und -(103)-Beugungssignalen.*

4.6.2 Start der Kristallisation

Um den Beginn der Kristallisation genauer zu untersuchen, wurden aus dem EDXRD-Experiment H553 drei Spektren extrahiert und in Abbildung 4.40 dargestellt. Das erste Spektrum zeigt den Zustand vor der Temperung bei Raumtemperatur. Hier sind nur die Ni- und W-Fluoreszenz, die Ni(111)-Beugung und das Si(400)-Signal vom Siliziumsubstrat zu sehen. Das zweite Spektrum zeigt den Beginn der Kristallisation bei etwa 600 °C. Man erkennt beim Beginn der Kristallisation flache und breite Beugungssignale, die zu den (100/101)- und (110)-Orientierungen gehören. Das Ni(111)-Beugungssignal ist verschwunden. Beim dritten Spektrum übersteigt die Temperatur 650 °C und die Schicht ist sehr gut in der (001)-Textur kristallisiert. Die (100/101)- und (110)-Signale verschwinden mit dem starken Wachstum der (002l)-Signale. Anfänglich bilden sich also auch Kristallite mit anderen Orientierungen, die dann in der (001)-Orientierung erneut kristallisieren.

Etwas deutlicher wird dieser Sachverhalt durch den Vergleich der Schichten H734 und H787 (beide 300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni). Im Experiment H734 wurde eine Wolframsulfidschicht bei 590 °C getempert und anschließend mittels winkeldispersiver Röntgenbeugung (XRD) untersucht, (Abbildung 4.41a oberes Spektrum). Hier erkennt man neben der (001)-Orientierung deutlich die Beugungssignale der (100/101)-, (103)-, (105)- und (110)-Orientierungen. Nach nochmaliger Temperung dieser Schicht bei über 650 °C (H787) sind die zur (001)-Orientierung gehörenden Signale um eine Größenordnung gewachsen und die anderen Kristallorientierungen aus

dem Röntgenspektrum verschwunden. Desweiteren zeigt sich der (002)-Reflex von hexagonalem NiS (Abbildung 4.41 unteres Spektrum). Die Kristallisation der WS_2-Schicht kann also unterbrochen und anschließend fortgesetzt werden und in einem Zwischenschritt bilden sich auch die anderen WS_2Orientierungen in der Schicht, welche bei weiterer Heizung und Kristallisation wieder verschwinden.

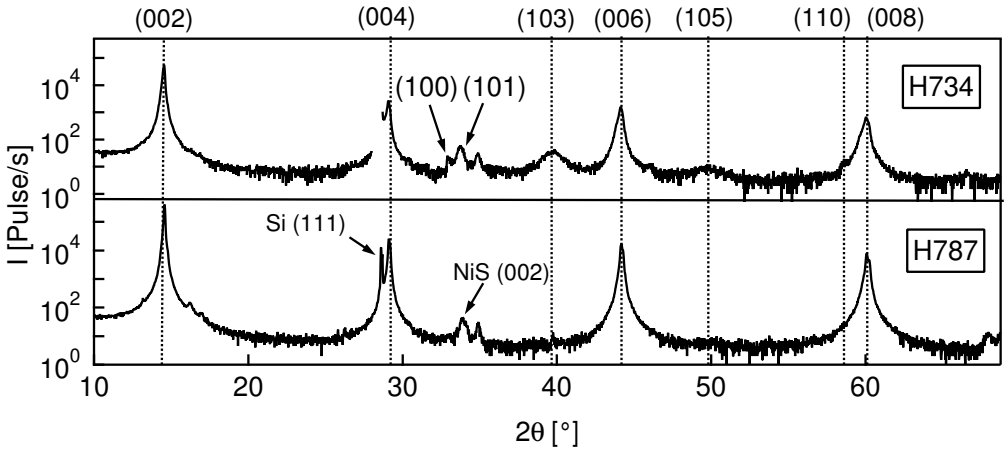
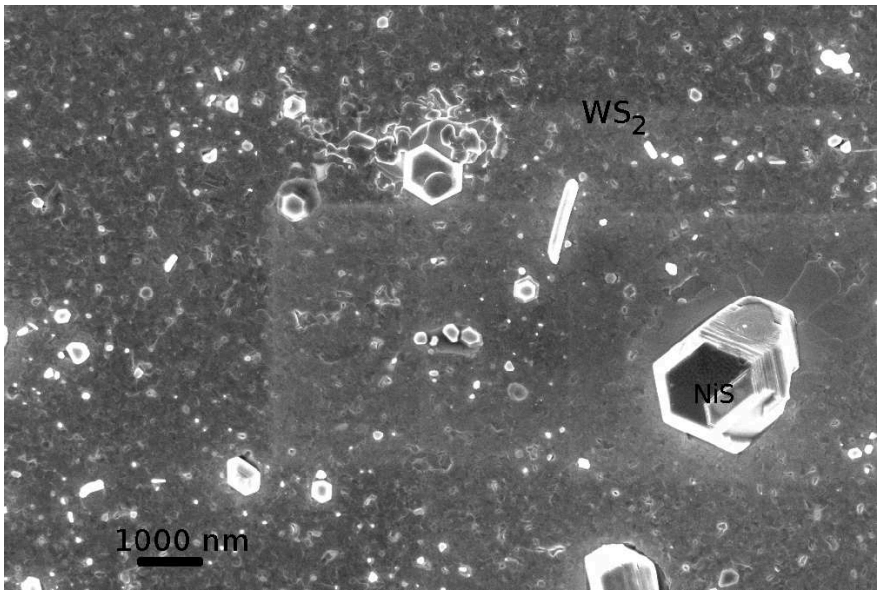


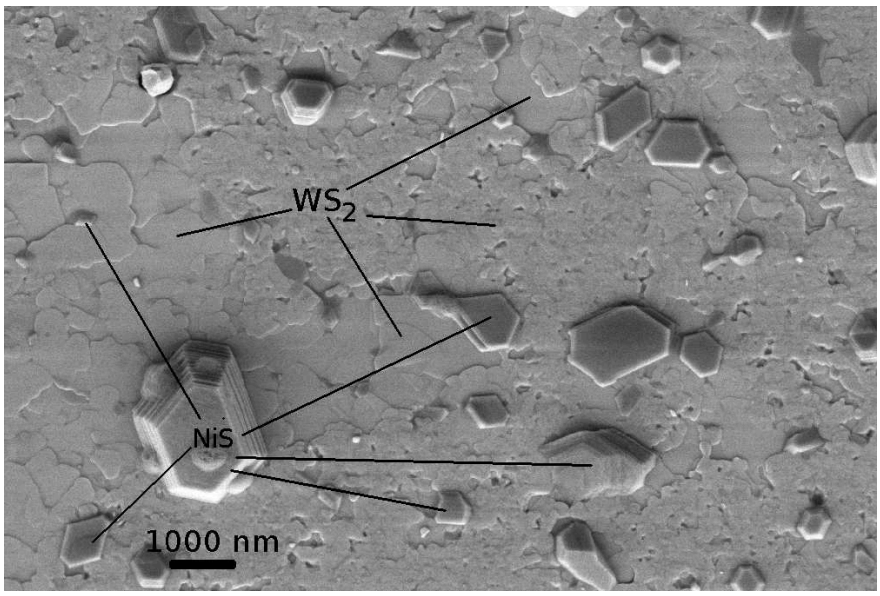
Abbildung 4.41: *Röntgenspektren von H734 und H787 (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni). Die Schicht wurde bei 590 °C getempert (H734) und nach Untersuchung bei Raumtemperatur nochmals bei 650 °C) getempert (H787). Das Substrat war oxidiertes Si (111). Das WS_2-(101)-Signal im oberen Spektrum überlagert mit NiS (002).*

4.6.3 Strukturelle und morphologische Untersuchungen an Schichten, die bei Temperungen T $<$ 630 °C kristallisierten

Interessant ist bei den Messungen der elektrischen Eigenschaften in Abbildung 6.1 in Kapitel 6.2 unter anderem, dass eine bei 620 °C getemperte Schicht einen sehr viel kleineren spezifischen Schichtwiderstand hat als Schichten, die bei 650 °C getempert wurden, hat. Die Schichten weisen in Röntgenspektren gleiche Intensitäten der $WS_2(002l)$-Signale auf. Die bei 620 °C getemperte Schicht zeigt bei temperaturabhängigen Messungen metallisches Verhalten, d.h. die Leitfähigkeit steigt mit sinkender Temperatur. Eine mögliche Erklärung dafür liefern Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop, die Schichten mit lateral unterschiedlich großen WS_2-Kristalliten zeigen. Die Abbildung 4.42a zeigt eine REM-Aufnahme der Oberfläche



(a)



(b)

Abbildung 4.42: *REM-Aufnahmen von WS_2Schichten (Vorläuferschicht jeweils 300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni) bei (a) 620 °C getempert (H738). WS_2-Kristallite mit Ausdehnungen von 1 µm gibt es ausschließlich in unmittelbarer Nähe der großen NiS-Krisallite. (b) bei 650 °C getempert (H737). Große Bereiche mit WS_2-Kristalliten mit Ausdehnungen von Mikrometern. Die Röntgenspektren dieser beiden Schichten unterscheiden sich voneinander nicht in den (002l)-Intensitäten.*

einer Schicht, die unter gleichen Bedingungen auf einer oxidierten Siliziumscheibe kristallisierte. Auch diese Schicht zeigt im XRD starke (002l)-Signale sowie keine anderen WS_2-Beugungssignale. In der REM-Aufnahme sind keine lateral großen WS_2-Kristallite zu erkennen. Lediglich in Kontakt mit großen (1 µm) NiS-Kristalliten befinden sich ebensogroße WS_2-Kristallite. Ansonsten haben die Kristallite eine Ausdehnung von maximal 100 nm. Zum Vergleich zeigt die Aufnahme in Abbildung 4.42b eine Schicht, die bei einer höheren Temperatur (über der eutektischen Temperatur) getempert wurde und ein vergleichbares Röntgenbeugungsspektrum zeigt. Hier treten vermehrt WS_2-Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von mehreren Mikrometern auf. Es fällt auf, dass in 4.42a viele kleine Nickelsulfidkristallite vorhanden sind. In der Aufnahme sind sie lediglich als helle Punkte mit einer Ausdehnung von unter 100 nm auszumachen. Diese treten in der Abbildung 4.42b nicht auf. Dafür gibt es hier viele sehr große Nickelsulfidkristallite mit Ausdehnungen von mehr als 1 µm. Eine mögliche Erklärung für die hohe elektrische Leitfähigkeit dieser Schicht ist die Anwesenheit einer Nickelsulfidphase an den Korngrenzen der WS_2-Kristallite. Diese Phase besitzt metallische Eigenschaften und bildet ein Netzwerk durch die ganze Schicht entlang der Korngrenzen. Die Leitfähigkeit der Schicht wird somit von der Nickelsulfidphase bestimmt.

Die Schicht H1005 wurde bei einer Temperatur von 560 °C getempert und zeigt

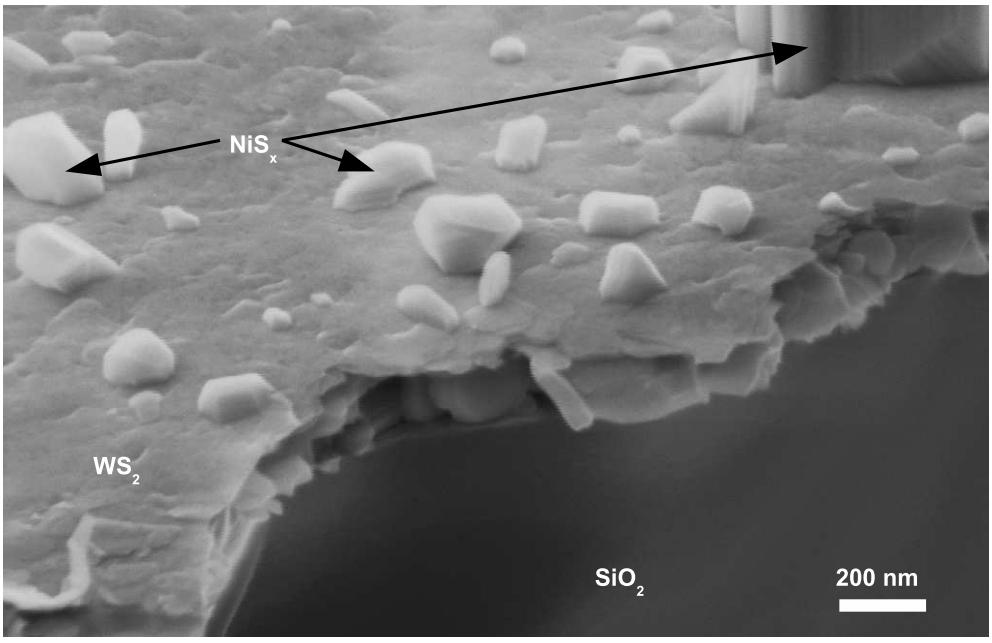


Abbildung 4.43: *REM-Aufnahme der Probe H1005 (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni bei 560 °C in H_2S getempert)*

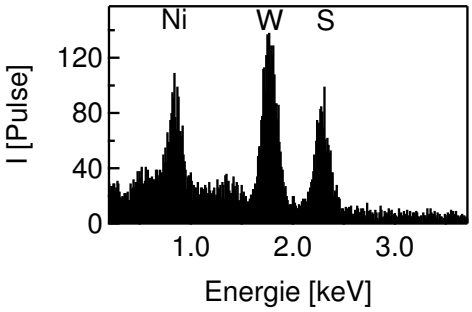


Abbildung 4.44: *EDX in der WS_2-Schicht H1005 in Abbildung 4.43*

ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit. In der Bruchkante der Schicht zeigen sich kleine WS_2-Plättchen, die vorzugsweise parallel zur Oberfläche orientiert sind, aber teilweise auch senkrecht auf der Substratoberfläche stehen. Es treten viele kleine ($<$100 nm) Nickelsulfidkristallite auf. Mittels EDX findet sich aber auch Nickelfluoreszenz in den WS_2-Bereichen, wo keine Nickelsulfidkristallite zu sehen sind (Abbildung 4.44). Anscheinend gibt es noch eine feine Verteilung von Nickel in der WS_2-Schicht, was die hohe Leitfähigkeit erklären kann.
Ein weiteres Experiment, das die Rolle des feinverteilten Nickels genauer untersucht, ist H757. Die REM-Aufnahme dieser Schicht H757 ist in der Abbildung 4.45 dargestellt. Diese Schicht ist sehr gut bei 620 °C kristallisiert und besitzt eine mit 1100 $1/(\Omega\text{cm})$ sehr hohe Leitfähigkeit (siehe Kapitel 6.2). Hier sieht man wieder WS_2-Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 100 nm. Weiterhin gibt es, neben einigen NiS-Kristalliten mit 1 µm Ausdehnung, weitere Stellen, die Nickelfluoreszenz bei der EDX-Analyse zeigen. Hier stecken Nickelsulfidkritallite in der WS_2-Schicht und durchstoßen nur mit der Spitze die Oberfläche. Um diese Punkte herum zeigt sich jeweils ein etwas dunklerer Bereich mit erhöhten Nickelsignal. Diese Stellen sind beispielhaft mit Ellipsen in der Abbildung 4.45 markiert. An diesen Stellen wird auch ein erhöhtes Sauerstofffluoreszenz-Signal, dessen Herkunft unklar ist, detektiert.

Die Abbildung 4.46 vergleicht die winkeldispersiven Röntgenspektren der Probe H757 mit denen der Schicht H771, welche bei 650 °C getempert wurde und bei elektrischen Messungen halbleitende Eigenschaften zeigt. Die Intensitäten der (002l)-Signale liegen in derselben Größenordnung, sind bei H771 (650 °C) aber etwas höher als bei H757 (620 °C). Bei H757 gibt es einen kleinen Anteil von (101) und (103). Die Halbwertsbreiten der Reflexe sind bei der bei einer höheren Temperaur getemperten Schicht kleiner. In der Williamson-Hall-Darstellung nach Gleichung 3.6 in Abbildung 4.47 zeigt sich ein niedrigerer Anstieg der um die instrumentelle Verbreiterung b_{ins} kor-

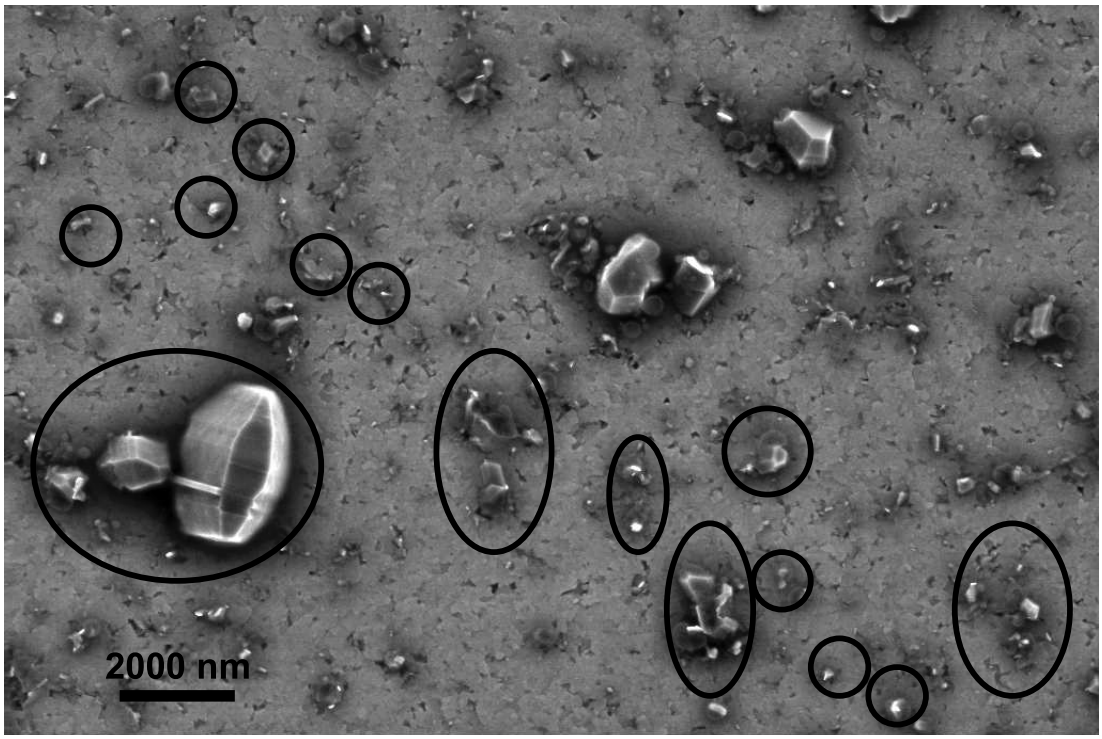


Abbildung 4.45: *REM-Aufnahme der Oberfläche der Probe H757, die bei 620 °C getempert wurde. Mit Ellipsen beispielhaft markiert sind Stellen, die bei EDX-Analysen Nickelsignale zeigen.*

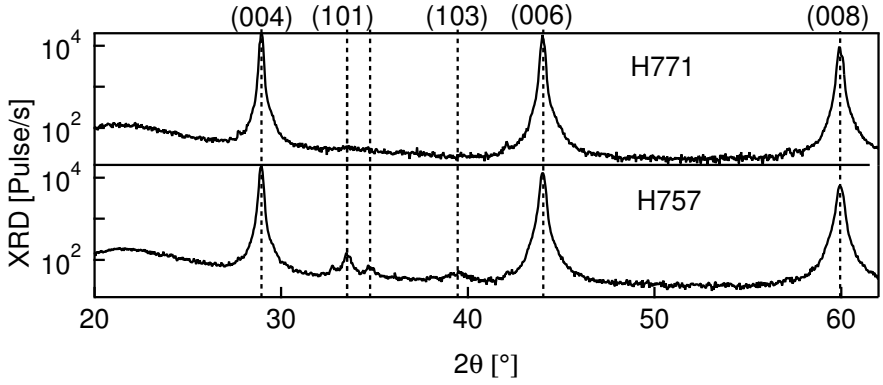


Abbildung 4.46: *XRD-Spektren von H757 (300 nm WS_2 auf 20 nm Ni in H_2S bei 620 °C getempert) und H771 (300 nm WS_2 auf 20 nm Ni in H_2S bei 650 °C getempert)*

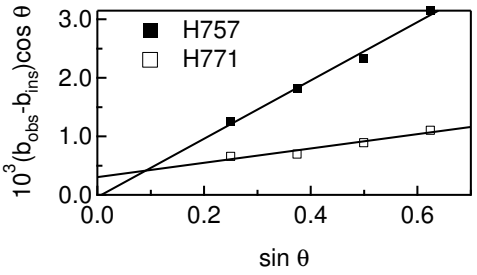


Abbildung 4.47: *Williamson-Hall-Darstellung der Halbwertsbreiten der (002l)-Signale (l=2-5). Für H757 (300 nm WS_2 auf 20 nm Ni in H_2S bei 620 °C getempert) ergibt sich eine Gittervariation von $\Delta c/c = 0.35 \pm 0.03\%$. Für H771 (300 nm WS_2 auf 20 nm Ni in H_2S bei 650 °C getempert) ergibt sich $\Delta c/c = 0.12 \pm 0.005\%$*

rigierten observierten Halbwertsbreite b_{obs} mit $\sin\theta$, was auf eine auf eine kleinere Gittervariation (Mikroverzerrung) in den WS_2-Kristalliten und auf eine geringere Anzahl von Versetzungen schließen lässt. Eine Korngröße kann für beide Fälle wegen des zu großen Fehlers bei der Bestimmung des Achsenabschnitts nicht berechnet werden.

Die Abbildung 4.48 zeigt Rocking-Kurven für eine bei 620 °C (H757) kristallisierte

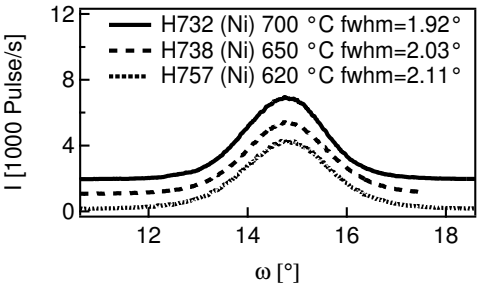


Abbildung 4.48: *Rocking-Kurven der WS_2-(004)-Reflexe von bei verschiedenen Temperaturen kristallisierten Schichten (unterscheiden sich stark in ihren elektrischen Eigenschaften).*

Schicht und für eine bei 650 °C und eine bei 700 °C kristallisierte Schicht. Die Kurven wurden jeweils am WS_2-(004)-Reflex gemessen. Das Ausgangsschichtsystem war bei allen 300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni. Die Halbwertsbreite FWHM nimmt mit steigender Temperatur ab.

4.6.4 Abschrecken

Die Probe H753 wurde unter den gleichen Bedingungen wie die Probe H757 bei 620 °C getempert. Die Abkühlung erfolgte hier aber durch Transfer der heißen Probe in die Schleuse, welche gleich anschließend mit Stickstoff geflutet wurde, wesentlich schneller. Dadurch sollte der Zustand der Schicht zu diesem Zeitpunkt möglichst eingefroren werden. Die Aufnahme ist im Wesentlichen vergleichbar mit der Aufnahmer der WS_2-Schichtoberfläche von H757. Dagegen unterscheidet sich die Verteilung des Nickelsulfides sehr stark. Wohl gibt es auch hier einige größere Nickelsulfidkristalli-

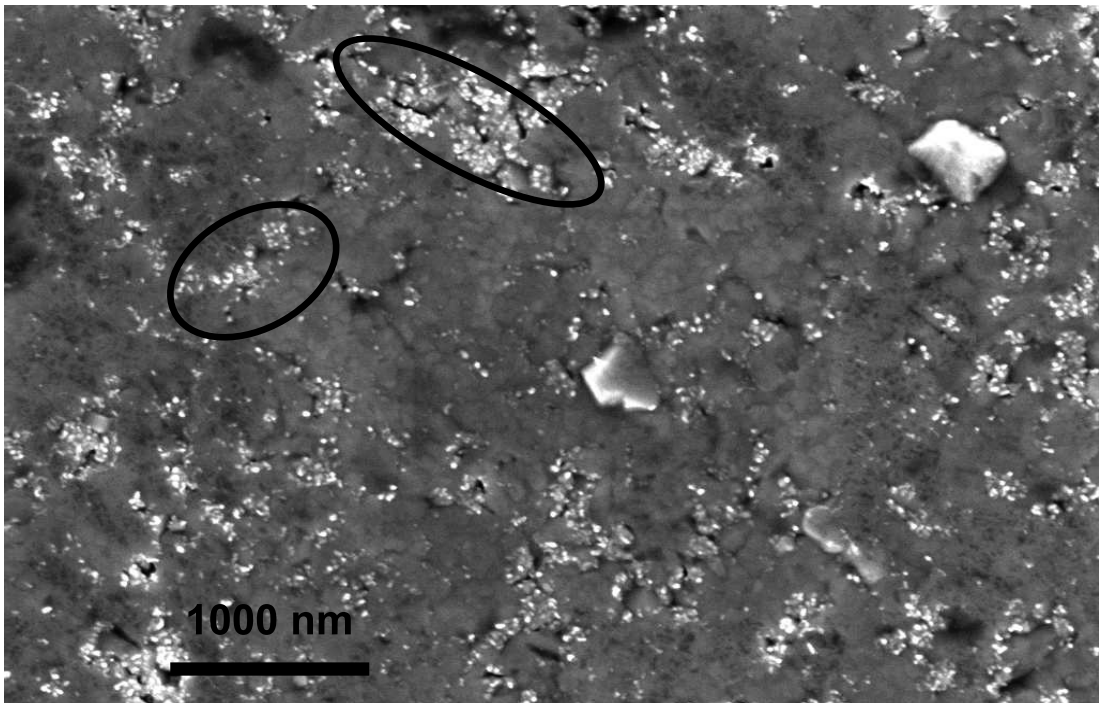


Abbildung 4.49: *Oberfläche der Schicht H753 (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni) , die bei 620 °C getempert und schnell abgkühlt wurde. Mit Ellipsen sind Stellen markiert, die erhöhte Nickelfluoreszenz zeigen (weiße Punkte).*

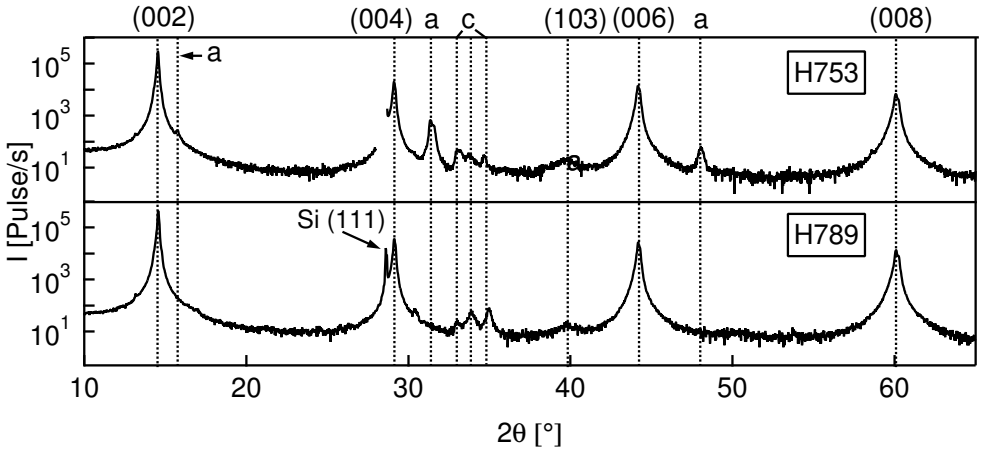
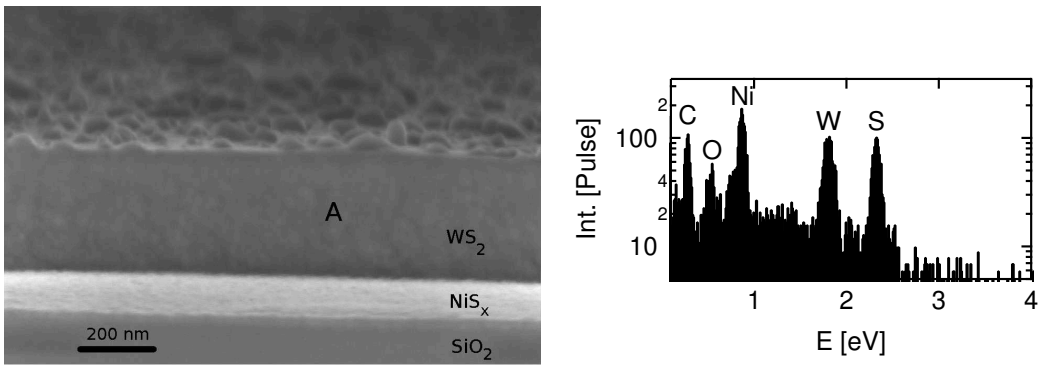


Abbildung 4.50: *Röntgenspektren (a) einer WS_2-Schicht, die bei 600 °C kristallisiert wurde und schnell abgekühlt und (b) der gleichen Schicht nach erneuter Temperung unter gleichen Bedingungen mit langsamer Abkühlung. Die mit a bezeichneten Reflexe können $Ni_{22.52}S_{19.44}$ (JCPDS 71-0540) zugeordnet werden. Der linke Reflex bei c gehört zu WS_2(100); der mitllere ist eine Überlagerung von WS_2(101) mit NiS (002); der rechte stammt von NiS (101).*

te. Zusätzlich erscheint aber ein Netzwerk bestehend aus in der Aufnahme weiß erscheinenden Punkten (mit Ellipsen beispielhaft markiert). An diesen Stellen zeigt sich bei der EDX-Analyse Nickelfluoreszenz. Außerhalb dieser Bereiche ist die Nickelfluoreszenz bedeutend kleiner. In welcher Form das Nickel gebunden ist, zeigt das Röntgenspektrum dieser Schicht im oberen Graphen der Abbildung 4.50. Die Schicht ist sehr stark in der (001)-Textur kristallisiert. Ganz schwach heben sich die Signale von (100/101) und (103) vom Untergrund ab. Zusätzlich sind drei Beugungssignale vorhanden (mit a gekennzeichnet), die nach erneuter Temperung bei der gleichen Temperatur und mit langsamer Abkühlung nicht mehr erscheinen (unterer Graph). Diese Beugungsreflexe können den (002l)-Ordnungen (l=1,2,3) der Phase $Ni_{22.52}S_{19.44}$ (JCPDS 71-0540) zugeordnet werden. Die Reflexe des hexagonalen NiS sind nach der zweiten Temperung mit langsamer Abkühlung stärker. Die anderen Beugungssignale ändern sich nicht bei erneuter Temperung. Auch die schwachen (100/101)-Signale bleiben erhalten.



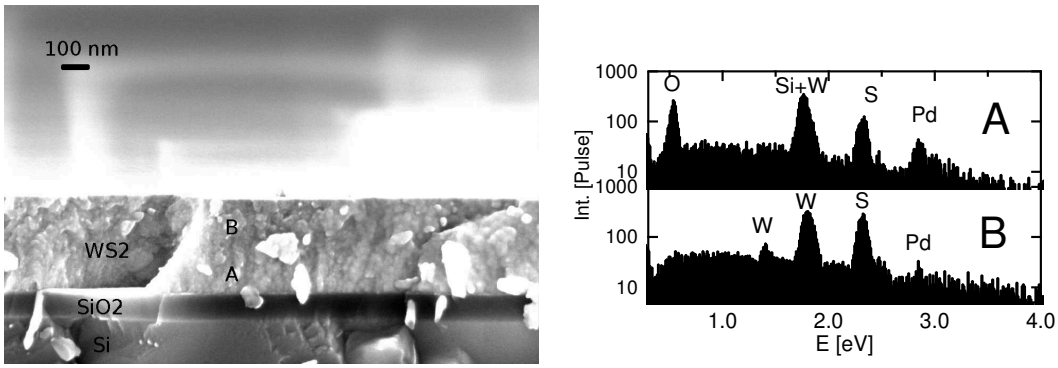
(a) (b)

Abbildung 4.51: *a: REM-Aufnahme der Schicht H974, bei der die Temperung nach Verschwinden der Ni(111)-Beugung abgebrochen wurde. b: Elementanalyse mittels EDX in der WS_2-Schicht an der in (a) bezeichneten Stelle A.*

4.6.5 Heizen bis zur Sulfidation von Nickel (T≈300 °C)

Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.51 zeigt die Bruchkante einer WS_2-Schicht (600 nm WS_{3+x} auf 50 nm Ni), die nur so lange getempert wurde, bis das Ni(111)-Beugungssignal im EDXRD verschwunden ist und noch keine anderen Beugungssignale erschienen sind. Die unterste Schicht ist eine amorphe Nickelsulfidschicht mit einer Schichtdicke von 90 nm. Die ursprüngliche Nickeldicke war

50 nm. In der WS_2-Schicht sind ganz schwach Strukturen zu erkennen, die durch etwa 30 nm große Flächen gebildet werden. Die WS_2-Schicht zeigt in der Elementanalyse mittels EDX einen hohen Nickelanteil von 30%. Die quantitative Auswertung der Elementverteilung ist nicht möglich, da der durch den Elektronenbeschuss angeregte Bereich (Anregungsbirne) beide Teilschichten umfasst. Tendenziell ergibt sich aber eine homogene Verteilung des Nickelsignals über beide Schichten hinweg mit einem leicht erhöhten Nickelsignal an der Oberfläche der WS_2-Schicht, weshalb die bis zu 50 nm großen Strukturen an der Oberfläche Nickelsulfid zugeschrieben werden. Die Nickelschicht ist zu diesem Zeitpunkt offensichtlich komplett sulfidiert und Nickelionen sind bis an die Oberfläche der Wolframsulfidschicht diffundiert.
Die Schicht in der REM-Aufnahme 4.52 wurde auf die gleiche Weise mit einer Palladiumschicht anstatt einer Nickelschicht hergestellt. Die Oberfläche ist sehr glatt und lässt somit nahezu keine Strukturen erkennen. Die Strukuren in der WS_2-Schicht sind zu denen in Abbildung 4.51 ähnlich, nur dass sie sich hier kontrastreicher abzeichnen. Allerdings ist die Bruchfläche morphologisch homogen und es ist keine Palladiumsulfidschicht zu erkennen. Offensichtlich sind Wolfram und Schwefel in die Palladiumschicht eindiffundiert und die komplette Schicht besteht aus Wolframsulfid mit variierendem Palladiumgehalt, der von der Substratoberfläche zur Schichtoberfläche hin abnimmt. Dies zeigt die Elementanalyse in Abbildung 4.52(b) in den exemplarischen Punkten A und B. Im Punkt B ist das Pd-Signal stärker. Desweiteren überlagert dort die Si-Linie mit W und es zeigt sich auch ein Sauerstoffsignal von der SiO_2-Schicht. Die Abbildung 4.53 zeigt das zu der Probe gehörende EDXRD-



(a) (b)

Abbildung 4.52: *a: REM-Aufnahme der Schicht H877, bei der die Temperung nach Verschwinden der Pd(111)-Beugung abgebrochen wurde. b: Elementanalyse mittels EDX in der WS_2-Schicht an den in (a) bezeichneten Stellen A und B zeigt eine Abnahme der Pd-Konzentration zur Oberfläche hin.*

Experiment, in dem man sieht, wie die Nickelbeugung in dem selben Augenblick verschwindet, in welchem das Reflexionssignal die Abwärtsstufe erfährt. Der Grund ist das Verdampfen des überschüssigen Schwefels aus dem WS_{3+x}. Im selben Moment sulfidiert auch die Nickelschicht. Anschließend bei konstant gehaltener Temperatur platzt die Schicht stellenweise ab, was den Einbruch der Reflexion nach 80 Sekunden verursacht.

Mittels Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie wurde die Stöchiometrie in

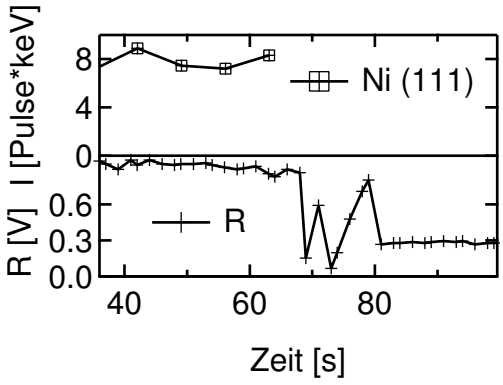


Abbildung 4.53: *Ni(111)-Beugungssignal und die Laserreflexion der Probe H974. Die Temperatur wird nach dem Verschwinden der Ni(111)-Beugung konstant gehalten.*

Wolframsulfid-Schichten bestimmt. In der Abbildung 4.54 ist das S/W-Verhältnis aufgetragen gegen die Temperatur, bei welcher die Schicht (ohne Nickel) in H_2S (p=10 Pa) getempert wurde. Es gibt einen Übergang von schwefelreichem WS_{3+x} zu leicht schwefelreichem WS_2 (S/W $\approx$ 2.1). Die Übergangstemperatur korrespondiert mit der Temperatur, bei welcher das Laserreflexionssignal ab- bzw zunimmt (siehe Abbildung 4.39) und die Nickelschicht unter der WS_{3+x}-Schicht sulfidiert.

Die Schicht H961 wurde bei einer Temperatur von unter 600 °C getempert. Die

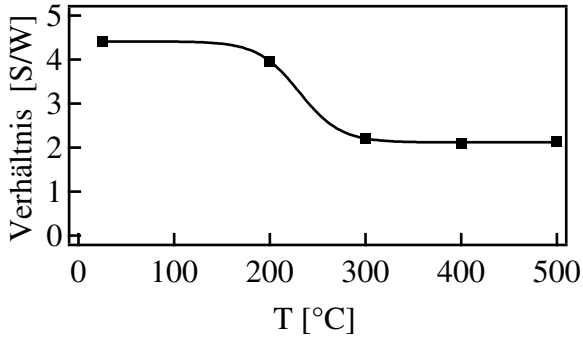


Abbildung 4.54: *Über Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie bestimmte Stöchiometrie von bei verschiedenen Temperaturen geheizten Wolframsulfidschichten.*

Metallschicht war wieder Palladium. Derartig behandelte Schichten weisen eine

hohe Leitfähigkeit und bei temperaturabhängigen Hall-Messungen ein metallisches Verhalten auf (siehe Kapitel 6.2). WS_2-Kristallite heben sich in der Abbildung 4.55 vom Kontrast her schon deutlicher voneinander ab, sind aber augenscheinlich maximal 50 bis 100 nm groß. Eine Palladium- bzw. Palladiumsulfidschicht ist nicht zu erkennen. Auch zeigt die Schicht im Gegensatz zur Schicht in Abbildung 4.52 selber keine Pd-Fluoreszenzsignale bei der Elementanalyse mittels EDX. Auf der Oberfläche verteilt befinden sich Palladiumsulfidkristallite mit einer mittleren Größe von 100 nm. Es gibt aber auch vereinzelte mit einer Ausdehnung von bis zu 1 µm.

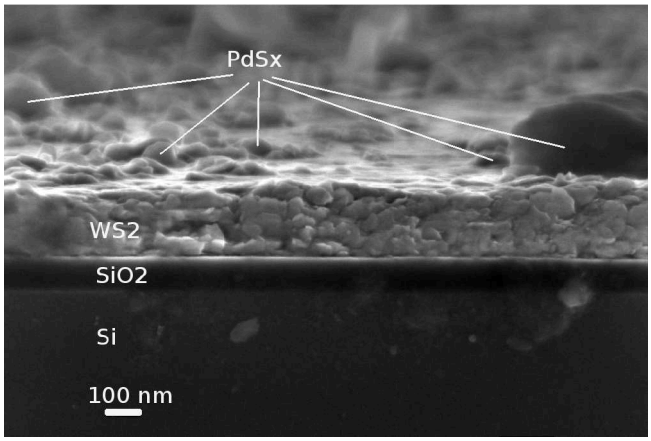


Abbildung 4.55: *REM-Aufnahme einer Bruchkante der Schicht H961, die bei 600 °C mit PdS_x-Unterstützung getempert wurde.*

4.7 Promotor Eisen- und Germaniumsulfid

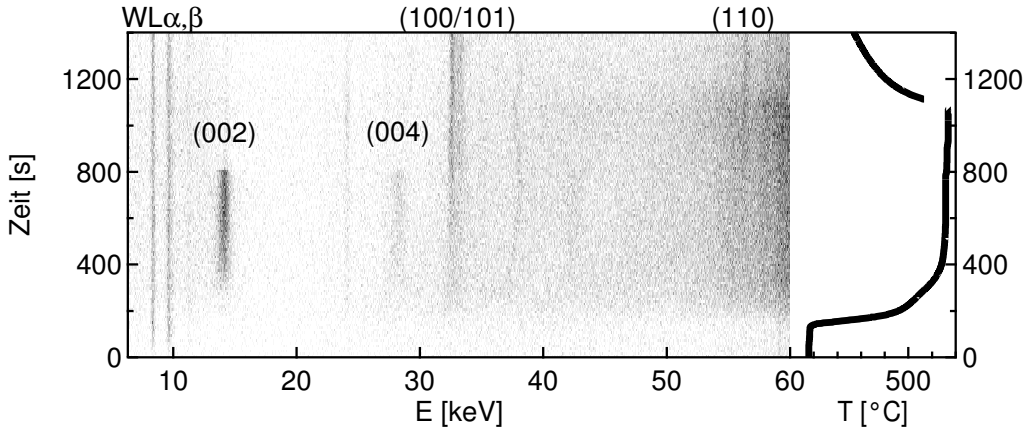


Abbildung 4.56: *Spektrenreihe einer energiedispersiven Röntgenbeugungsanlalyse der Kristallisation einer WS_{3+x}-Schicht mit Eisenunterstützung (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Fe).*

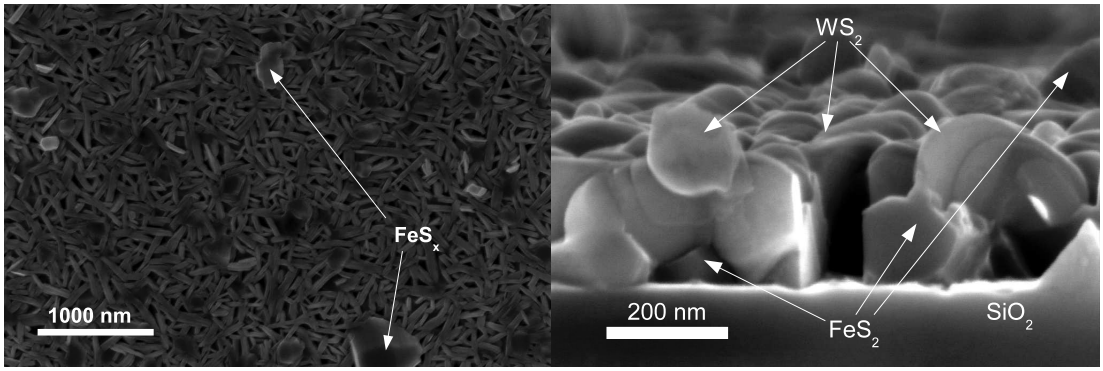


Abbildung 4.57: *REM-Aufnahmen einer mit Eisenunterstützung kristallisierten WS_2-Schicht (H825) (a) Draufsicht, (b) Bruchkante. Die Schicht besteht aus aufrecht stehenden WS_2-Kristalliten. FeS_x-Kristallite (Größe 100 bis 200 nm) finden sich auf dem Substrat unterhalb von WS_2-Kristalliten oder als große Kristallite ($\approx$ µm) auf der Schicht.*

Die Abbildung 4.56 zeigt die EDXRD-Analyse der Kritallisation einer WS_{3+x}-Schicht mit Unterstützung durch Eisen. Es wurden vorher 300 nm WS_{3+x}auf 20 nm Fe auf oxidiertes Silizium abgeschieden. Bei der Temperung in H_2S wachsen die WS_2-Beugungssignale (002) und (004) sowie (100/101) und (110). Die (002)- und (004)-Beugungen verschwinden bei einer Temperatur von etwa 650 °C plötzlich, während die anderen Signale stetig weitersteigen. In der REM-Aufnahme in der Abbildung 4.57 sieht man deutlich die aufrechtstehenden WS_2-Kristallite in dieser WS_2-Schicht. Offensichtlich bildet sich während der Kristallisation eine dünne WS_2-Schicht in der (001)-Textur an der Oberfläche. Diese platzt auf Grund von Schichtspannungen und schlechter Haftung zum unteren Schichtteil ab.
Auch bei der Verwendung von Germanium als Metallschicht (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ge) kristallisiert die Schicht nicht (001)-texturiert (nicht dargestellt).

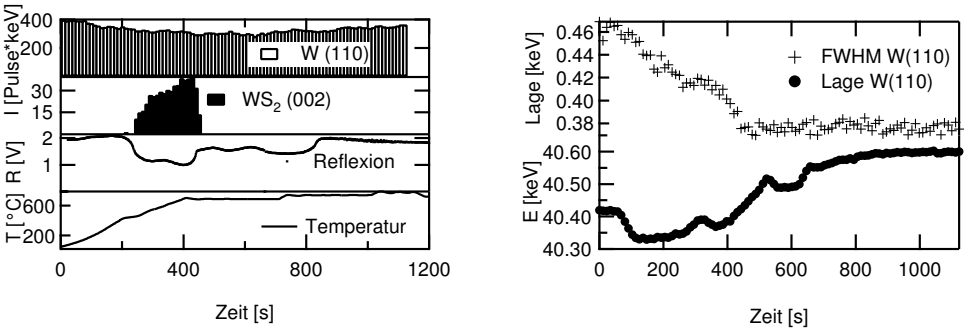
5 Sulfidation von Wolframschichten

Im Folgenden werden Sulfidationen von Wolframschichten untersucht. Die Sulfidation geschieht standardmäßig bei einer zehnminütigen Heizung auf 700 °C in einer H_2S-Atmosphäre mit dem Druck p=10 Pa. Bei Anwesenheit einer Metallschicht (Metall = Ni, Pd oder Co) sulfidiert eine Wolframschicht und kristallisiert in starker (001)-Textur. Die Kristallisation wird mittels in-situ energiedispersiver Röntgenbeugung (EDXRD) verfolgt und die Schichten werden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und der im Kapitel 6.2 beschriebenen Ergebnisse der elektrischen Messungen charakterisiert. Einfluss nehmen dabei das Mengenverhältnis Metall zu Wolfram und die Schichtreihenfolge vor der Temperung.

5.1 In-situ-Beobachtung der Sulfidation

Eine HF- oder DC-gesputterte Wolframschicht sulfidiert bei zehnminütiger Temperung in H_2S-Atmosphäre nur oberflächlich (Abbildung 5.1). Während der EDXRD-Messungen beobachtet man zwar eine schwache WS_2-Bildung, die sich im WS_2-(002)-Beugungssignal zeigt. Zur gleichen Zeit fällt auch die Intensität der Laserreflexion auf 50 % des Ausgangswertes ab. Das WS_2-Beugungssignal verschwindet allerdings schlagartig wieder. In diesem Moment steigt die die Intensität des reflektierten Laserlichts wieder auf den Ausgangswert. Oberflächlich gebildetes WS_2 blättert also ab. Die Intensität der W-(110)-Beugungslinie verändert sich während des Heizens kaum. Die Halbwertsbreite dieses W-(110)-Reflexes nimmt ab, welches einen Abbau von Gitterfehlstellen in der mittels Magnetronsputterns abgeschiedenen Schicht anzeigt. Die energetische Position der W-(110)-Beugungslinie verschiebt sich während der Temperung, was durch einen Abbau der Schichtspannung hervorgerufen wird.

Befindet sich unter oder auf der Wolframschicht eine aufgedampfte Metallschicht, kommt es unter den gleichen Heizbedingungen zur Sulfidierung der Wolframschicht.



(a) (b)

Abbildung 5.1: *a: Zeitaufgelöste EDXRD-Analyse der Temperung einer Wolframschicht ohne Promoter (H712) in H_2S. (a) Verlauf der Intensitäten von W (110) und WS_2 (002) sowie der Laserreflexion R und der Substrattemperatur T. (b) Verlauf der Halbwertsbreite FWHM und der energetischen Lage des W-(110)-Signals während der Temperung.*

In den Untersuchungen für diese Arbeit sulfidierten 250 nm dicke Wolframschichten mit der Verwendung von 30 nm Nickel, Palladium oder Kobalt vollständig. Mit Germanium und Eisen wurde nur eine oberflächliche Sulfidation bewirkt. Die folgenden Experimente untersuchen die Sulfidationen mit Nickel- und Palladiumunterstützung.

5.1.1 Promotor Nickelsulfid

Die Abbildung 5.2 zeigt ein EDXRD-Experiment, welches während der Sulfidation einer Wolframschicht mit einer Dicke von 100 nm auf einer Nickelschicht mit einer Dicke von 30 nm (Versuch H817) unternommen wurde. Dieses Schichtsystem wird während des Experiments in einer H_2S-Atmosphäre mit einem Druck von 10 Pa bis auf 660 °C geheizt. Die Anfangsspektren zeigen die W-Lα,β-Fluoreszenzlinien sowie kaum sichtbar die Ni-Kα-Fluoreszenzlinie. Deutlich ist das W(110)-Beugungssignal zu erkennen. Im selbem Spektrum, d.h. zum selben Zeitpunkt, in welchem sich das erste WS_2-Beugungsmaximum bei T=530$\pm$50 °C zeigt, steigt das Ni-Kα-Signal. Das Ni-(111)-Beugungssignal zeigt, bevor es mit steigenden WS_2-(002l)-Intensitäten verschwindet, einen Anstieg in der Intensität und eine starke Verschiebung hin zu niedrigeren Energien, d.h. zu größeren Netzebenenabständen. Diese Verschiebung ist so stark, dass sie nicht ausschließlich durch die thermische Ausdehnung während des Heizens verursacht werden kann. Nach dem Ni-W-Phasendiagramm löst Nickel bis zu 15 at% Wolfram [92]. Dies führt zu einer Erhöhung der Gitterkonstante um 2.5 % [93], was die starke Verschiebung des Ni-(111)-Signals erklärt. Es ist bemerkenswert, dass

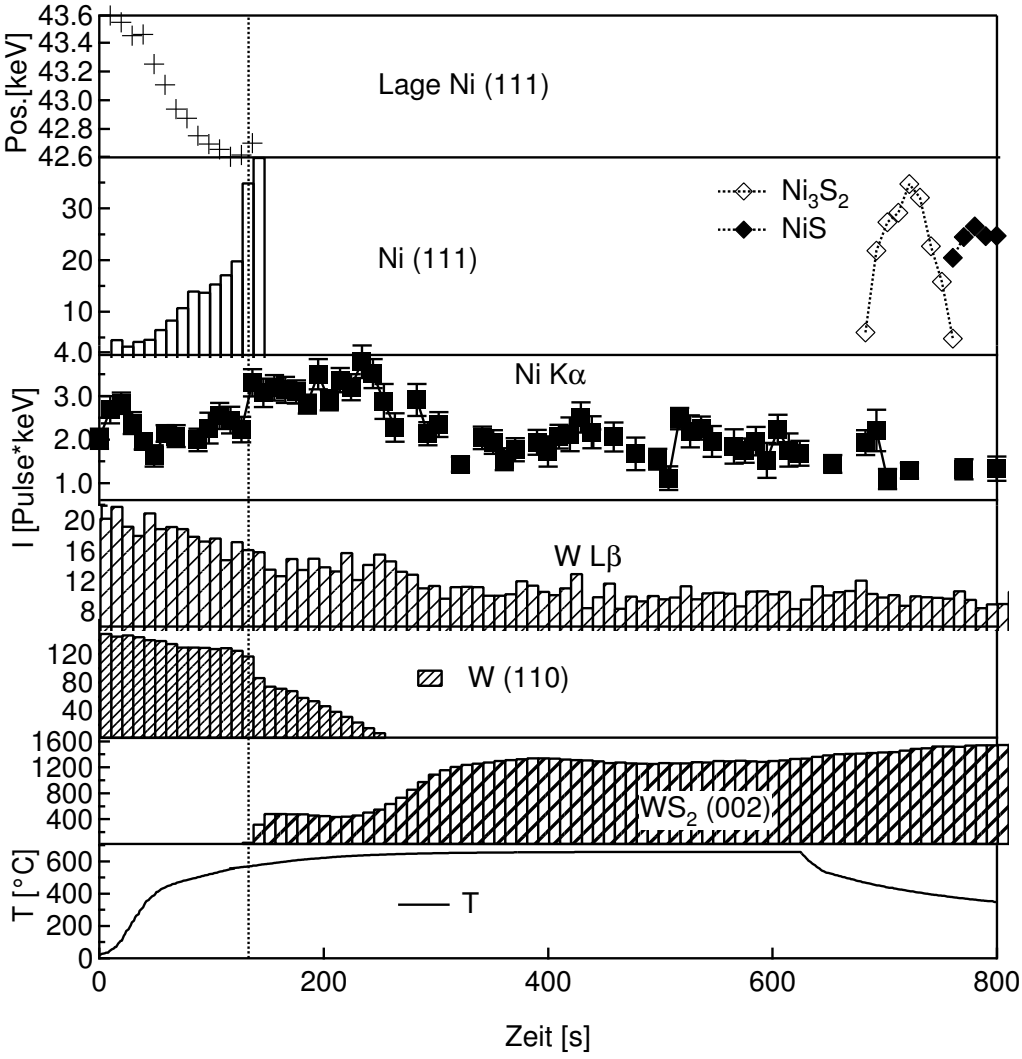


Abbildung 5.2: *Zeitaufgelöstes EDXRD der Sulfidation der Probe H817 (100 nm W auf 30 nm Ni auf oxidiertem Silizium). Aufgetragen sind die energetische Lage und die integrale Intensität des Ni (111)-Signals; die integralen Intensitäten der Ni_3S_2- und der NiS-Beugung, der Ni-Kα- und W-Lβ-Fluoreszenz, der W(110)-Beugung und der WS_2-(002)-Beugung und die Substrattemperatur T.*

dieser Verschub des Ni-(111)-Signals bei der nickelsulid-unterstützen Kristallisation der amorphen WS_{3+x}-Schichten nicht beobachtet wird. Die zweite, noch stärkere als die erste Stufe im WS_2-Wachstum tritt auf, nachdem die W-Beugung verschwunden ist, die Wolframschicht demzufolge komplett sulfidiert ist. Dies geschieht bei 630±50 °C. Andere WS_2-Orientierungen als (001) tauchen in den Spektren zu keinem Zeitpunkt auf. In der Abkühlphase erscheint die Phase Ni_3S_2[1] ((111)-Signal) zwischen 450 °C und 380 °C auf. Unterhalb von 380 °C liegt das NiS[2] ((002)-Signal) vor. Es ist hier, wie bei der Kristallisation von WS_{3+x}-Schichten, beachtenswert, dass die Nickelsulfid-Phasen nicht während des Aufheizens erscheinen.
Die stärkste Wachstumsstufe von WS_2 tritt auf, wenn die Wolframschicht schon komplett sulfidiert ist. Dies stimmt mit Aussagen von Sadale [94] und Regula [26] bei der Herstellung stark texturierter WS_2-Schichten mittels Sulfidation von WO_3, überein. Hier war für die Kristallisation die Bildung von amorphem Wolframsulfid als Zwischenschritt beobachtet worden.
Deutlich ist solch ein mehrstufiger Prozess auch im Versuch H841 in der Darstellung einer Reihe von EDXRD-Spektren in Abbildung 5.3 zu erkennen. Im Unterschied zur vorangegangenen Probe wurde hier 30 nm Nickel auf 100 nm W gedampft und anschließend in H_2S getempert. Interessanterweise sieht man bei allen Proben, bei welchen 30 oder 50 nm auf die Wolframschicht gedampft wurde, im Gegensatz zu der gleichen Menge auf oxidiertem Silizium abgeschiedenen Nickels, kein Nickelbeugungssignal. Somit kann bei diesen Schichtanordnungen keine Aussage über den Zeitpunkt der Sulfidierung des Nickels und über eine eventuelle Lösung von Wolfram in Nickel gemacht werden. Bei der Temperung kommt es anfangs (T>530 °C) zu einem schwachen WS_2-Wachstum mit den Kristallorientierungen (001), (100), (101) und (110). Auch hier zeigen sich keine Nickelsulfid-Beugungssignale während des Hochheizens. Nachdem das Wolframbeugungsignal verschwunden ist, steigen plötzlich die zur (001)-Orientierung gehörenden Signale bei T =650 °C stark an. Die anderen Orientierungen verschwinden im selben Moment aus den Röntgenspektren. Die (100)- und (110)-orientierten Kristalle kristallisieren offensichtlich erneut und es kommt zu einem Texturumschlag nach (001). Während des Abkühlens erscheinen zwischen T = 450 °C und T = 330 °C Ni_3S_2 und bei T < 300 °C NiS. Zusätzlich zeigt sich die Phase $Ni_{3-x}S_2$[3] zwischen 330 und 300 °C.

[1] kubisch, $F\overline{4}3m$ (216)
[2] hexagonal, $P6_3/mmc$ (194)
[3] hexagonal, JCPDS: 14-0358

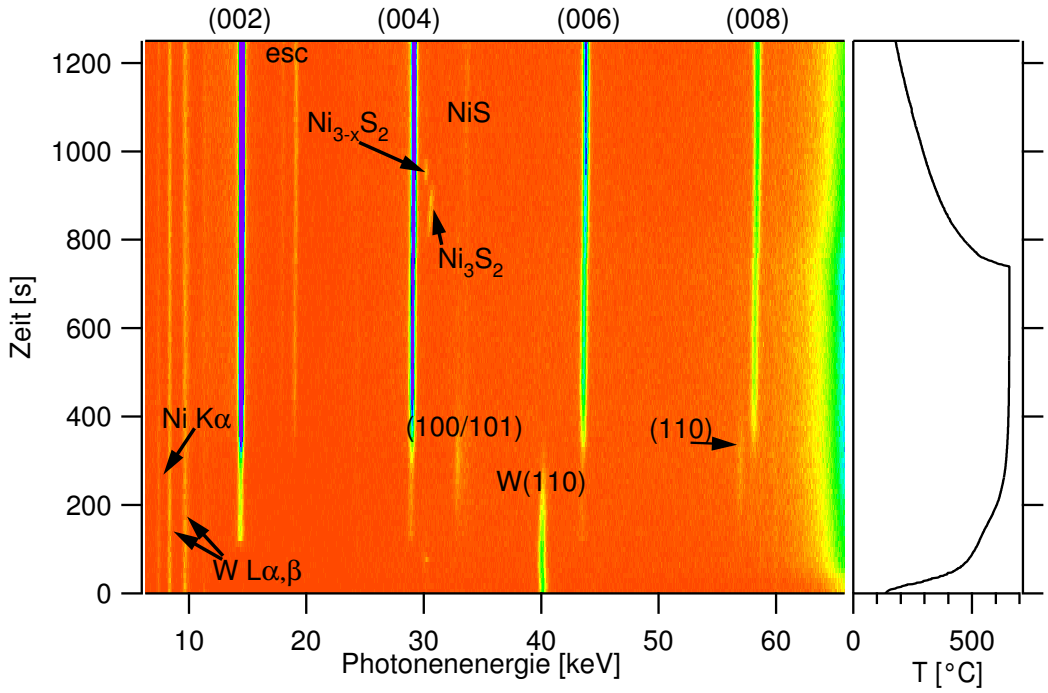


Abbildung 5.3: *EDXRD-Spektrenreihe der Sulfidation einer Wolframschicht (100 nm) mit aufgedampfter Nickelschicht (30 nm)(H841). Farbkodierte Übersichtsdarstellung (blau - maximale Intensität, rot - minimale Intensität).*

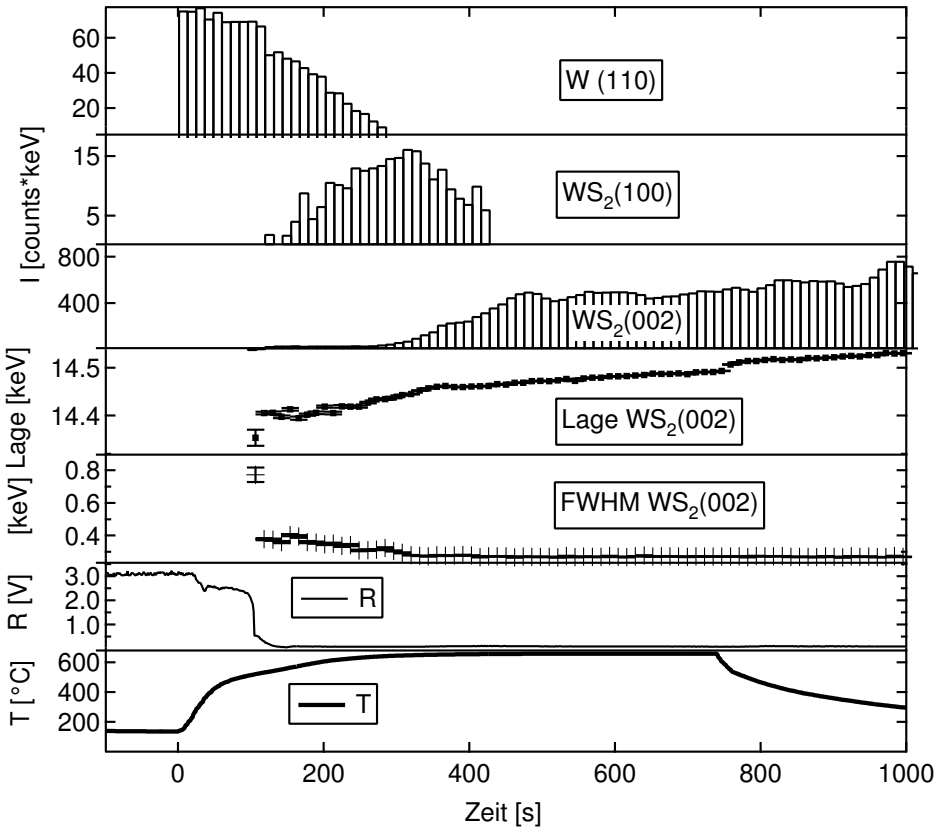


Abbildung 5.4: *Intensitätsverlauf der WS_2(002)-, WS_2(100)- und W(110)-Beugungsmaxima, die energetische Lage und Halbwertsbreite von WS_2(002) sowie Laserreflexion R und Temperatur T im EDXRD-Experiment H841 (H841, Ni 30 nm auf W 100 nm)(siehe Abbildung 5.3).*

Übergang zu dickeren Wolframschichten

250 nm Wolfram

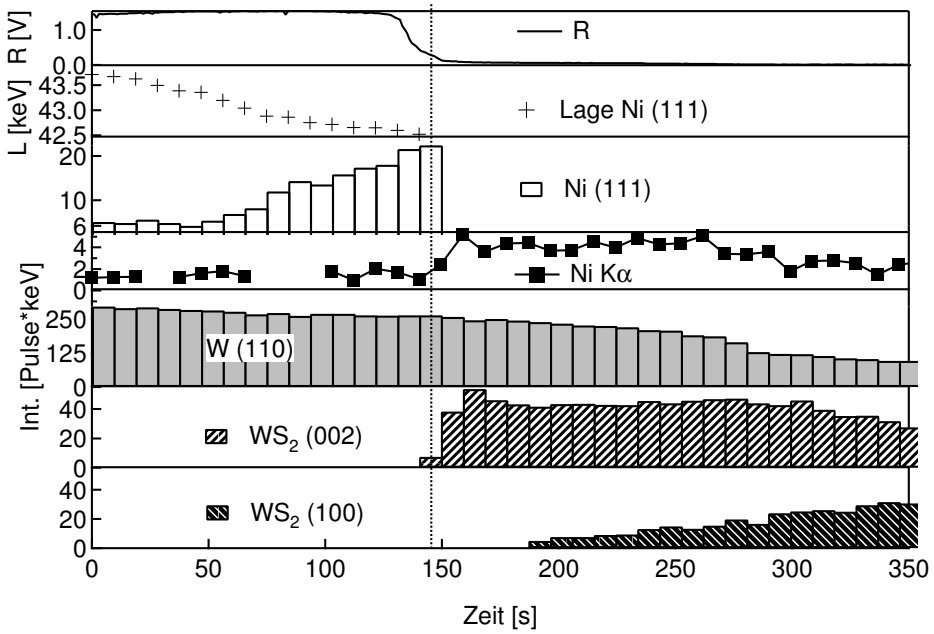


Abbildung 5.5: *EDXRD-Analyse der Temperung von 250 nm W auf 30 nm Ni (H816). Aufgetragen sind das Laserreflexionssignal R, die energetische Lage und die integrale Intensität der Ni-(111)-Beugung sowie die integralen Intensitäten der Ni-Kα-Fluoreszenz, der W-(110)-, der WS_2-(002)- und der WS_2-(100)-Beugung.*

Befindet sich eine Nickelschicht unter einer Wolframschicht mit einer Dicke von 250 nm (Versuch H816), verschwindet das W-Beugungssignal bei einer Nickeldicke von 30 nm nicht komplett, d.h. die Wolframschicht sulfidiert nicht vollständig (Abbildung 5.5). Die Verschiebung des Ni(111)-Beugungsmaximums hin zu kleineren Energien, entsprechend größeren Netzebenenabständen, ist hier genauso zu beobachten wie die Erhöhung der Ni-Fluoreszenz-Intensität, bevor die Ni-Beugung verschwindet. Dies geschieht bei 580$\pm$50 °C. Die Erhöhung der Fluoreszenzintensität ist hier deutlicher zu sehen als im Versuch H817 (100 nm W auf 30 nm Ni), weil die ursprünglich auf der Nickelschicht liegende Wolframschicht dicker ist und somit die Absorption im Energiebereich der Ni Kα-Linie höher. Nickel diffundiert also durch die 250 nm dicke Wolfram-Schicht und sulfidiert, wenn es die Oberfläche erreicht hat. Mit Verschwinden des Nickel-Beugungssignals erscheinen wie bei der Sulfidation der 100 nm dicken W-Schicht die ersten WS_2-Beugungssignale und sinkt das Laserreflexionssignal auf

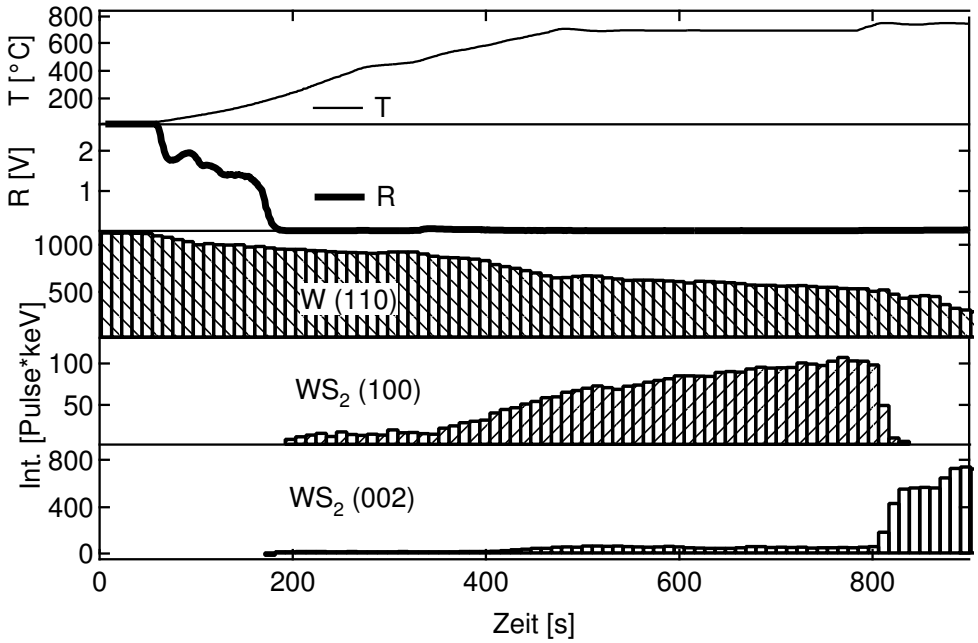


Abbildung 5.6: *In-situ EDXRD der Temperung von H708 (*30 *nm Ni auf* 1000 *nm W). Aufgetragen sind die Temperatur T, die Laserreflexion und die Intensitäten der Beugungssignale von W (110), WS_2(100) und WS_2(002).*

Null. Das Wachstum stoppt dagegen kurz nach Beginn und es kommt zu einem Anstieg der Signale, die zur (100)-, (101)- und (110)-Orientierung gehören. Die Intensität der WS_2(001)-Signale ist um mehr als eine Größenordnung geringer als im Versuch H817. In der Abbildung 5.5 ist von den Beugungssignalen nur die Intensität des WS_2-(002)-Reflexes und des (100)-Reflexes, das zeitgleich mit (101) und (110) ansteigt, dargestellt. Nickelsulfid-Beugungssignale erscheinen hier auch in der Abkühlphase nicht.

1000 nm Wolfram

Deutlich zeigt sich eine plötzliche Orientierungsänderung bei der Sulfidation einer 1000 nm dicken Wolframschicht beim Versuch in Abbildung 5.6. Hier werden 1000 nm W mit aufgedampften 30 nm Ni unter den gleichen Bedingungen getempert. Die Beugungsintensitäten der verschiedenen Orientierungen steigen anfangs gleichzeitig. Allerdings sind die (100)- und (110)-Orientierung stärker ausgeprägt. Bei einer Temperatur von 690 °C steigen die Intnensitäten der (002l)-Beugungssignale stark während gleichzeitig die Signale der anderen Orientierungen verschwinden. Die

W(110)-Beugungsintensität sinkt während des gesamten Heizprozesses ohne ausgeprägte Stufen kontinuierlich, verschwindet aber nicht vollständig. Die Wolframschicht sulfidiert demzufolge kontinuierlich. Bei einer Temperatur von 690 °C kommt es zu einem schlagartigen Texturumschlag und einer Kristallisation mit einer ausgeprägten (001)-Orientierung setzt ein. Gegen Ende der Temperung platzt die Schicht ab. Dennoch war es möglich, REM-Aufnahmen an restlichen Flittern, insbesondere von der Unterseite und an Bruchkanten des Films zu machen. Die Abbildung 5.9 zeigt die Aufnahme einer solchen Schichtkante. Hier sieht man große WS_2-Kristallite auf einer Wolframschicht. Die WS_2-Schicht ist 1 µm dick. Sie besteht aus parallelen WS_2-Plättchen, die lateral Ausdehnungen von mehreren Mikrometern erreichen. Der nichtsulfidierte Rest der Wolframschicht hat eine Dicke von 400 nm. Bemerkenswert ist, dass sich die kristalline Struktur der Wolframschicht nicht in der Struktur der WS_2-Schicht widerspiegelt.

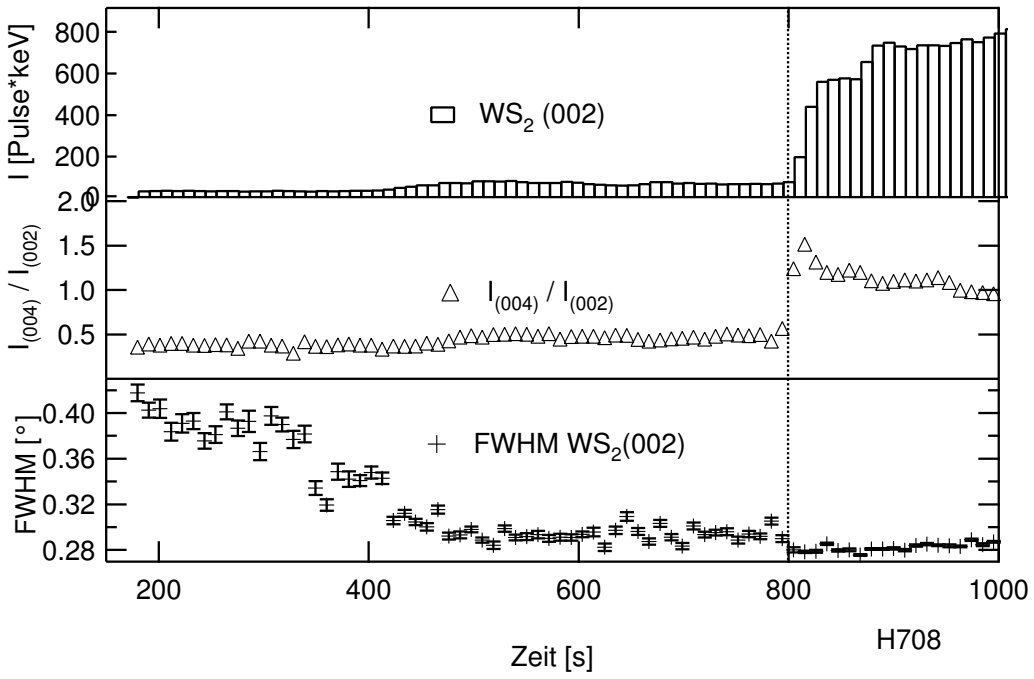


Abbildung 5.7: *Der Verlauf des Intensitätsverhältnisses von (004) und (002) (Schicht H708 - 30 nm Ni auf 1000 nm W). Mit wachsendem WS_2 steigt auch $I_{(004)}/I_{(002)}$ an, was von verstärker Absorption des (002)-Signals herrührt und eine schrittweise erfolgende Sulfidation der Wolframschicht von der Oberfläche ausgehend anzeigt.*

Verlauf des Intensitätsverhältnisses $I_{(004)}/I_{(002)}$

In der Abbildung 5.7 ist unter anderem das Verhältnis der Intensitäten des WS_2-(002)- und des WS_2-(004)-Signals des Experiments H708 aufgetragen. Deutlich steigt das (004)-Signals im Verhältnis zum (002)-Signal mit zunehmender (002)-Intensität. Besonders bemerkbar macht sich dies bei sprungartigen Anstiegen von (002), bei denen das $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verhältnis ebenfalls sprunghaft ansteigt, die (004)-Intensität also stärker wächst als die (002)-Intensität. Im Energiebereich des (002)-Signals erfährt der Röntgenstrahl eine höhere Absorption im WS_2 als Energiebereich des (004)-Signals (Abbildung 3.5). Sulfidiert die WS_2-Schicht von der Oberfläche her, so wird durch die dicker werdende Schicht ein steigender Anteil des (002)-Signals absorbiert und $I_{(004)}/I_{(002)}$ steigt. Bei der nickelunterstützten Sulfidation sulfidiert eine Wolframschicht also von der Oberfläche her, wenn die Nickelschicht sich vor der Sulfidierung auf der Wolframschicht befand.
Desweiteren sinkt die Intensität des reflektierten Laserlichts auf Null noch bevor die ersten WS_2-Signale beobachtet werden können. Dies geschieht bei der Temperung einer Wolframschicht ohne Nickel nicht. Offensichtlich erhöht sich durch zusammenlaufendes Nickel die Oberflächenrauigkeit. Insbesondere durch an die Oberfläche diffundierendes Nickel, das dort in der H_2S-Atmosphäre sulfidiert, sinkt das Reflexionsvermögen. Die Abbildung 5.8 zeigt das Verhältnis $I_{(004)}/I_{(002)}$ der Sulfidierung von 100 nm W auf 30 nm Ni (a) und 100 nm W unter 30 nm Ni (b). Der letztendlich erreichte Wert ist für beide Fälle ähnlich. Für Fall (a) ist das Maximum am Anfang der Kristallisation bei 0.55, nimmt bis auf 0.45 ab und bleibt dann konstant. Im Fall (b) steigt $I_{(004)}/I_{(002)}$ bis ein konstant bleibender Wert von 0.4 erreicht ist. Für beide Fälle stellt sich der konstante Wert erreicht ein, wenn das Wachstum der (002)-Beugungsintensität abgeschlossen ist. Der Abfall des $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verhältnisses beim WS_2-Wachstum, wenn sich die Nickelschicht auf der Wolframschicht befindet, lässt vermuten, dass die Kristallisation der WS_2-Schicht von der Substratoberfläche ausgehend zur Oberfläche hin erfolgt.

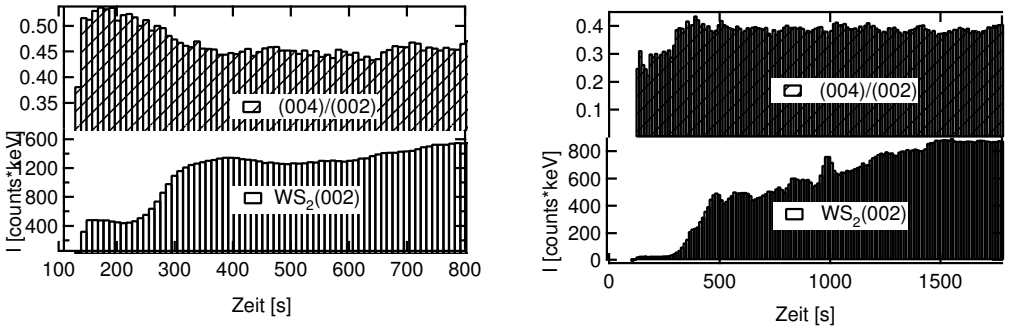


Abbildung 5.8: *Verhältnis (004)/(002) und Intensität des (002)-Signals während Sulfidierungsexperimenten. Ausgangsschichten waren a: H817 (Ni 30 nm / W 100 nm) und b: H841 (W 100 nm / Ni 30 nm)*

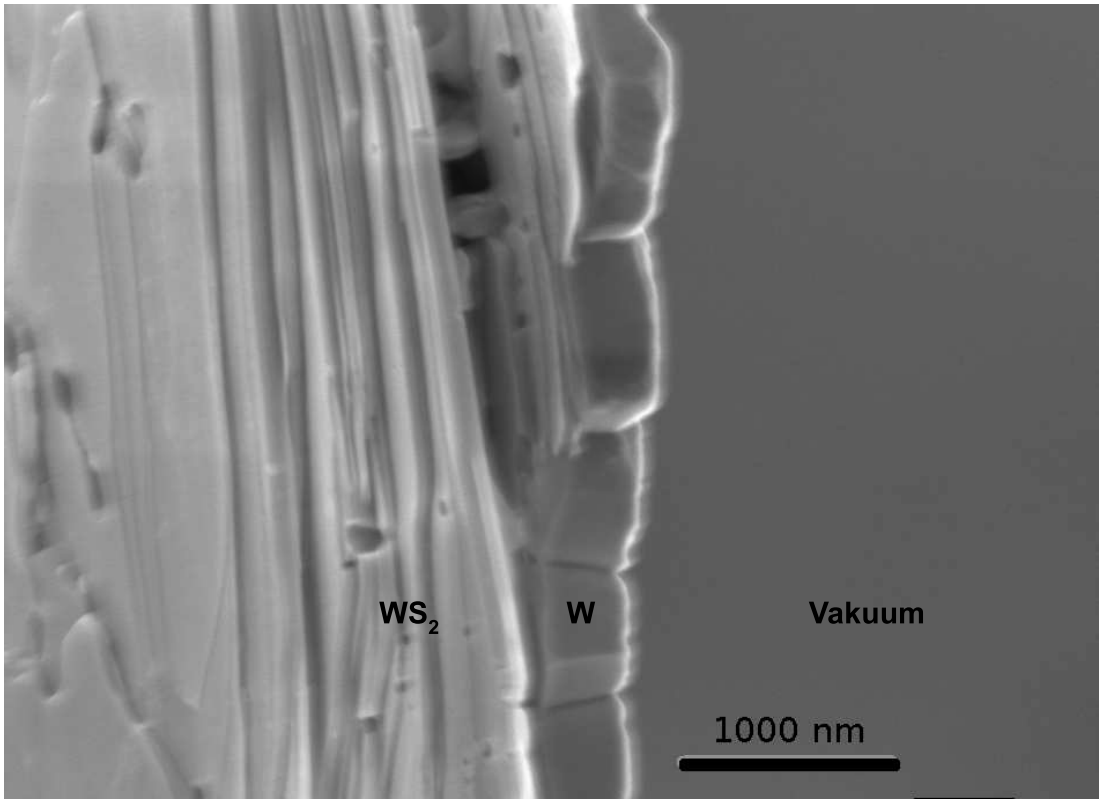


Abbildung 5.9: *REM-Aufnahme von sulfidierter W-Schicht (H708, 30 nm Ni auf 1 µm W).*

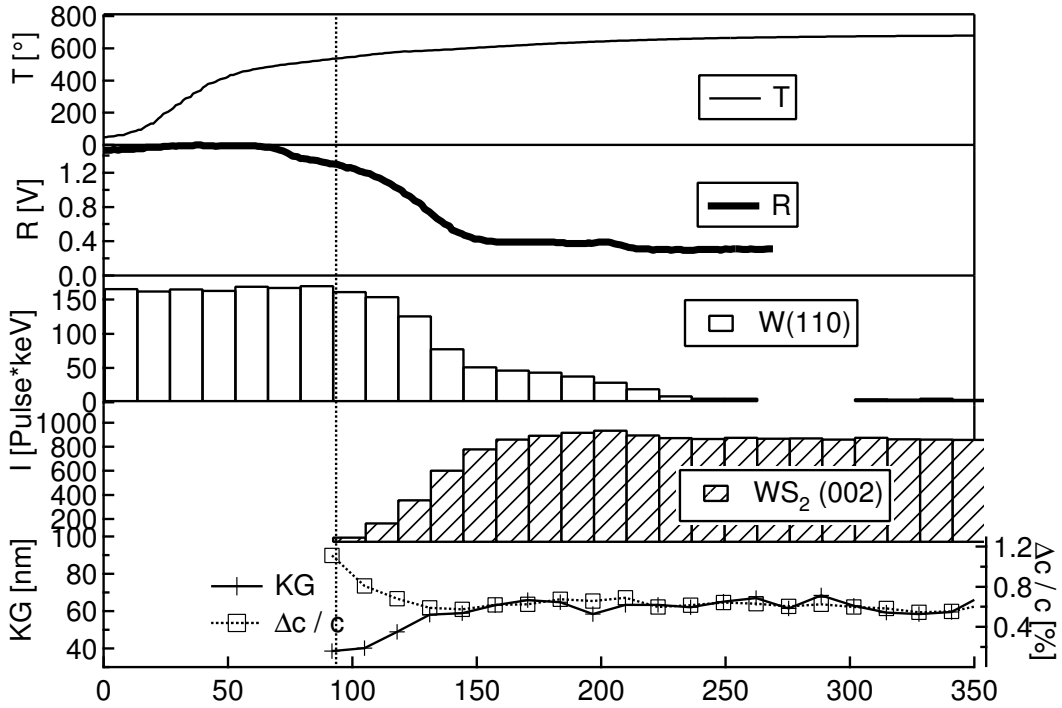


Abbildung 5.10: *EDXRD der Temperung in H_2S-Atmosphäre einer 100-nm-dicken Wolframschicht, die auf eine Palladiumschicht mit der Dicke von 30 nm abgeschieden ist (Versuch H814). Mit sinkender W(110)-Intensität steigt die Intensität der (002l)-Signale von WS_2 bis die W-Beugung komplett verschwindet. Palladiumsulfid-Phasen tauchen nicht auf.*

5.1.2 Promotor Palladiumsulfid

Im Versuch H814 wurde eine 140 nm dicke Wolframschicht (Abbildung 5.10), die mittels Magnetron-Sputterns auf eine Palladiumschicht der Dicke 30 nm auf oxidiertem Silizium abgeschieden ist, sulfidiert. Während des Heizprozesses bis auf 660 °C sinkt die Intensität der Wolframbeugung innerhalb von zwei Minuten auf Null. Im selben Zeitraum steigen die Intensitäten der WS_2 (002l)-Beugungssignale auf ihr Maximum. Die Intensität der Beugungssignale ist vergleichbar mit den Signalen der Sulfidationsexperimente mit Nickel. Zu (001) verschiedene WS_2-Orientierungen sowie Palladiumsulfid-Phasen zeigen sich in diesen Spektren nicht. In der Abbildung 5.11 ist der Verlauf des Verhältnisses $I_{(004)}/I_{(002)}$ aufgetragen. Für die Probe H814 erreicht $I_{(004)}/I_{(002)}$ ein Maximum und fällt dann mit steigenden (002l)-Signalintensitäten. Der Abfall lässt auf ein Wachstum von WS_2 zur Oberfläche hin deuten, wobei mit wachsender WS_2-Dicke immer weniger der Wolframschicht das WS_2(002)-Signal absor-

biert und somit $I_{(004)}/I_{(002)}$ sinkt.
Ein ganz ähnliches Verhalten beobachtet man bei der Temperung von 250 nm Wolfram auf 30 nm Palladium. Die Abbildung 5.12 zeigt den $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verlauf und den Verlauf der WS_2-(002)-Intensität. Das Absinken von $I_{(004)}/I_{(002)}$ nach Erreichen eines Maximums ist hier noch ausgeprägter als in Abbildung 5.11. Der letztendlich erreichte Wert für $I_{(004)}/I_{(002)}$ ist etwas höher wegen der größeren WS_2-Schichtdicke und somit erhöhter Selbstabsorption für das (002)-Signal.

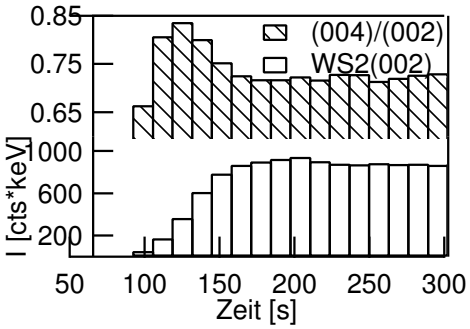


Abbildung 5.11: *Verlauf des (004/002)-Verhältnisses während des Heizens der Probe H814 (W 100 nm auf Pd 30 nm)*

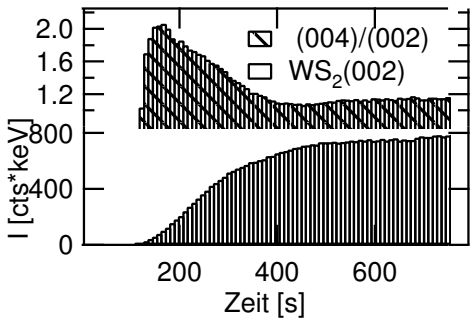


Abbildung 5.12: *Verlauf des (004/002)-Verhältnisses während des Heizens der Probe H815 (W 250 nm auf Pd 30 nm)*

Der Verlauf der Sulfidation einer 250 nm dicken Wolframschicht, auf welcher sich eine 30 nm dicke Palladiumschicht befindet (Versuch H819), ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Die $WS_2(002l)$-Signale wachsen zeitgleich mit den (100/101)- und (110)-Signalen. Das Reflexionssignal fällt schon vor der Sulfidierung auf etwa 1/3 ab. Dies geschieht wahrscheinlich durch Sulfidierung der Palladiumschicht, von der keine Beugungssignale sichtbar sind, was das Reflexionsvermögen mindert. Insgesamt ist die Intensität der (002*l*)-Signale um ungefähr zwei Größenordnungen kleiner als in dem Fall, in dem die Palladiumschicht sich vor der Temperung unterhalb einer ebenso dicken Wolframschicht befindet.

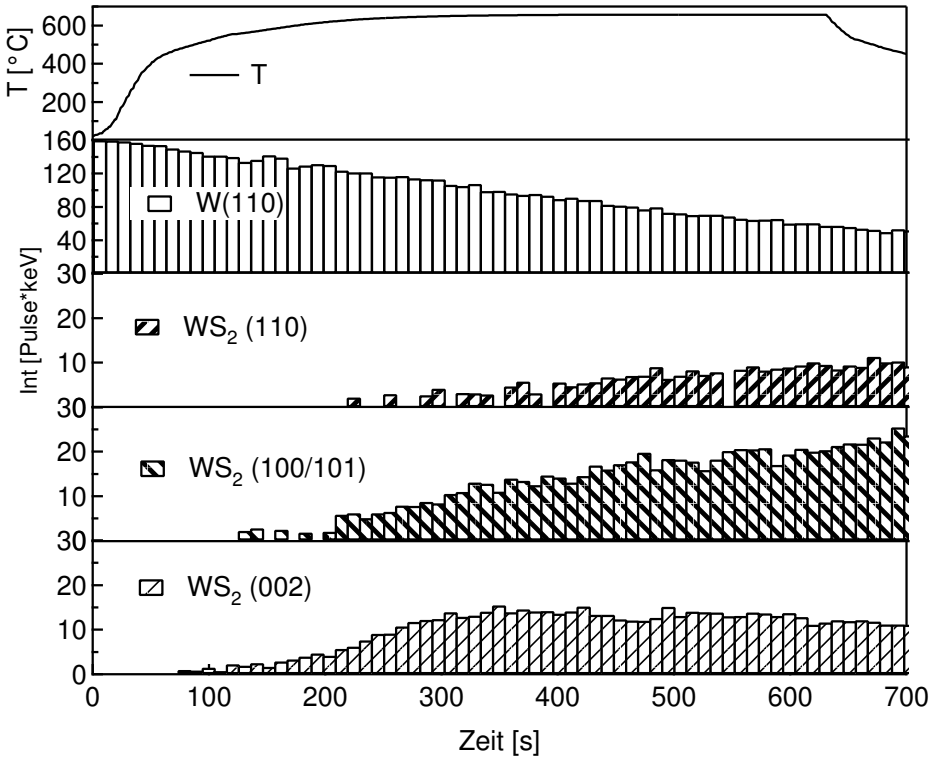


Abbildung 5.13: *EDXRD der Sulfidation H819 (Pd 30 nm auf W 250 nm). Aufgetragen sind die Substrattemperatur T und die Intensitäten der Beugungssignale von W(111), WS_2(110), WS_2(100/101) und WS_2(002).*

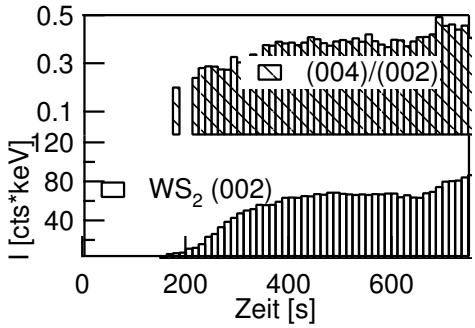


Abbildung 5.14: *Verlauf des $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verhältnisses während des Heizens der Probe H813 (Pd 30 nm auf W 100 nm)*

Schichten, die mit Palladiumsulfid-Unterstützung sulfidieren, unterscheiden sich in den XRD-Messungen in der symmetrischen Bragg-Brentano-Geometrie nicht von den Schichten, die mit Nickelunterstützung sulfidieren. Rocking-Kurven, die an den WS_2-(004)-Reflexen dieser Schichten aufgenommen wurden, zeigen allerdings einen erheblichen Unterschied in der Halbwertsbreite. So ist die Halbwertsbreite bei einer sulfidierten Pd/W-Schicht (100 nm W auf 30 nm Pd) mit $\Delta\omega = 0.7$ wesentlich kleiner als bei einer sulfidierten Ni/W-Schicht (100 nm W auf 30 nm Ni) mit $\Delta\omega = 2.5$.

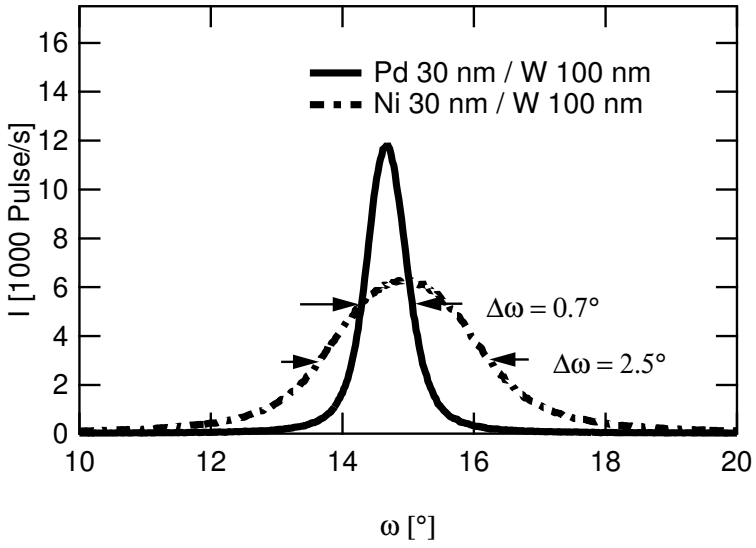


Abbildung 5.15: *Rocking-Kurven von sulfidierten Wolframschichten*

5.2 REM

Sulfidation ohne Promotor

Die Bruchkante der Probe H712 wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung 5.16). Hier sieht man Wolframkristallite, die eine durchschnittliche laterale Ausdehnung von etwa 300 nm aufweisen und mit 250 nm so dick sind wie die Schicht. An den Korngrenzen befinden sich aufrecht stehende Wolframdisulfidplättchen mit einer Dicke von weniger als 10 nm und einer Höhe, die sich auf 50 nm nur abschätzen lässt. Diese ragen regelrecht aus den Korngrenzen heraus. Ohne Promotor bleibt die Wolframschicht unter diesen Temperbedingungen aber stabil.

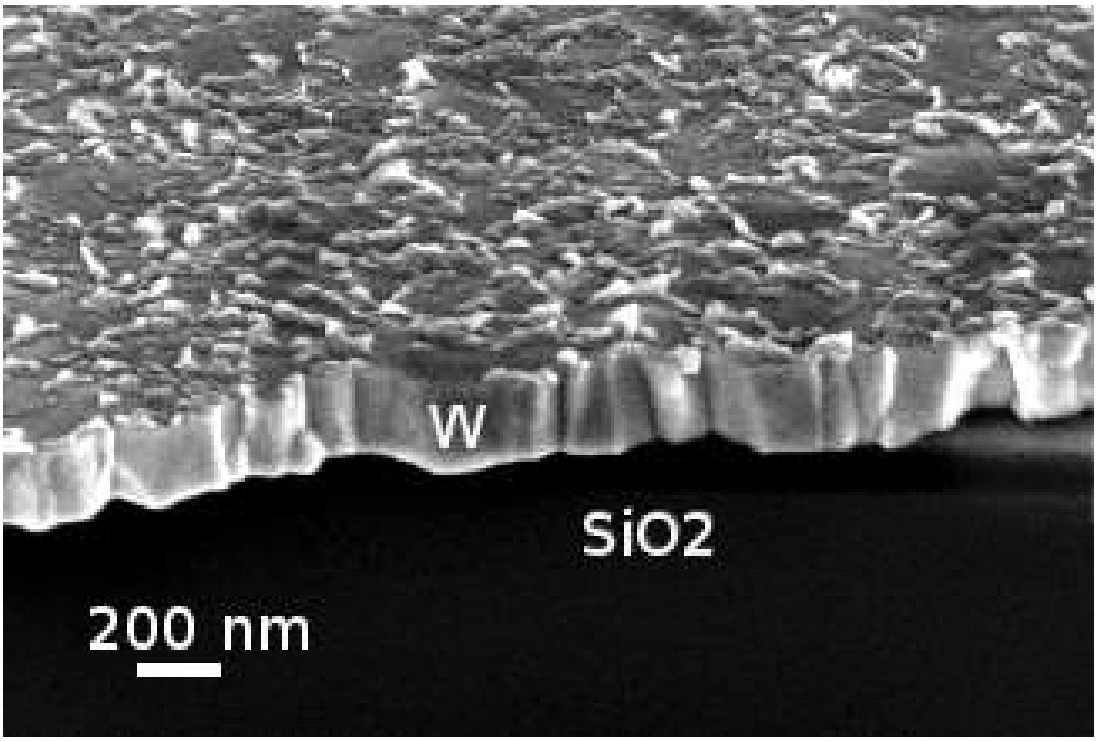
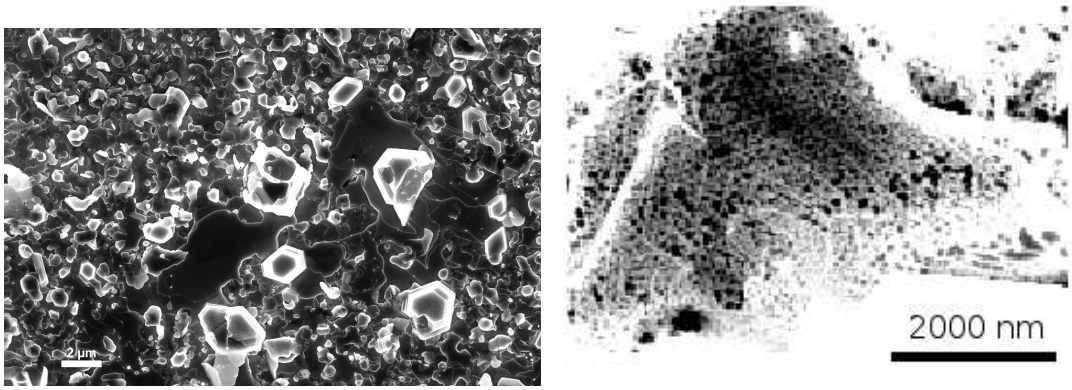


Abbildung 5.16: *Bruchkante einer in H_2S getemperten Wolframschicht ohne Metallsulfid-Promotor (H712). Das Substrat ist oxidiertes Silizium. An der Schichtoberfläche sind an den Korngrenzen WS_2-Kristallite zu erkennen.*



(a) (b)

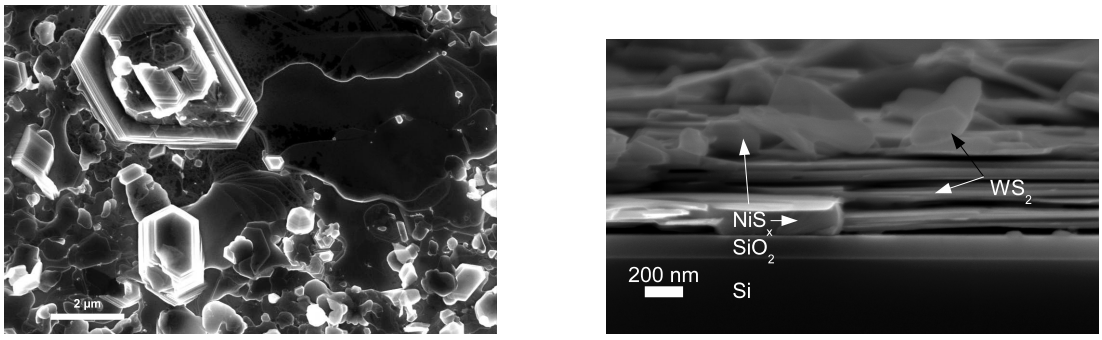
Abbildung 5.17: *REM-Aufnahme der Probe H817. Die größten WS_2-Kristallite haben eine Ausdehnung von bis zu 3 µm. Im Bild b), einem Ausschnitt des Bildes a) vom WS_2-Kristalliten mit verändertem Kontrast sieht sieht man deutlich die durch Stufen auf dem WS_2-Kristalliten hervorgerufene hexagonale Struktur.*

Nickel unter der Wolframschicht

Die Aufnahmen der WS_2-Schicht H817 (100 nm Wolfram auf 30 nm Nickel, sulfidiert) mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen voneinander isolierte hexagonale Nickelsulfid-Kristallite. Desweiteren sieht man WS_2-Kristallite, die teilweise eine laterale Ausdehnung von 3 µm erreichen (Abbildung 5.17a). In Abbildung 5.17b sind Kontrast und Helligkeit des Bildes soweit verändert worden, dass man eine hexagonale Struktur auf einem WS_2-Kristalliten erkennen kann. Stufen auf der Kristalloberfläche rufen diese Strukturen hervor [88]. Weitere REM-Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen zeigen Gebiete, in denen die größten WS_2-Kristallite mit ähnlich großen NiS-Kristalliten auftreten. Die restlichen Gebiete weisen augenscheinlich lateral kleinere Kristallite (WS_2 sowie NiS) auf. In der Bruchkante zeigt sich eine lamellenartige WS_2-Struktur mit mehrere µm ausgedehnten WS_2-Plättchen. Ebenso findet sich vereinzelt Nickelsuflid inmitten der Schicht.

250 nm Wolfram auf 30 nm Nickel

Die Abbildung 5.19 zeigt die REM-Aufnahme einer Bruchkante der Schicht H816. Die Ausgangsschicht war eine 250 nm dicke Wolframschicht auf 30 nm Nickel. Die W-Schicht ist hiernach nahezu komplett sulfidiert. Wolframpartikel lassen sich hier



(a) (b)

Abbildung 5.18: *Weitere REM-Aufnahmen der Probe H817. (a) Um große NiS-Kristallite herum sind lateral große WS_2-Kristallite. (b) Die Bruchkante der Probe mit lamellenartig angeordneten WS_2-Plättchen und mit NiS_x-Kristallit auf dem Substrat.*

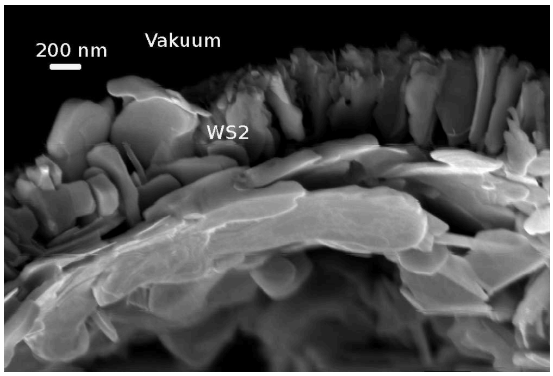


Abbildung 5.19: *REM-Aufnahme einer Bruchkante der Probe H816 (Sulfidation von 250 nm W auf 30 nm Ni).*

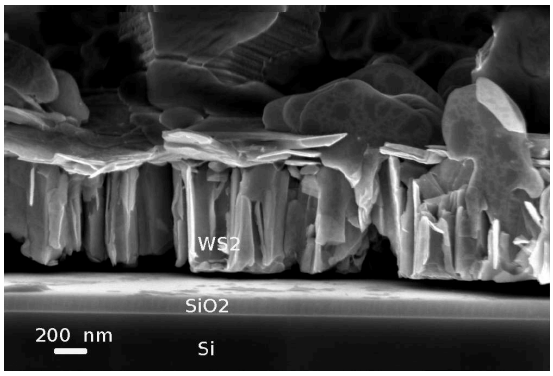


Abbildung 5.20: *REM-Aufnahme einer Bruchkante der Probe H818 (Sulfidation von 30 nm Ni auf 100 nm W).*

nicht identifizieren obwohl nach den EDXRD-Spektren noch nicht sulfidiertes Wolfram vorhanden ist. Deutlich zeigen sich aufrechtstehende WS_2-Kritallite. Die einzelnen Säulen in der kolumnaren Wolframschicht hatten dabei einen Durchmesser von etwa 30 nm. In der Bruchkante dieser WS_2-Schicht haben die WS_2-Kristallite laterale Ausdehnungen von bis zu 300 nm. Auch hier bildet sich die kolumnare Struktur nicht direkt in der entstehenden WS_2-Schicht ab. Das spricht gegen eine Annahme, dass die Sulfidation der Kristallite vorzugsweise von den Korngrenzen in der Wolframschicht her voranscheitet, da sich dann die kolumnare Struktur der W-Schicht in dieser WS_2-Schicht widerspiegeln müsste. An der Oberfläche der Schicht befinden sich Nickelsulfid-Kristallite und eine dünne WS_2-Schicht mit teilweise 2 µm großen (001)-orientierten WS_2-Kristalliten, die direkt auf den senkrecht stehenden Kristalliten liegen. Die Dicke des Schichtteils mit (100)-Orientierung beträgt 700 $\pm$ 50 nm.

30 nm Nickel auf 100 nm W

Die Schicht H818 sieht ähnlich aus (Abbildung 5.20). Hier war vor der Temperung eine 30 nm dicke Nickelschicht auf einer 100 nm dicken Wolframschicht. Diese Schicht ist nach EDXRD komplett sulfidiert. Auch hier beträgt die Dicke der in der (100)-Orientierung kristallisierten Schicht 700 $\pm$ 50 nm. An der Oberfläche befinden sich wiederum Nickelsulfid-Kristallite und (001)-orientierte WS_2-Kristallite mit lateralen Ausdehnungen von teilweise mehreren Mikrometern parallel zur Oberfläche.

250 nm Wolfram auf 30 nm Palladium

Die sulfidierte Schicht H815 zeigt mehrere Mikrometer ausgedehnte, parallel zur Oberfläche orientierte WS_2-Kristallite (Abbildung 5.22a). Die Schicht ist nach Röntgenspektren nicht komplett sulfidiert. An der Oberfläche befindet sich eine nicht eindeutig zu identifizierende Schicht, in der auch Palladiumsulfidkristallite auftreten. Da diese Wolframschicht nach Interpretation des $I_{(004)}/I_{(002)}$-Verlaufs (siehe Abbildung 5.12) dieser Sulfidation von der Substratoberflache ausgehend zur Schichtoberfläche hin sulfidiert, könnte könnte dies der Rest der nicht komplett sulfidierten Wolframschicht sein.

30 nm Palladium auf 250 nm Wolfram

Befindet sich eine 30 nm dicke Palladiumschicht auf einer 250 nm dicken Wolframschicht, kommt es während der Sulfidierung zu einem verstärkten (100)-Wachstum.

Die Schichtdicke ist uneinheitlich und schwankt zwischen 300 und 1000 nm. Der nicht-sulfidierte Teil der Wolframschicht befindet sich wieder unten, d.h. direkt auf der Substratoberfläche (REM-Aufnahme in der Abbildung 5.21). Es gibt Stellen mit aufrecht stehenden WS_2-Kristalliten, die eine Höhe von bis zu 1 µ haben. An diesen Stellen ist Wolfram in der Regel komplett sulfidiert. An Stellen, an denen Wolfram nicht komplett sulfidiert ist, beträgt die Schichtdicke etwa 300 nm, wobei hier aufrecht stehende WS_2-Kristallite Höhen von 200 nm erreichen oder komplett fehlen. Eine dünne Schicht, die offensichtlich aus WS_2-Plättchen in der (001)-Orientierung besteht, bedeckt die komplette Oberfläche. Auf bzw. in dieser befinden sich Palladiumsulfid-kristallite mit einer maximalen Ausdehnung von 100 nm.

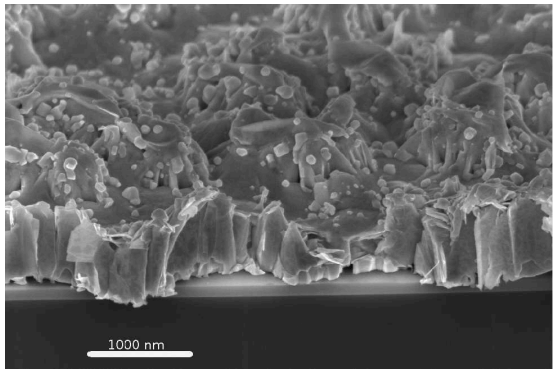
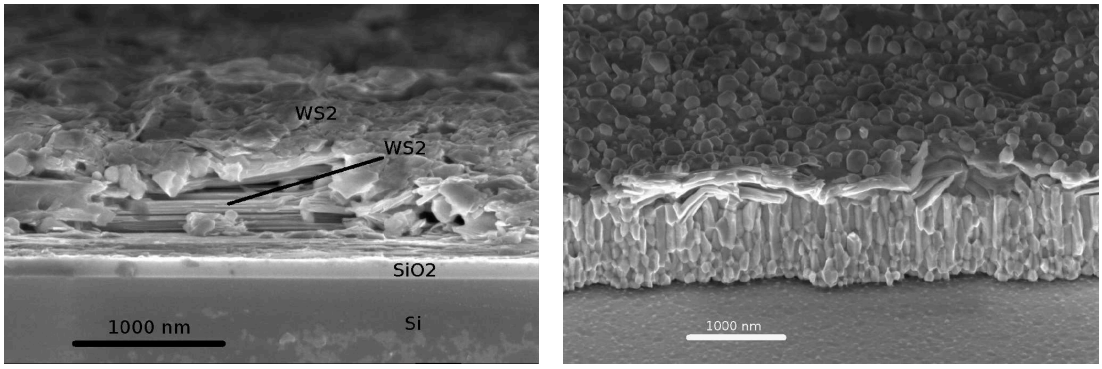


Abbildung 5.21: *Bruchkante einer WS_2-Schicht, die durch Sulfidation des Schichtsystems 30 nm Pd auf 250 nm W entstanden ist (H819).*

Vergleich der Sulfidierung von 100 nm W und 1000 nm W auf 30 nm Pd

Eine 1000 nm dicke Wolframschicht auf 30 nm Palladium sulfidiert nur oberflächlich (Abbildung 5.22b). Es bildet sich eine WS_2-Schicht mit einer Dicke von 100±10 nm. Die Restwolframschicht hat eine Dicke von 950±30 nm. Es sind also nur knapp 50 nm der Wolframschicht sulfidiert. Bei 100 nm wie bei 250 nm Wolfram hingegen sulfidiert die gesamte Schicht zu WS_2 mit einer Schichtdicke von 800±100 nm (Abbildung 5.22a). Palladium bzw. Palladiumsulfid befindet sich aber in allen Fällen an der Oberfläche der Schicht. In der Bruchkante der nicht-sulfidierten Wolframschicht findet sich mittels EDX-Analyse kein Palladium. Palladium ist also komplett an die Oberfläche der Wolframschicht gewandert.
In den Abbildungen 5.23 wurden diese beiden Sulfidierungen von 100 nm Wolfram



(a) (b)

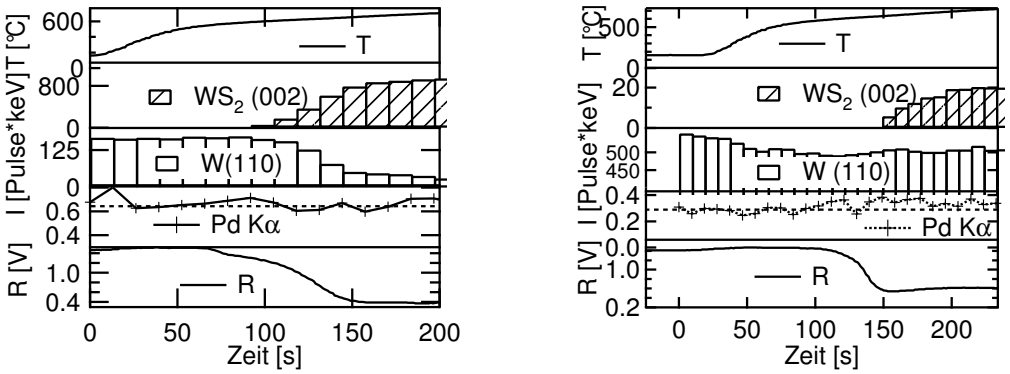
Abbildung 5.22: *REM-Aufnahmen von Bruchkanten von in H_2S getemperten Wolframschichten. Ausgangsschichtsysteme waren: (a) 250 nm W auf 30 nm Pd. (b) 1000 nm W auf 30 nm Pd.*

(a) und 1000 nm Wolfram (b) auf 30 nm Palladium verfolgt. Hierbei wird das Augenmerk nur auf den Anfang der Sulfidierung gelegt. Bei beiden Experimenten fällt die Intensität des reflektierten Laserlichts bevor es zu einem WS_2-(001)-Wachstum und auch bevor es zu einem ersten Abfall der W(110)-Intensität kommt. Mit dem Sinken der Intensität des reflektierten Lasersignals steigt andeutungsweise die PdKα-Fluoreszenz. Dies lässt darauf schließen, dass das Palladium an die Oberfläche der Wolframschicht diffundiert. Die Reflektivität sinkt durch eine Erhöhung der Oberflächenrauigkeit durch vereinzelte Palladiuminseln. Bei 1000 nm W ist die Reflektivität bereits auf 1/3 abgefallen wenn das (002)-Wachstum einsetzt. Bei 100 nm W ist das Signal zu diesem Zeitpunkt noch knapp unter den Ausgangswert und fällt erst mit steigenden (002*l*)-Intensitäten auf ein 1/3. In diesem Fall unterstützt Palladium die Sulfidation der Schicht schon während der Diffusion durch die Schicht während bei 1000 nm die Sulfidation erst dann einsetzt, wenn Palladium die Oberfläche erreicht hat.

5.2.1 Variation der maximalen Sulfidationstemperatur

100 nm W auf 30 nm Pd, T = 570° C

Die Probe H1000 (100 nm W auf 30 nm Pd) wurde bei einer Temperatur von etwa 570 °C getempert. Die Schicht ist anschließend weiterhin hochreflektierend. Das Laserreflexionssignal ist nicht abgefallen während der Temperung. Wie in der Aufnahme der Bruchkante mit dem REM in Abbildung 5.24 zu erkennen ist, ist die Schicht



(a) (b)

Abbildung 5.23: *EDXRD der Sulfidierungen von (a) H814 (100 nm Wolfram auf 30 nm Palladium) und (b) H841 (1000 nm Wolfram auf 30 nm Palladium.) Aufgetragen sind die Substrattemperatur T, die Intensitäten von WS_2(002), W (110) und der Pd-Kα-Fluoreszenz sowie das Laserreflexionssignal R.*

größtenteils nicht sulfidiert. Zur Oberfläche des Substrates hin steigt die Palladiumfluoreszenz. Wolframfluoreszenz wird an allen Stellen registriert. An der Oberfläche der Schicht (A) gibt es eine schwache Schwefelfluoreszenz, die zur Substratoberfläche hin verschwindet. Insbesondere gibt es keine Palladium bzw. keine Palladiumsulfidkristallite an der Schichtoberfläche. Unter der Wolframschicht liegt offensichtlich weiterhin die Palladiumschicht vor bzw. ein Pd-W-Gemisch, was das erhöhte Signal der Palladiumfluoreszenz in Punkt C anzeigt (etwa 85 at% Pd, 15 at% W). An einigen Stellen (Punkt B) ist die Wolframschicht allerdings unter der Wolframschicht sulfidiert. Hier sieht man die typischen ausgedehnten WS_2-Platten unter der noch nicht sulfidierten Wolframschicht. Zwischen dem WS_2-Teil und der darüberliegenden Wolframschicht befindet sich offensichtlich nicht-sulfidiertes Palladium (Punkt D). Bei Verwendung von Nickel anstatt Palladium mit ansonsten gleichen Parametern sieht die teilweise sulfidierte Schicht ähnlich aus. WS_2 befindet sich unter Wolfram auf dem Substrat.

Eine Wolframschicht kristallisiert hiernach bei solchen Schichtsystem von unten her. Dies bestätigt auch der Verlauf des Intensitätsverhältnisses $I_{(004)}/I_{(002)}$ im EDXRD-Experiment in Abbildung 5.12. Auch in dem großen Kristalliten auf der Oberfläche (Punkt E) zeigt sich keine Schwefel-Fluoreszenz. Dies bedeutet, dass Palladium noch nicht sulfidiert ist aber stellenweise schon Wolfram, anscheinend durch Palladium(sulfid) unterstützt, sulfidiert ist.

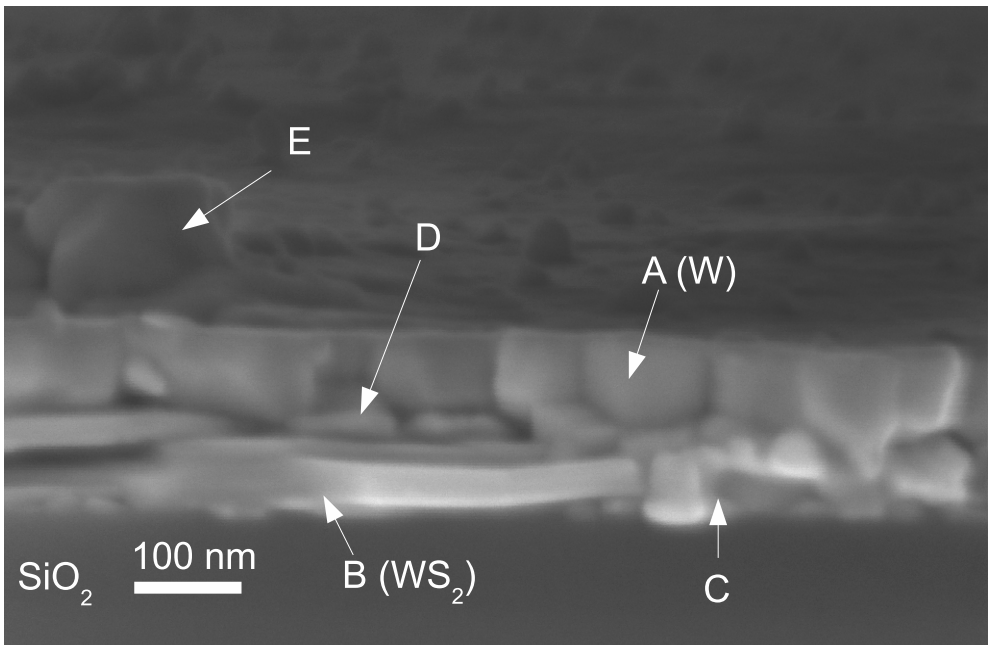


Abbildung 5.24: *REM-Bild der Bruchkante der Schicht H1000 (100 nm W auf 30 nm Pd), die in 10 min bis auf 570 °C in H_2S geheizt wurde. In den Punkten A, B, C, D und E wurden EDX-Analysen vorgenommen, die in Abbildung 5.25 dargestellt sind.*

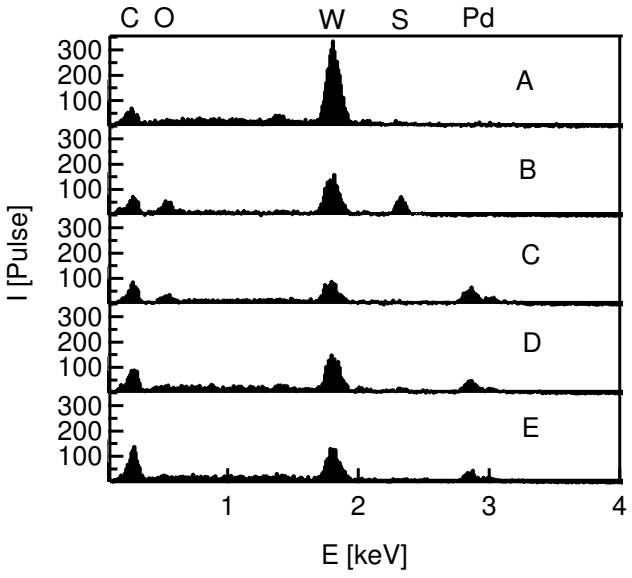


Abbildung 5.25: *Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse an den Punkten in Abbildung 5.24. Die Si-Kα-Linie, die mit der W Mα-Linie überlappt und von einem Eindringen der Anregungsbirne in SiO_2 stammen könnte, liefert einen vernachlässigbaren Beitrag zum Signal bei 1.8 eV.*

30 nm Nickel auf 100 nm Wolfram, T = 550 °C

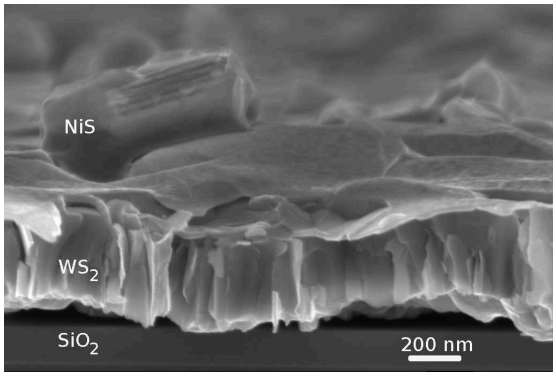
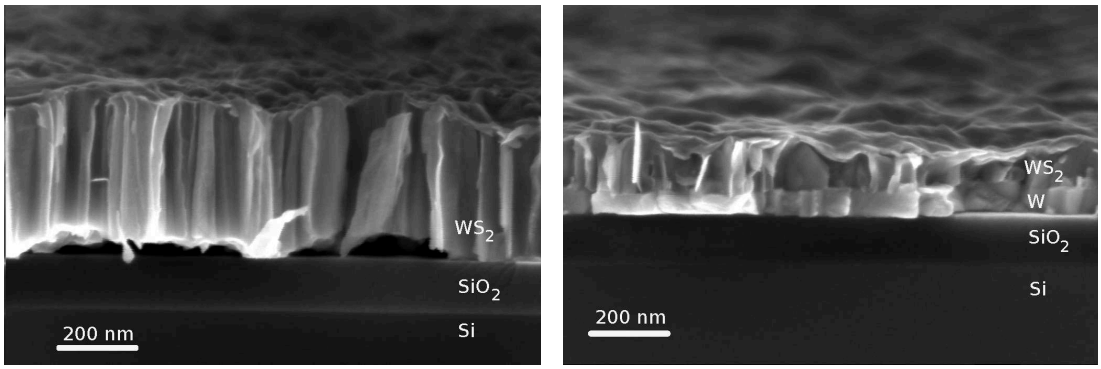


Abbildung 5.26: *Bruchkante der Schicht H749 (30 nm Nickel auf 100 nm Wolfram), die bei 550 °C sulfidierte. Die Wolframschicht ist komplett sulfidiert. Zu sehen sind aufrechtstehende WS_2-Kristallite auf oxidiertem Silizium. Auf den (100)-Kristalliten befinden sich (001)-Kristallite mit Ausdehnungen von bis zu 2 µm.*

Eine 100 nm dicke Wolframschicht mit einer 30 nm dicken aufgedampften Nickelschicht, die bei einer Temperatur von 550 °C getempert wurde (H749), die also ein Zwischenstadium auf dem Weg zur (001)-Orientierung darstellt, zeigt in Bruchkantenaufnahmen im REM folgende Charakteristik: Eine WS_2-Schicht mit aufrechtstehenden (100)-Kristalliten mit darauf liegenden (001) Kristalliten und Nickelsulfidkristalliten (Abbildung 5.26). Allerdings zeigt sich mittels EDX auch in dieser WS_2-Schicht Nickelfluoreszenz.

5.2.2 Laterale Ausbreitung der metallsulfid-unterstützten Sulfidation

Interessant ist bei der Probe H749 (abgebrochene Sulfidation siehe Abbildung 5.26) der Übergangsbereich zwischen dem Gebiet, in welchem Nickel im Ausgangsschichtsystem vorhanden war und dem, in welchem sich kein Nickel befand. Die Häufigkeit der sichtbaren Nickelsulfidkristallite in Richtung Probenrand geht schlagartig auf Null. Bis zu einem Abstand von etwa 100 µm vom Nickelgebiet kommt es aber trotzdem zu einer kompletten Sulfidation der Wolframschicht und einer Kristallisation von WS_2 in der (100)-Orientierung (Abbildung 5.27a). Diese wird wieder mit einer Schicht von (001)-orientierten Kristalliten abgedeckt. Bei einem Abstand von mehr als 100 µm erscheint unter der (100)-Schicht eine Wolframschicht (Abbildung 5.27b), d.h. die Schicht sulfidiert hier nur teilweise. Der nichtsulfidierte Teil wird umso dicker je weiter entfernt der Ort von dem Nickelgebiet ist. Der Anteil der WS_2-Kristallite wird dementsprechend kleiner. Das Wachstum der (100)-Kristallite geschieht offensichtlich von der Oberfläche her. Eine Nickelfluoreszenz ist in diesem Gebiet mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz-Analyse nur minimal nachweisbar (Abbildung 5.28-B)



(a) (b)

Abbildung 5.27: *REM-Aufnahmen der Bruchkante der Schicht H749 (30 nm Nickel auf 100 nm Wolfram) an Stellen, an denen vor der Temperung kein Nickel war. (a) ca 100 µm vom ursprünglichen Nickelgebiet entfernt, (b) mehr als 200 µm vom ursprünglichen Nickelgebiet entfernt.*

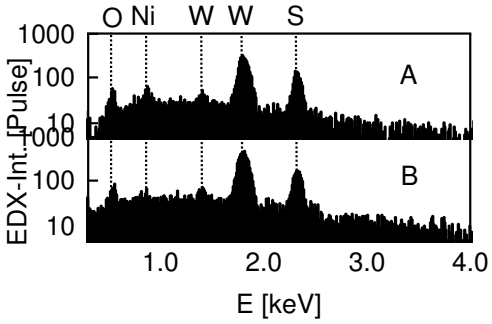


Abbildung 5.28: *EDX-Analyse in den WS_2-Bruchkanten in den Abbildungen 5.26(A) und 5.27(B)*

Dagegen findet man in den Gebieten, in denen Nickel aufgedampft war, Nickel sowohl in den Nickelsulfidkristalliten auf der Schicht als auch in der Bruchkante der WS_2-Schicht (Abbildung 5.28-A). Offensichtlich bewirkt die Anwesenheit eines Promotors wie Nickelsulfid oder Palladiumsulid Sulfidation auch in einem Abstand von mehreren hundert Mikrometern vom ursprünglich mit Nickel bedampften Gebiet. Allerdings kristallisiert dort die Schicht auch dann nicht in der (001)-Orientierung, wenn die Temperatur noch weiter erhöht wird, sondern verbleibt in der (100)-Orientierung.
Dies zeigt auch die REM-Aufnahme in Abbildung 5.29, welche den Randbereich der

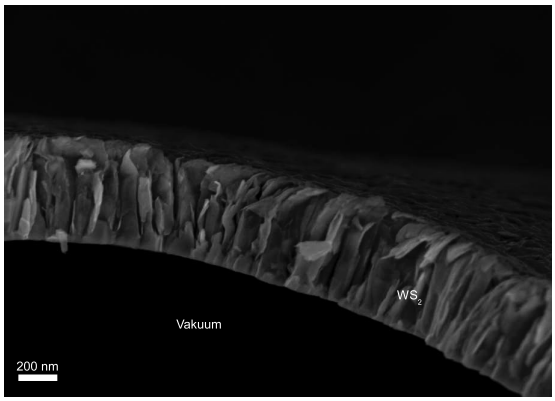
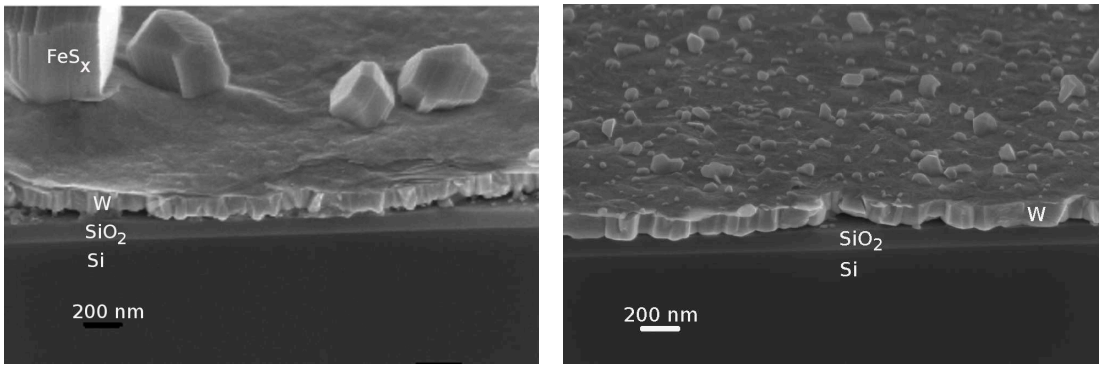


Abbildung 5.29: *REM-Aufnahme der gut kristallisierten Schicht H815 (Sulfidation von 250 nm W auf 30 nm Pd) im Randbereich, wo kein Promotor vorhanden war. Hier sind nur aufrechtstehende (100) WS_2-Kristallite zu erkennen. Die Schicht hebt auf Grund schwacher Haftung in diesem Bereich an der Bruchkante vom Substrat ab.*

Probe H815, bei der 250 nm Wolfram auf 30 nm Palladium bei 700 °C getempert bei wurde, zeigt. In diesem Bereich war vor der Sulfidation kein Palladium vorhanden. Der Abstand zum Gebiet mit Palladium beträgt etwa 100 µm. Die Sruktur ähnelt den Strukturen der Schichten, die bei Temperaturen T $\geq$620 °C sulfidiert wurden und wo die Promotorschicht auf der Wolframschicht war. Die Aufnahme zeigt, dass auch in diesem Gebiet die Wolframschicht ebenfalls komplett sulfidiert. Im Wesentlichen sind die WS_2-Kristallite ausschließlich senkrecht zur Oberfläche orientiert (100). Mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenz-Analyse findet sich kein Palladium in diesem Bereich.

5.2.3 Promotor Eisen- und Germaniumsulfid

Eine 140 nm dicke Wolframschicht, die auf einer 30 nm Germanium- oder Eisenschicht abgeschieden wurde, sulfidiert nur oberflächlich. Die Abbildungen 5.30 a und b zeigen REM-Aufnahmen von den teilweise sulfidierten Wolframschichten. Die nicht sulfidierte Wolframschicht hat eine Dicke von 100$\pm$10 nm. Auf der Wolframschicht sieht man eine dünne Schicht von WS_2 Kristalliten, die parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Teilweise ragen diese auch in 5.30 (b) aus der Schicht heraus. In 5.30b



(a) (b)

Abbildung 5.30: *Bruchkanten von in H_2S getemperten Wolframschichten (140 nm) auf (a) 30 nm Fe bzw. (b) 30 nm Ge. In beiden Fällen bedeckt nach der Sulfidierung eine dünne WS_2-Schicht die nichtsulfidierte Wolframschicht.*

ist kein Germaniumsulfid zu sehen. Dieses verdampft auf Grund seines hohen Dampfdruckes beim Heizen. Dagegen sieht man in 5.30a bis zu 1 µm große Eisensulfid-Kristallite. Wie auch im Falle von Nickel oder Palladium als unterstützende Metallschicht wandert das Metall während des Heizprozesses durch die Wolframschicht hindurch und sulfidiert an der Oberfläche.

6 Ergebnisse der elektrischen und optischen Schichtcharakterisierungen

6.1 Elektrische Eigenschaften

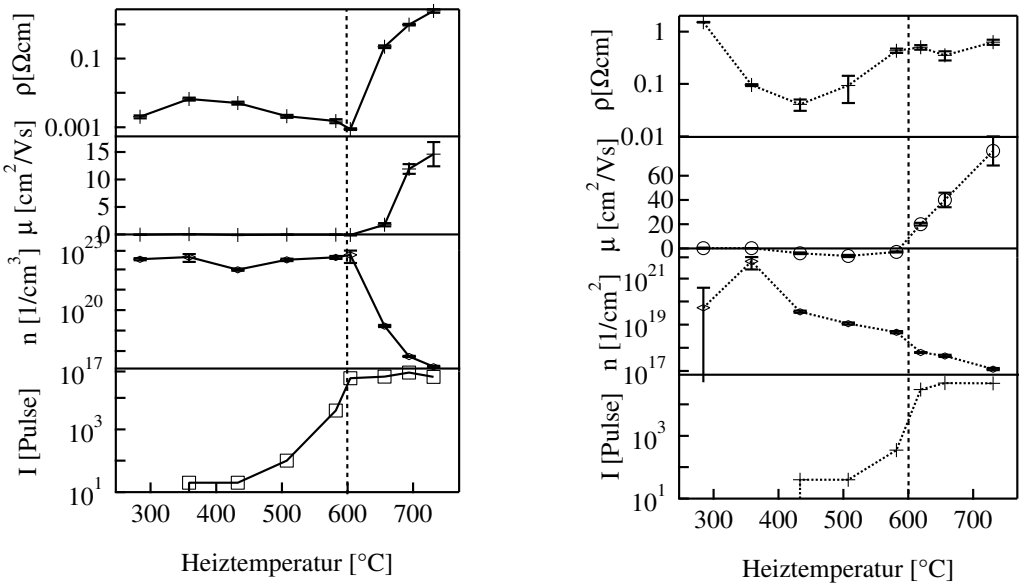


Abbildung 6.1: *Elektrische Eigenschaften von a: NiS_x- und b: PdS_x-unterstützt kristallisierten WS_2 Schichten für variierte Heiztemperaturen. Dargestellt sind der Schichtwiderstand ρ, die Ladungsträgerbeweglichkeit μ und die Ladungsträgerkonzentration n sowie die Zählrate I des WS_2(004)-Reflexes in Abhängigkeit zur Heiztemperatur.*

PdS_x- und NiS_x-unterstützt kristallisierte Schichten weisen Ladungsträgerbeweglichkeiten auf, die im Bereich derer von Einkristallen liegen. Tendenziell besitzen mit PdS_x kristallisierte WS_2-Schichten höhere Beweglichkeiten. In Abbildung 6.1 sind die spezifischen Widerstände ρ, die Ladungsträgerbeweglichkeiten μ und die

Ladungsträgerkonzentrationen n (Elektronen und Löcher) angegeben für Schichten, die bei verschiedenen Maximaltemperaturen getempert wurden. Bis zu einer Substrattemperatur von 590 °C haben die NiS_x-unterstützt kristallisierten Schichten einen spezifischen Widerstand von 0.01 Ωcm. Bei einer Temperatur von 620 °C kristallisieren die Schichten bereits sehr gut. Der spezifische Widerstand der Schicht ist hier weiterhin sehr niedrig und die Ladungsträgerkonzentration mit 10^{22} cm^{-3} sehr hoch bei einer Beweglichkeit von nahe Null. Hier liegt n-Leitung vor. Mit weiter steigenden Heiztemperaturen bleibt die Intensität der Beugungssignale konstant, während der spezifische Widerstand und die Ladungsträgerbeweglichkeit um mehrere Größenordnungen ansteigen und die Ladungsträgerkonzentration auf 10^{17} cm^{-3} fällt.
Für die PdS_x-unterstützte Kristallisation sieht der Verlauf der Kristallisation und der Ladungsträgerbeweglichkeit ähnlich aus. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt hingegen kontinuierlich mit der Heiztemperatur ab, um bei maximaler Temperatur ebenfalls einen Wert von etwa 10^{17} cm^{-3} zu erreichen. Zur genauen elektrischen Charakterisierung der Schichten wurden temperaturabhängige Hall- und Widerstandsmessungen durchgeführt (Abbildung 6.2). Die Ladungsträgerbeweglichkeiten und somit die Leitfähigkeit ist bei den Schichten, die über 620 °C geheizt wurden, thermisch aktiviert.
Der Verlauf der temperaturabhängigen Beweglichkeit lässt sich nach dem Modell von Werner anpassen [72]. Dieses nimmt an, dass die Beweglichkeit durch elektrische Barrieren an den Korngrenzen limitiert ist und die Höhen der Barrieren eine Gauß-Verteilung um eine mittlere Barrierenhöhe aufweisen. Die Beweglichkeiten der mit Palladium kristallisierten Schichten scheinen bei Raumtemperatur ein Maximum zu besitzen, welches bei mit NiS_x kristallisierten Schichten nicht auftritt. Die Ladungsträgerkonzentration nimmt bis 100 K um den Faktor 2 ab und bleibt dann konstant. Die mittleren Barrierenhöhen werden aus der thermischen Aktivierung der Beweglichkeiten bestimmt und sind in der Tabelle dargestellt (6.1). Die Leitfähigkeit der Schichten mit NiS_x fällt schneller mit 1/T als die der Schichten, die mit PdS_x-Unterstützung kristallisierten. Die Tabelle gibt auch die mit Gleichung 2.9 ermittelte Haftstellendichte Q_t an. Bei den halbleitenden Schichten mit hohen Beweglichkeiten ist Q_t mit 10^{12} cm^{-2} in der gleichen Größenordnung wie die Defektdichte, welche anhand der in Abbildung 4.28 dargestellten Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop bestimmt wurde. Die ermittelten Barrierenhöhen liegen in einer Größenordnung, in welchen auch die Barrierenhöhen von polykristallinen Ge-, Si-, CdS-, $CuInS_2$-Schichten und anderen in einer von Orton und Powell zusammengestellten Tabelle Schichten liegen [95].

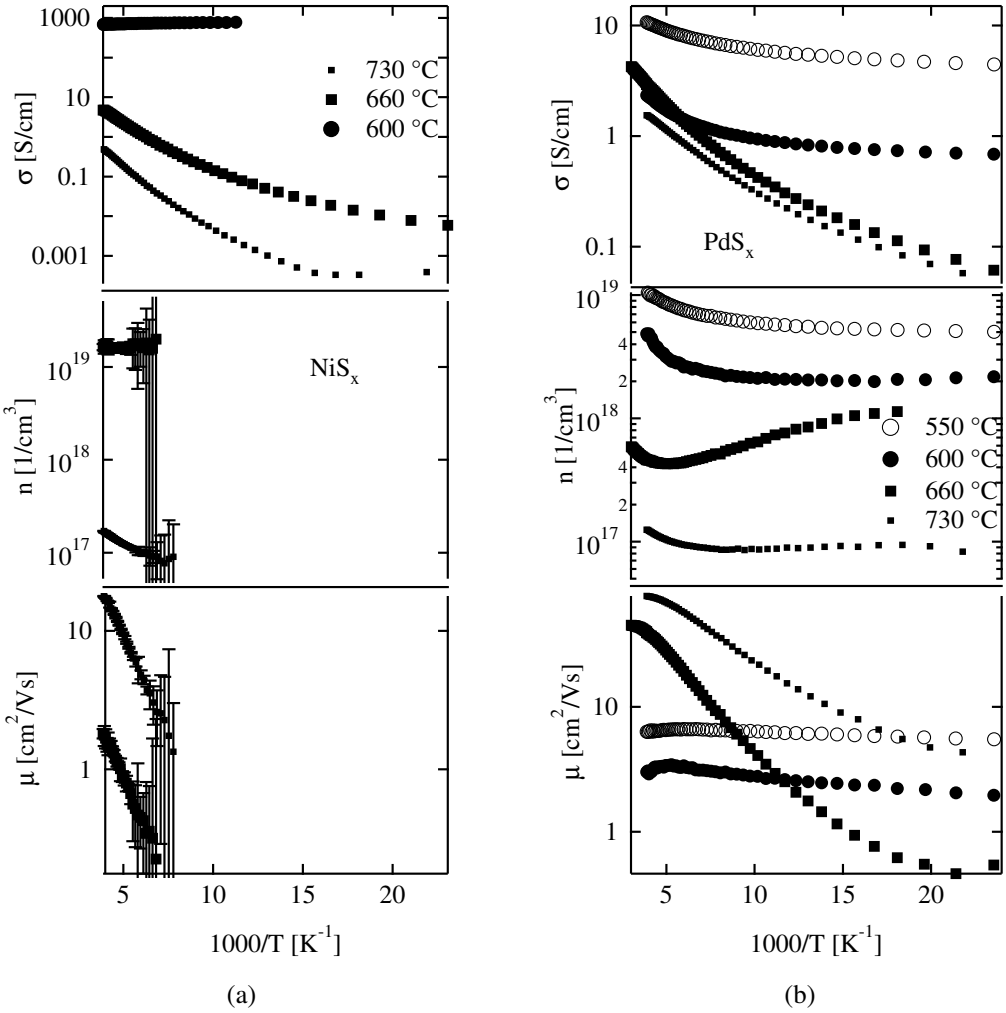


Abbildung 6.2: *Temperaturabhängie Hall-Messungen für a: NiS_x- und b: PdS_x-unterstützt kristallisierten WS_2 Schichten für variierte Heiztemperaturen. Dargestellt sind der spezifische Widerstand ρ, die Ladungsträgerbeweglichkeit μ und die Ladungsträgerkonzentration n in Abhängigkeit von der Temperatur. Die berechneten Aktivierungsenergien finden sich in Tabelle 6.1*

Die Abbildung 6.3 zeigt die Beweglichkeit und die Konzentration der Ladungsträger

Probe	Prom.	T_H [°C]	σ [S/cm]	μ [cm^2/Vs]	n [cm^3]	Φ_B [mV]	Q_t [cm^{-2}]	I (004)
H946	Pd	510	11	-6.3	1.1e19	10	-	120
H936	Pd	590	2.3	-3.0	4.7e18	13	-	3170
H947	Pd	660	2.9	40	4.5e17	66	8.3e12	36441
H937	Pd	730	1.6	80	1.2e17	42	3.4e12	48189
H944	Ni	510	477	-0.1	3e22	-	-	100
H933	Ni	590	674	-0.1	3.7e22	-	-	4000
H757	Ni	620	1100	-0.1	5e22	-	-	43000
H942	Ni	660	4.6	1.7	1.7e19	36	3.8e13	48193
H934	Ni	730	0.4	14.6	1.7e17	72	1.1e12	47130

Tabelle 6.1: *Elektrische Eigenschaften verschiedener WS_2-Schichten, die mit Nickel- oder Palladiumsulfid als Promotoren bei verschiedenen Temperaturen T_H kristallisiert wurden. Eingetragen sind die Leitfähigkeit σ und die Ladungsträgerbeweglichkeit μ bei Raumtemperatur und die aus temperaturabhängigen Beweglichkeit ermittelte Barrierenhöhe Φ_B. Die Zustandsdichte (Haftstellendichte) Q_t an den Korngrenzen wurde nach Gleichung 2.9 bestimmt. Die letzte Spalte gibt die Intensität I der WS_2-(004)-Röntgenreflexe an.*

und die Leitfähigkeit von durch Sulfidation hergestellten WS_2-Schichten. Diese Werte, wie auch die thermische Aktivierung, liegen allesamt in dem Bereich derer der kristallisierten Schichten. Werte von einigen sulfidierten Schichten sind in der Tabelle zusammengefasst. Diese Schichten wurden allerdings bei einer höheren Temperatur (750 °C) getempert, da dabei auch die Aufheizung schneller vorsichging. Bei kleineren Temperaturen (700 °C) und damit verbundenen flacheren Temperaturanstiegen blättern die Schichten nach der Sulfidation meist sehr leicht ab, so dass insbesondere keine elektrische Charakterisierung möglich ist. Aus der temperaturabhängigen Beweglichkeit folgt für beide Metall-Promotoren eine thermische Aktivierung von 800 K, was eine Barrierenhöhe Barrierenhöhe Φ_B von 69 mV bedeutet. Dieser Wert liegt im Bereich der Nickel-unterstützt kristallisierten Schichten und ist um den Faktor 4 größer als bei der Palladium-unterstützt kristallisierten Schicht.

6.2 Optische Eigenschaften

In der Abbildung 6.4 sind Absorptionsspektren und Photoleitfähigkeitsmessungen von Metallsulfid-unterstützt kristallisierten WS_2-Schichten dargestellt. Diese Messungen wurden für Nickelsulfid-unterstützt kristallisierte Schichten auch von Ballif und Kollegen durchgeführt [23]. Deutlich treten in den Absorptionsspektren die für WS_2 typi-

Probe	Ausgangs-schichten	σ [S/cm]	μ [cm^2/Vs]	n [1/cm^3]	Φ_B[mV] aus μ	Q_t
H926	Ni 30 nm / W 100 nm	0.80	11	4.5e17	63	8.1e12
H928	Ni 30 nm / W 100 nm	0.59	14	2.5e17	-	-
H930	Pd 30 nm / W 100 nm	0.59	18	2.1e17	75	6.0e12
H931	Pd 30 nm / W 100 nm	0.55	20	1.7e17	-	-
H940	W 100 nm / Ni 30 nm	0.37	2.0	1.1e18	-	-
H941	W 100 nm / Pd 30 nm	4348	1.2	2.3e22	-	-

Tabelle 6.2: *Elektrische Charakterisierung von sulfiderten Schichten. Bei den Vorläuferschichtsystemen befand sich eine 30 nm dicke Nickel- oder Palladiumschicht auf oder unter einer 100 nm dicken Wolframschicht. Angegeben sind die Leitfähigkeit σ, die Beweglichkeit μ und die Ladungsträgerkonzentration n bei Raumtemperatur sowie die aus der temperaturabhängigen Beweglichkeit bestimmte Barrierenhöhe Φ_B.*

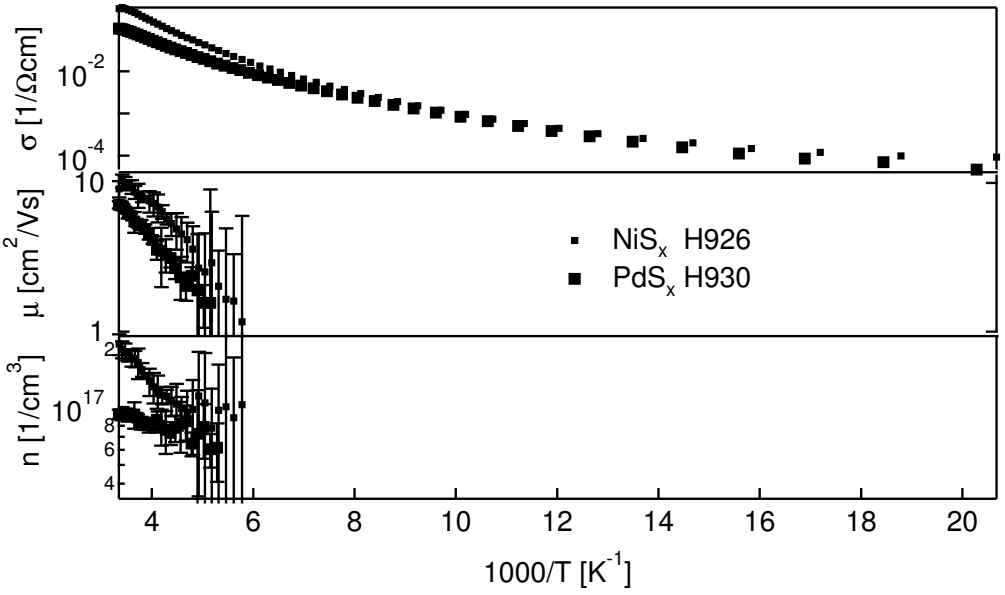


Abbildung 6.3: *Temperaturabhängige Leitfähigkeit σ, Beweglichkeit μ und Konzentration n der Ladungsträger von WS_2-Schichten, die mit Pd und Ni aus Wolframschichten sulfidierten.*

schen Exzitonen bei 1.95 eV und 2.38 eV auf. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen mit PdS_x und NiS_x kristallisierten Schichten. Die Exzitonen kommen auch in den Photoleitfähigkeitsspektren, die einen mit den Absorptionsspektren vergleichbaren Verlauf haben, vor. Die Probe H747, welche nur bis 600 °C getempert wurde und

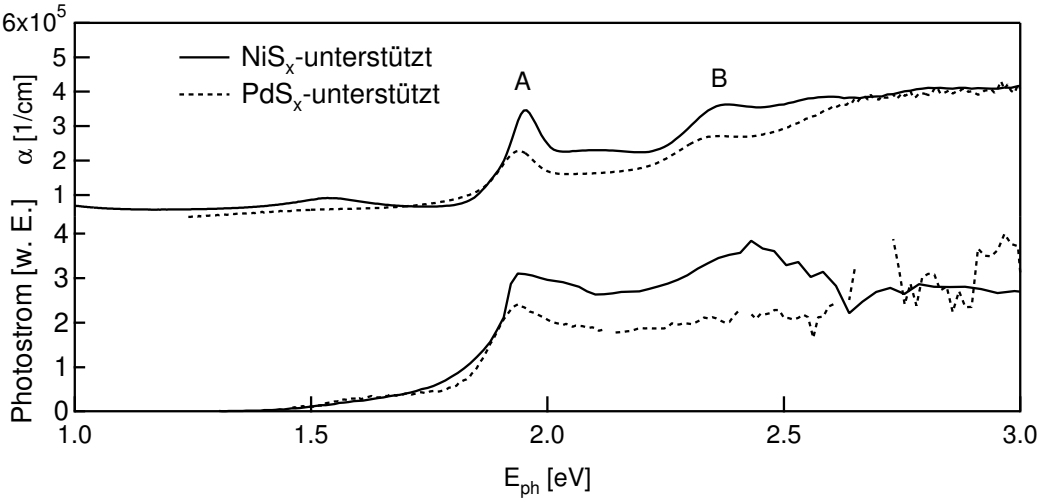


Abbildung 6.4: *Absorptionsspektren und Photoleitfähigkeit von NiS_x- und PdS_x-unterstützt kristallisierten WS_2-Schichten.*

eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, -konzentration und Leitfähigkeit besitzt, zeigt nur im Energiebereich der Bandlücke ein Transmissionsvermögen von maximal 6 % (Abbildung 6.5). Trotzdem lassen sich in diesem Bereich die Exzitonen A + B eindeutig ausmachen. Dieses Transmissionsspektrum ähnelt sehr den Transmissionsspektren von WS_2-Schichten, die durch Metallsulfid-unterstützte Sulfidierung von Wolframschichten entstehen (Abbildung 6.6). Auch hier ist die Schicht nur in einem schmalen Energiebereich schwach transparent und sind Exzitonen zu erkennen. Solche sulfidierten Schichten allerdings besitzen Leitfähigkeiten, Ladungsträgerkonzentrationen und -beweglichkeiten, die vergleichbar zu den kristallisierten Schichten sind. Auch die thermischen Aktivierungen dieser Parameter unterscheiden sich nicht merklich von denen der kristallisierten Schichten. Nachweisbare Photoströme liefern weder die sulfidierten noch die bei 600 °C kristallisierten Schichten.

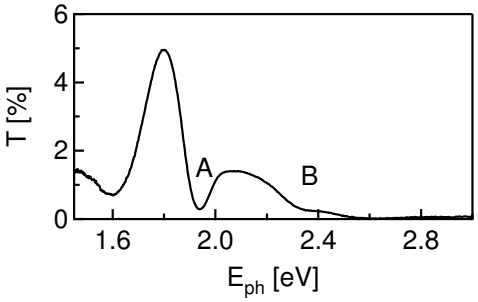


Abbildung 6.5: *Transmissionsspektrum der Schicht H747, die bei 600 °C mit NiS_x-Unterstützung kristallisiert.*

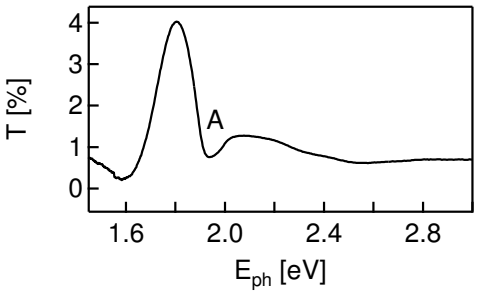


Abbildung 6.6: *Transmissionsspektrum der Schicht H930, die bei 750 °C mit PdS_x-Unterstützung sulfidiert und kristallisiert.*

7 Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie

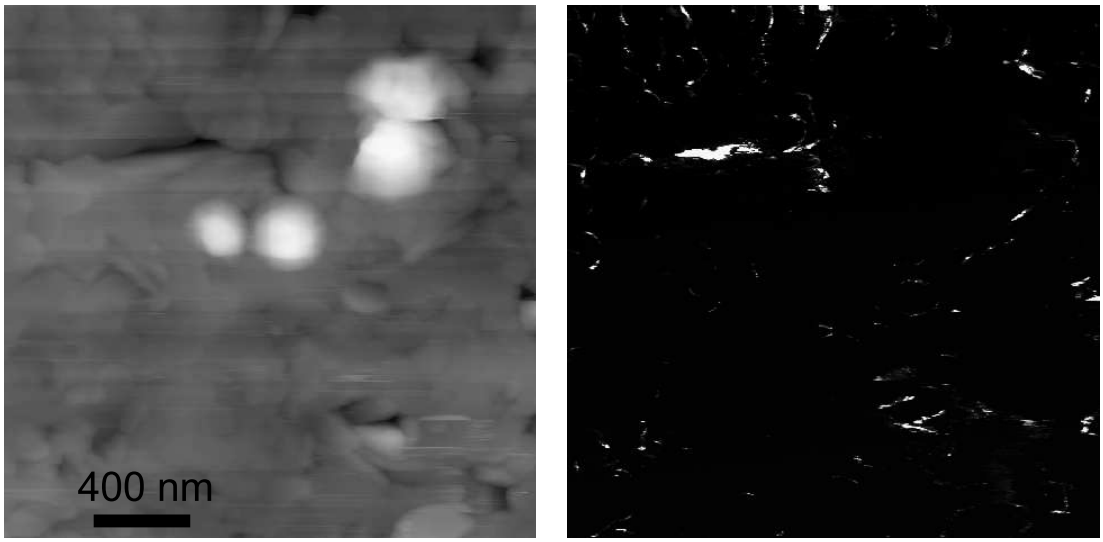


Abbildung 7.1: *Aufnahmen mit einem Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskop. Links ist die Topographie einer WS_2-Oberfläche auf TiN. Nickelsulfid wurde durch Ätzen entfernt. Das rechte Bild zeigt das dazugehörige Strombild bei einer angelegten Spannung von 0.1 V. Die weißen Stellen zeigen maximalen Stromfluss an.*

Die Abbildung 7.1 zeigt die mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) aufgenommene Topographie der Schicht H884, einer WS_2-Schicht auf TiN als Rückkontakt. Die Nickelsulfidkristallite wurden vorher geätzt[1] und sind nicht mehr sichtbar. Die rechte Abbildung zeigt das dazugehörige Strombild, das bei einer zwischen Spitze und Rückkontakt angelegten Spannung von 0.1 V zeitgleich zur Topographie aufgenommen wurde. Die Stromstärke an diesen Stellen ist jeweils maximal und deutet somit auf Kurzschlüsse zwischen AFM-Spitze und Rückkontakt hin. Die Körner in dieser Schicht sind mit maximalen Ausdehnungen von 200 nm recht klein. Es gibt außerdem aufrechtstehende WS_2-Kristallite und Löcher in der Schicht. Kurzschlüsse treten

[1] Nickelsulfidkristallite lösten sich in einer Mischung von 3 Teile H_2SO_4: 2 Teile HCl

an den Löchern und an aufrechtstehenden Kristalliten auf. Die restlichen Gebiete mit Kurzschlüssen können Korngrenzen zugeordnet werden. Ballif und Mitarbeiter [96] haben Kontakte im Submikrometerbereich auf eine WS_2-Schicht aufgebracht, die mit Kobaltsulfid-Unterstützung auf einem Quarzsubstrat kristallisiert wurde. Das Kobaltsulfid wurde hier nicht entfernt. Sie messen Diodenkennlinien zwischen Spitze und einer lateralen Elektrode, wenn der Kontakt ausschließlich über einem WS_2-Kristalliten stattfindet. Auch sie erhalten aber über die Korngrenzen ohmsche Kennlinien mit niedrigen Widerständen. Dieses Verhalten könnte hier auch auf Grund einer metallischen Kobaltsulfidphase an den Korngrenzen auftreten.
Zwischen der AFM-Spitze und Oberflächen werden teilweise Diodenkennlinien gemessen. Die gemessenen Ströme sind allerdings sehr instabil und die Ergebnisse nicht reproduzierbar. Diese Unsicherheiten stammen von Kontaminationen der Schichtoberfläche und der Spitze. Weitere Messungen sollten im Hochvakuum durchgeführt werden. Zusätzlich sollte mit aufgedampften Submikrometer-Gold-Kontakten wie in [96] beschriebenen gemessen werden.

8 Diskussion

8.1 Zusammenfassung der elektrischen Messungen

Während bei Raumtemperatur gesputterte Wolframsulfidschichten einen spezifischen Schichtwiderstand besitzen, der mehr als 20 MΩcm beträgt, ist der spezifische Widerstand von Schichten, die bei 500 bis 600 °C kristallisiert wurden, mit Werten um 0.001 Ωcm mehrere Größenordnungen niedriger. Diese Schichten, selbst die, die in Röntgenspektren ähnliche Beugungsintensitäten aufweisen, bestehen aus Kristalliten mit relativ kleinen lateralen Ausdehnungen. Die Aufnahme der Schichtoberfläche in Abbildung 4.45 zeigt dies deutlich. Das lässt darauf schließen, dass eine zusätzliche gut leitende Phase an den Korngrenzen die elektrische Leitung in der Schicht dominiert. Diese Phase könnte NiS sein. Nickelsulfidschichten (NiS), die über sukzessive Ionenschichtadsorption und -reaktion [97] hergestellt wurden, wiesen allerdings Schichtwiderstände von 10 Ωcm bei einer Bandlücke von 0.45 eV auf. Ähnliche Werte erhielten Pramanik und Biswas [98] bei NiS-Schichten, die aus Nickelsulfat-Lösungen kristallisierten. Bei Raumtemperatur ist von NiS die rhomboedrische Phase stabil während bei Temperaturen über 620 K die hexagonale Phase bevorzugt wird. Kühlt NiS aber schnell genug ab, kann die hexagonale (NiAs-Struktur) erhalten bleiben. Röntgenspektren und REM-Aufnahmen lassen vermuten, dass Nickelsulfid nach den Temperungen auch bei Raumtemperatur in der hexagonalen Struktur vorliegt. Hexagonales Nickelsulfid besitzt bei Temperaturen über 260 K metallische Eigenschaften mit spezifischen Widerständen von 10^{-4} Ωcm [99, 100]. In vielen weiteren Arbeiten wird desweiteren der Übergang von metallischen zu halbkleitenden Eigenschaften bei hexagonalem NiS_{1-x} untersucht [101, 102]. Die Übergangstemperatur liegt dabei bei 264 K für x=0 und bei 146 K für x=0.026 [103]. So ein Übergang in der Leitfähigkeit wurde bei den temperaturabhängigen Hall-Messungen der gut leitenden Schichten in dieser Arbeit nicht beobachtet. Auch Ballif und Kollegen beobachteten leitfähige Korngrenzen in nickelsulfid-unterstützt kristallisierten WS_2-Schichten [96]. Sie argumentieren,

dass die WS_2-Kristallite an ihren Korngrenzen entartet sind und somit metallisches Verhalten zeigen.
Die Proben, die mit Palladiumunterstützung kristallisierten, zeigen andere elektrische Eigenschaften, wenn sie bei Temperaturen unter 620 °C hergestellt wurden. Auch hier gibt es einen plötzlichen Anstieg der Ladungsträgerbeweglichkeit für Höchsttemperaturen oberhalb von 620 °C. Unterhalb von 620 °C aber erreichen die spezifischen Schichtwiderstände Werte, die drei Größenordnungen über denen der auf gleiche Weise mit Nickelsulfidunterstützung hergestellten Schichten liegen. Das ist ein Zeichen dafür, das unterhalb von 620 °C kristallisierte Schichten elektrische Eigenschaften haben, die von einer Palladium- oder Nickelsulfidphase bestimmt sind. Die elektrischen Schichteigenschaften von oberhalb von 620 °C kristallisierten Schichten werden von den Eigenschaften des WS_2 dominiert. Eine ausgeprägte Stufe des spezifischen Widerstandes mit der Kristallisationstemperatur in Abbildung 6.1 gibt es für PdS_x-Unterstützung nicht. Das Schichtsystem WS_2/PdS_x hat also für alle Kristallisationstemperaturen ähnliche Widerstände. Wenn man annimmt, dass auch hier eine Palladiumsulfidphase an den Korngrenzen vorliegt, ist das plausibel, da Palladiumsulfid (PdS) als Halbleiter mit einer Bandlücke von 2 eV identifiziert wurde [104]. Weitere Untersuchungen von Ferrer und Kollegen an polykristallinen PdS-Dünnschichten, die über Sulfidation von 40 nm dicken Palladiumschichten hergestellt wurden, ergaben Elektronenleitung, eine Ladungsträgerkonzentration von $8{\cdot}10^{18}$ cm^{-3}, Elektronenbeweglichkeit von 20 cm^2/Vs und eine direkte Bandlücke von 1.6 eV [105]. Auf Grund dieser Eigenschaften und eines Absorptionskoeffizienten von 10^5 cm^{-1} schlug Ferrer PdS-Schichten sogar als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen vor. Der spezifische Widerstand dieser Schichten betrug $6{\cdot}10^{-2}$ Ωcm. Dies kann den im Vergleich zu den mit Nickelsulfid kristallisierten Proben erhöhten Widerstand und die negativen Beweglichkeiten des Schichtsystems WS_2/PdS_x bei Kristallisationstemperaturen unter 620 °C erklären.
Bei Temperaturen über der eutektischen Temperatur des Ni-S-Phasensystems steigt der Schichtwiderstand der mit Nickelsulfidunterstützung kristallisierten Schichten um 5 Größenordnungen. Gleichzeitig erreichen die Werte für die Hall-Beweglichkeit und die Konzentration der Ladungsträger Werte, die den Werten für WS_2-Einkristalle nahe kommen. Diese Schichten haben WS_2-Kristallite mit lateralen Ausdehnungen von bis zu 10 µm. Der Einfluss der Korngrenzen auf den lateralen Schichtwiderstand ist somit geringer. Außerdem zeigen hier REM-Aufnahmen, dass Nickel und somit Nickelsulfid nur in voneinander getrennten Inseln vorliegt. Metallisches Nickelsulfid beeinflusst somit die spezifische Leitfähigkeit der Schicht lateral nicht.

Beachtenswert ist der Vergleich der optischen Transmissionsspektren der Schichten, die bei unter 620 °C kristallisiert wurden (Probe H747) und der Schichten, die bei 700 °C mittels Nickel- und Palladiumunterstützter Sulfidation hergestellt wurden (Probe H930 Ausgangsschicht 100 nm W auf 30 nm Pd). Diese Spektren unterscheiden sich nicht voneineander (Abbildungen 6.5 und 6.6). Die Schicht H747 hat eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration. Dadurch kann es durchaus zu hohen Absorptionen im niederenergetischen Bereich des Spektrums. Je höher die Konzentration desto mehr verschiebt sich die Absorption durch die freien Ladungsträger zu höheren Energien. Die sulfidierte Schicht H930 hat allerdings elektrische Eigenschaften, die vergleichbar sind mit den Eigenschaften der gut kristallisierten halbleitenden WS_2-Schichten. Insbesondere ist die gemessene Ladungsträgerkonzentration die gleiche, was eine Absorption durch freie Ladungsträger in der WS_2-Schicht ausschließt. Eine Möglichkeit wäre unvollständige Sulfidation der Wolframschicht, so dass kleine Wolframpartikel in der Schicht übriggeblieben sind. Diese müssen voneinander isoliert sein, so dass sie einen vernachlässigbaren Einfluß auf die elektrischen Schichteigenschaften haben, Licht aber absorbieren. Das lässt darauf schließen, dass hier metallische Nanoteilchen in halbleitender Matrix vorliegen.

8.2 Kurze Zusammenfassung der Kristallisationsexperimente

Amorphe, schwefelreiche Wolframsulfidschichten (WS_{3+x}) kristallisieren zu stark (001)-orientierten Wolframdisulfidschichten (WS_2). Dazu ist eine dünne Schicht eines Metalls (Nickel, Palladium) notwendig. Die Kristallisationstemperatur liegt über der eutektischen Temperatur des Metall-Schwefel-Phasensystems. Für die Kristallisation der Schicht in starker (001)-Textur ist eine flüssige Metallsulfidphase notwendig. In diesem Fall erreichen die Schichten elektrische und optische Eigenschaften, die denen von Einkristallen nahekommen. Bevor das durch die flüssige Phase induzierte Kornwachstum einsetzt, bewirkt das homogen in der Schicht verteilte Metallsulfid eine kleinkristalline Kristallisation von WS_2-Schichten, welche in elektrischen Charakterisierungen metallisches Verhalten zeigen. Eine Erhöhung der Promotormenge erhöht die kristalline Qualität der WS_2-Schicht. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven nehmen ab. Auch die Halbwertsbreiten der WS_2-(002l)-Beugungsmaxima sinken mit wachsender Promotormenge wegen der Abnahme der nichtuniformen Gitterdehnung der WS_2-Kristallite. Das lässt auf eine abnehmende Versetzungsdichte schließen.

Bei zu geringer Promotormenge (z.B. 2 nm Ni oder 5 nm Pd bei 300 nm WS_{3+x} oder 5 nm Ni bei 1000 nm WS_{3+x}), kristallisiert die Schicht mit Kristalliten in beliebigen Orientierungen. Eine amorphe WS_2-Schicht kristallisiert in einer starken (001)-Textur, wenn sie auf eine schon sulfidierte Nickel- oder Palladiumschicht abgeschieden wurde. Hier setzt die Kristallisation ein, wenn die Metallsulfidbeugungssignale verschwunden sind. Es wird auch eine laterale Ausbreitung der Kristallisation beobachtet.
Senkrechte Korngrenzen können in den mikroskopischen Untersuchungen kaum festgestellt werden. Insbesondere die scheinbar beliebig zueinander verschobenen Lamellen erlauben keine Zuordnung von durchgängigen Korngrenzen in den Bruchkanten. Die WS_2-Schicht kann man sich bildlich als einen Haufen Spielkarten vorstellen, der beliebig über den Tisch verteilt eine Schicht bildet. Jede Karte überlappt mit einer anderen in der Regel unvollständig und selten stößt eine Karte mit einer Kante direkt an die Kante einer anderen Karte. In REM-Aufnahmen sind diese *Karten* ausgedehnte WS_2-Kristallite mit etwa 10 nm Dicke. Auch in TEM-Aufnahmen an WS_2-Schichten, die mittels reaktiven Magnetronsputterns von einem Wolfram-Target hergestellt wurden, lassen sich mit TEM-Aufnahmen keine Korngrenzen definieren, obwohl die Kristallite nach Auswertung der XRD-Spektren sehr klein sein sollten [89]. Auch hier hilft das Bild mit den *Karten*, dies zu verstehen. Allerdings sind es hier die einzelnen van-der-Waals-Ebenen, die überlappen. Nur in den konturlosen WS_2-Bereichen treten Korngrenzen zu angrenzendem Nickelsulfid und stellenweise zu benachbarten WS_2-Körnern, welche die ganze Schichtdicke durchmessen, auf. Nichtsdestotrotz lässt sich mit dem Korngrenzenmodell von Seto ([71]) das temperaturabhängige Verhalten der Ladungsträgerbeweglichkeit beschreiben. Dieses Modell besagt, dass die Ladungsträger Potentialbarrieren überwinden müssen, die sich durch besetzte Haftstellenzustände an Korngrenzen bilden. Die bestimmte Höhe der Barrieren und die Haftstellenkonzentration in den kristallisierten und sulfidierten WS_2-Schichten haben Werte, die auch für andere polykristalline Schichten bestimmt wurden.

8.3 Zusammenfassung der Sulfidationsexperimente

Auffallend bei den Sulfidationen von Wolframschichten (in Tabelle 8.1) ist unter Anderem die folgende Beobachtung: Befindet sich eine 30 nm dicke Nickelschicht auf einer Wolframschicht, bildet sich zuerst WS_2 in überwiegender (100)-Orientierung bevor es zu einem Umschlag in die (001)-Orientierung kommt. Ist die 30 nm dicke Nickelschicht unter der Wolframschicht, setzt die Sulfidation zu einem späteren Zeitpunkt ein, wobei die Schicht sofort in der (001)-Textur kristallisiert. Für den Fall, dass sich die Wolframschicht auf der Nickelschicht befindet, sulfidiert Nickel erst, wenn es durch die Schicht an die Oberfläche diffundiert ist. Erst wenn Nickel sulfidiert ist, setzt ein unterstützender Effekt für die Sulfidation und die Kristallisation ein. Das Beugungssignal der Nickelschicht auf der Wolframschicht kann nicht verfolgt werden, da die Schicht auf Wolfram als Unterlage offensichtlich anders kristallisiert und somit kein Beugungssignal zu sehen ist (auf der amorphen SiO_2 wächst eine aufgedampfte Nickelschicht in der (111)-Orientierung). Es ist aber davon auszugehen, dass diese Nickelschicht zu einem früheren Zeitpunkt sulfidiert (wie bei den Kristallisationsexperimenten), da sie der H_2S-Atmosphäre von Beginn an offen ausgesetzt ist. Nickelsulfid unterstützt offensichtlich auch bei Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur eine Sulfidation der Wolframschicht. Die Sulfidation und WS_2-Kristallisation setzt schon bei 550 °C ein. Übersteigt dann die Temperatur die eutektische Temperatur, induziert flüssiges Nickelsulfid einen Texturumschlag. Offensichtlich diffundiert dabei Nickel über Korngrenzen auch lateral mehrere hundert Mikrometer in Bereiche, in denen vor der Temperung kein Nickel vorhanden war und unterstützt dort die Sulfidation (Abbildung 5.27). Dort lässt sich mittels EDX nur ein minimales Nickelsignal nachweisen, trotzdem sulfidiert dort die Wolframschicht bei Temperaturen bis 600 °C nach REM-Aufnahmen in gleicher Weise wie in den Bereichen mit Nickel. Nur reicht hier die Nickelmenge bei weiterer Temperaturerhöhung nicht aus, um zu großen Tropfen zusammenzulaufen und so ein laterales Kornwachstum zu induzieren.
Wenn sich 30 nm Pd auf W befinden, kommt es ebenfalls zu einer Sulfidation der Wolframschicht mit (100)-Orientierung. Ein Umschlag zu (001) findet hier allerdings weder bei einer 250 nm dicken noch bei einer 100 nm dicken Wolframschicht statt. Unter diesen Umständen bilden sich keine großen Palladiumsulfidtröpfchen. Die maximale Größe der Palladiumsulfidkristallite in diesem Fall beträgt 100 nm. Dies ist ein

Schichtaufbau	T_1	T_{krist}	Sulf. komplett?	(001)	(100/101) +(110)	Verlauf	$\Delta c/c$ [%]
1000 nm W	640 °C	-	nein	+	-	-	-
1000 nm W auf 30 nm Pd	640 °C	-	nein	+	-	-	-
250 nm W auf 30 nm Pd	560 °C	650 °C	nein	+++	-	von unten	0.28
100 nm W auf 30 nm Pd	540 °C	600 °C	ja	+++	-	von unten	0.28
30 nm Pd auf 100 nm W	560 °C	-	ja	+	+++	von oben	-
30 nm Pd auf 250 nm W	500 °C	-	nein	+	+++	von oben	0.3
250 nm W auf 30 nm Ni	580 °C	-	nein	+	+++	-	-
100 nm W auf 30 nm Ni	570 °C	650 °C	ja	+++	-	von unten	0.225
30 nm Ni auf 100 nm W	510 °C	650 °C	ja	+++	am Anfang	von oben	0.2
30 nm Ni auf 250 nm W	540 °C	650 °C	ja	+++	am Anfang	von oben	0.2
30 nm Ni auf 1000 nm W	540 °C	650 °C	nein	+++	am Anfang	von oben	0.2

Tabelle 8.1: *Zusammenfassung ausgewählter Daten der Sulfidationsexperimente. Dargestellt sind für verschiedene Ausgangsschichtsysteme die Temperatur T_1, bei der die ersten WS_2-Signale zu sehen sind, die Temperatur T_{krist}, bei welcher es zu einem starken Wachstum von (002l)-Signalen kommt (bei welcher auch, falls vorhanden, die (100)-Orientierung wieder verschwindet). In den Spalten (001) und (100/101)+(110) ist jeweils die relative Stärke der bezeichneten Beugunssignale (+++ sehr stark, + vorhanden, - nicht vorhanden) angedeutet. Außerdem ist der Verlauf (von oben zu Substratoberfläche oder von unten zur Schichtoberfläche hin) und die Gitterdehnung $\Delta c/c$ angegeben.*

Indiz dafür, dass größere flüssige Tröpfchen eines Metallsulfids vorliegen müssen, um ein Wachstum von (001)-Kristalliten zu induzieren.
Befindet sich vor der Temperung die Metallschicht unter der Wolframschicht, sulfidiert die Schicht nach dem Verlauf von $I_{(004)}/I_{(002)}$ und nach den REM-Bilder von abgebrochenenen Sulfidierungen von der Substratoberfläche beginnend. Das ist insofern ungewöhnlich, als Sulfidierungen dort beginnen, wo der Kontakt mit der sulfidierenden Atmosphäre besteht [106]. Eine Erklärungsmöglichkeit ist, dass Nickel über Korngrenzen an die Oberfläche der Wolfamschicht diffundiert, sulfidiert und als Nickelsulfid ein Netzwerk bildet, in welchem hohe Diffiusionsraten möglich sind. Dadurch kann Schwefel durch Nickelsulfid bis zur Substratoberfläche transportiert werden, ohne die darüber liegende Schicht zu sulfidieren. Ähnliches wird bei der Oxidierung von Nickel beobachtet, welche bei Anwesenheit von Schwefel sehr viel schneller voranschreitet. Hier bildet Ni_3S_2 ein Netzwerk, welches NiO-Körner einschließt [107] und eine hohe O-Diffusionsrate ins Volumen ermöglicht.

8.4 Modell der Metallsulfid-unterstützten Kristallisation

Die Experimente liefern starke Hinweise darauf, dass eine flüssige Metallsulfid-Phase nötig ist, um eine Kristallisation in einer starken (001)-Textur von anfänglich amorphen WS_{3+x}-Schichten zu erreichen. Für alle Metalle, die starkes WS_2-(001)-Wachstum bewirken, liegt der Startpunkt der Kristallisation im Bereich der eutektischen Temperatur des jeweiligen Metall-Schwefel-Systems, welche zwischen 600 und 700 °C liegt.

Kristallisation mit Nickelsulfidausgangsschichten

Die Existenz der flüssigen Phase wird auch durch Experimente bestätigt, in denen eine Nickelschicht schon vor der WS_{3+x}-Beschichtung sulfidiert wurde, wodurch sich auf dem Substrat voneinander isolierte NiS_x-Kristalliten bildeten. Auch hier setzt eine starke Kristallisation in der (001)-Orientierung ein, aber erst, nachdem alle Nickelsulfid-Beugungssignale verschwunden sind, sich also ein flüssiges Ni-S-Eutektikum gebildet hat. Während des Aufheizens wandelt sich die Nickelsulfidphase von der Ni_3S_4-Phase über die hexagonale NiS-Phase zur Ni_3S_2-Phase um, bevor auch dieses Beugungssignal verschwindet und eine starke WS_2-Kristallisationsstufe einsetzt. Durch Schwefelverlust der Nickelsulfidphasen mit steigender Temperatur verschiebt das Ni-S-System zum Eutektikum und verflüssigt sich. Dies geschieht ebenfalls im Temperaturbereich um 650 °C. Beim Abkühlen tauchen die Nickelsulfidphasen in umgekehrter Reihenfolge auf, was wiederum auf ein flüssiges Eutektikum im Temperaturmaximum, d.h. während der Kristallisation hindeutet.

Direktes Magnetronsputtern bei hohen hohen Substrattemperaturen

Auch direktes reaktives Magnetronsputtern von WS_2 (Sputtern vom W-Target in Ar:H_2S bei $T_{sub} > 600$ °C) führt nur zu starker Kristallisation in der (001)-Textur, wenn die Temperatur 650 °C erreicht und Nickel bzw. Nickelsulfid anwesend ist. Schon eine leicht niedrigere Substrattemperatur von 600 °C führt zu einem schwachen (001)-Wachstum und einem Umschlag zum (100)-Wachstum von WS_2, wie es bei gleicher Temperatur auch ohne die Anwesenheit von Nickel auftritt. Die Anwesenheit von Nickel zeigt in diesem Fall also keinen Effekt. Die flüssigen Nickelsulfidtröpfchen lösen WS_2-Partikel und scheiden sie wieder aus wenn die Löslichkeitsgrenze

überschritten wird, d.h. Übersättigung vorliegt.

Rolle der flüssigen Metallsulfidphase

Eine ähnliche Rolle spielt niedrig-schmelzendes $CuSe_x$ beim Wachstum von polykristallinen $CuInSe_2$-Schichten [108] über physikalische Vakuumverdampfung. Klenk und Mitarbeiter beschrieben eine flüssige Kupferselenid-Phase als den entscheidenden Faktor für das Wachstum der $CuInSe_2$-Körner. Die flüssige Kupferselenid-Phase befindet sich dabei als dünner Film an den Korngrenzen.
Diese durch eine flüssige Phase induzierte Wachstum ist vergleichbar mit dem VLS[1]-Prozess beim Wachstum von Nanostäben mittels Molekularstrahlepitaxie oder chemischer Gasphasenabscheidung (siehe Abschnitt 2.2 und [48]), bei dem aus der Gasphase Moleküle gelöst werden, durch einen flüssigen Tropfen eines Katalysatormaterials diffundieren und auf Grund von Übersättigung der Lösung an der Substratoberfläche bzw. am schon gewachsenen Kristall auskristallisieren. Dort drückt der wachsende Einkristall den flüssigen Tropfen nach oben. Während bei der VLS-Methode die Übersättigung der flüssigen Partikel durch ständigen Nachschub von Material aus der Gasphase erzeugt wird, ist die Ursache der Übersättigung in den Nickelsulfidtröpfchen nicht geklärt. Eine ähnliche Übersättigung wird aber auch bei der Wechselwirkung von flüssigen Nickeltröpfchen mit glasartigen Kohlenstoff beobachtet. Hier lösen die Tröpfchen ungeordnetes Kohlenstoff und kristallisieren Plättchen stark geordnetes Grafit aus [109]. Das Modell der Autoren besagt, dass der Unterschied in der freien Enthalpie zwischen ungeordnetem Kohlenstoff und Grafit, wie er ja auch zwischen amorphem und kristallinen WS_2 vorliegt, die Lösung des glasartigen Kohlenstoffs und die Ausscheidung als Grafit antreibt. Allerdings ist bei der metallsulfid-unterstützten Kristallisation von WS_2 nach den Beobachtungen in dieser Arbeit zum Zeitpunkt der Verflüssigung des Metallsulfids die WS_2-Schicht nicht mehr amorph sondern feinkristallin.
Bei der Metallsulfid-unterstützten Kristallisation von WS_2 verläuft das Wachstum eher seitlich, wenn die WS_2-Schicht in der (001)-Textur kristallisiert. Da die Wachstumsgeschwindigkeit von WS_2-Kristalliten senkrecht zur (001)-Achse am schnellsten ist, drücken wachsende Kristallite die Nickelsulfidtröpfchen zur Seite. Das lässt sich mit dem Wachstum von Grafit-Nanoröhren vergleichen, von welchem Tibbets und Kollegen berichteten [63]. Hier wurde das Wachstum durch ein (nicht flüssiges) Katalysepartikel hervorgerufen, wobei das Wachstum in Richtung

[1] *vapor-liquid-solid growth* ⊣ Gas-Flüssig-Festphasen-Wachstum

der van-der-Waals-Ebenen vonstatten ging. Dies liegt in der starken Anisotropie der Oberflächenenergie der van-der-Waals-Oberflächen und der dazu senkrechten Oberflächen [110] begründet. Bei WS_2 ist diese Anisotropie ähnlich, wodurch das System bestrebt ist, möglichst wenige offene (100)-Flächen zu produzieren, um die freie Enthalpie zu minimieren. Die WS_2-Partikel in der übersättigten Lösung WS_2 in NiS_{eut} kristallisieren hier an der Grenzfläche zwischen NiS_{eut}-Tröpfchen und WS_2. Die Abbildung 8.1 zeigt eine Oberfläche einer kristallisierten Schicht. Hier erkennt man im Bereich der Nickelsulfid-Kristallite, die Ausdehnungen von etwa 1 µm haben, WS_2-Kristallite mit eben solchen lateralen Ausdehnungen. Die Nickelsulfidkristallite ziehen regelrechte Spuren mit lateral großen WS_2-Kristalliten hinter sich her. Auch die Experimente mit den strukturierten Nickelschichten deuten auf eine laterale Bewegung des Nickels bzw. des Nickelsulfids im WS_2, während an Stellen ohne WS_2 keine seitliche Bewegung von Nickel oder Nickelsulfid stattfindet. Das laterale (001)-Wachstum geschieht über die großen (>1 µm) Nickelsulfidtröpfchen. Dies zeigten auch die Kristallisationen von WS_2-Schichten auf den fotolithographisch strukturierten Nickelschichten, wo in nicht mit Nickel beschichtete Bereiche Nickel bzw. Nickelsulfid diffundiert und dort kleine (<300 nm) Nickelsulfidtröpfchen bildet, welche ein schwaches laterales Kornwachstum auslösen. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass auf Grund des Gibbs-Thomson-Effekts (Gleichung 2.2) die Übersättigung der kleinen flüssigen Tröpfchen sinkt und somit das Wachstum von WS_2-Kristalliten vermindert wird. Der kritische Wert des Durchmessers, unterhalb dessen es zu keinem WS_2-Kornwachstum kommt, wäre in diesem Fall für flüssiges Nickelsulfid und festes WS_2 300 nm.

Temperungen bei verschiedenen Temperaturen

Die Untersuchungen der bei verschiedenen Temperaturen getemperten Schichten (siehe Abschnitt 4.6), insbesondere der Vergleich der röntgenographischen und der elektrischen Eigenschaften lassen auf einen mehrstufigen Prozess der metallinduzierten Kristallisation schließen. Die Schichten, bei denen die Temperungen bei niedrigeren Temperaturen (T<620 °C) abgebrochen wurden, sind, beurteilt anhand der WS_2-(002)-Intensität aus der Röntgenbeugung, sehr gut kristallisiert, wobei aber auch ein kleiner Anteil von aufrecht stehenden WS_2-Kristalliten vorliegt. REM-Aufnahmen der Oberflächen zeigen nur lateral kleine Kristallite (etwa 100 nm). Desweiteren erreichen die Nickelsulfidkristallite kleinere mittlere Ausdehnungen. Insbesondere bei der

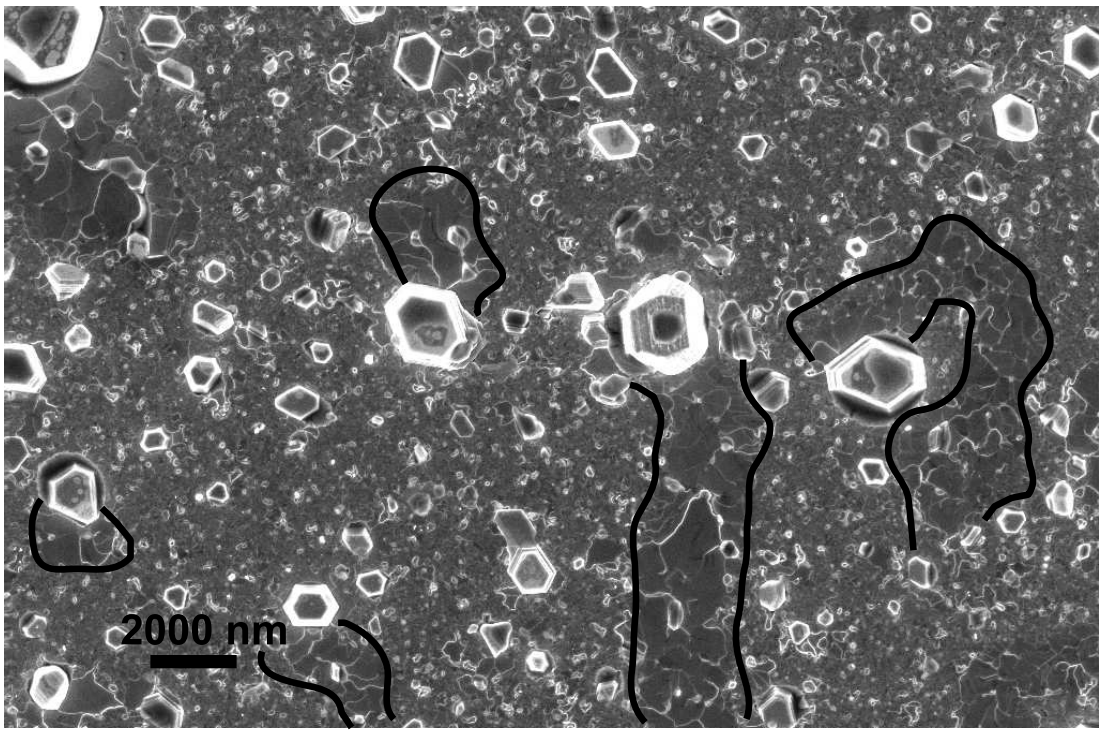


Abbildung 8.1: *Oberfläche einer kristallisierten WS_2-Schicht. Markiert sind Gebiete mit lateral großen WS_2-Kristalliten.*

Probe, die schnell abgekühlt wurde, erscheinen die Nickelsulfidkristallite als kleine Punkte mit maximal 10 nm Ausdehnung. Sie scheinen vorzugsweise an Korngrenzen von WS_2-Kristalliten zu liegen. Van der Meer und Mitarbeiter berichten über die Sulfidation von NiW-Katalysatoren [44]. Dort lagert sich während der Sulfidation Ni vorzugsweise an den offenen Bindungen am Rand der van-der-Waals-Ebenen von WS_2-Kristalliten an, so dass sich dort eine Ni-W-S-Phase bildet und auch NiS-Partikel vorliegen. Ähnliches könnte im Fall der Nickelsulfid-unterstützten Kristallisation vorliegen. Am Anfang des Heizens verteilt sich Nickel homogen in der noch feinkristallinen WS_2-Schicht (siehe Abbildung 4.51), so dass dadurch das Wachstum der (002)-Kristallite (ohne Promotor kristallisiert die Schicht äußerst schwach) initiiert wird. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die Anlagerung von Ni an den WS_2-Kanten (den (100)-Flächen) die Grenzflächenenergie herabgesetzt wird. Das wiederum erhöht nach Turnbull und Fisher die Beweglichkeit der beteiligten Atome und die Keimbildungsrate [111]. Vergleichbar ist der Prozess auch mit dem Fall der Al-unterstützen Kristallisation (AIC = *aluminum induced crystallization*) von amorphem Silizium [112–114]. Bei diesem Prozess kommt es nach einem Modell von Ashtikar und Sharma [115] zu einer Diffusion von Aluminiumatomen auf Zwischengitterplätze des Siliziums. Dadurch werden gesättigte kovalente Bindungen aufgebrochen und es entstehen ungesättigte Bindungen [116], die sich wie metallische Bindungen verhalten. Da die ungesättigte kovalente Bindung schwächer als die gesättigte ist, erhöht sich neben der Elekronenmobilität durch ein Absinken der Aktivierungsenergie der Silizium-Dissoziation auch die atomare Mobilität. Das bewirkt eine niedrigere Kristallisationstemperatur, da die Transformation vom amorphem zum kristallinem Zustand Umordnungen auf atomarer Ebene bedingt. Im Fall der metallsulfid-unterstützten Kristallisation von WS_2 ist es möglich, dass sich Nickelatome auf Zwischengitterplätze des trigonal prismatischen WS_2-Gitters setzen und somit kovalente W-S-Bindungen aufbrechen.

Wird die Kristallisation nach der ersten Kristallisationsphase abgebrochen, ist die Schicht schon stark texturiert, wobei sich neben (001) auch andere Orientierungen zeigen. Die elektrischen Eigenschaften (hohe Leitfähigkeit und hohe Ladungsträgerkonzentration) sind aber offensichtlich durch eine metallische Phase über die Korngrenzen bestimmt (siehe Kapitel 6.2).

Tempern oberhalb der eutektischen Temperatur

Bei weiterem Temperaturanstieg läuft Nickelsulfid zusammen und bildet größere Tröpfchen. Diese erhalten durch die erhöhte Temperatur eine gesteigerte Beweglichkeit und bewegen sich durch die Schicht, was ein weiteres laterales Kornwachstum ähnlich dem Gas-Flüssig-Festphasen-Mechanismus (siehe Abschnitt 2.2) beim Wachstum von einkristallinen Nanostäben hervorruft. Dies wird dadurch bestätigt, dass auch bei hohen (>630°C) Temperaturen abgeschreckte Proben ausschließlich voneinander isolierte Nickelsulfid-Kristallite aufweisen (Bei Nickeldicken unter 30 nm und WS_{3+x}-Dicken von 300 nm). In EDX-Messungen findet sich bei den gut kristallisierten Schichten (300 nm WS_{3+x} auf 20 nm Ni oder Pd) in der Regel kein Nickel an den Grenzen zwischen den WS_2-Kristalliten, welche Ausdehnungen von mehreren Mikrometern haben. Die über die elektrischen Eigenschaften solcher Schichten ermittelten Werte für die Ladungsträgerbeweglichkeit kommen bei diesen Schichten denen von WS_2-Einkristallen nahe.

Variation der Promotormenge

Mit steigender Promotormenge steigt die kristalline Qualität. Die Korngröße senkrecht zur Schichtoberfläche lässt sich aus den Röntgenbeugungsmessungen auf Grund des großen Fehlers nicht bestimmen. Sie muss größer als 100 nm sein. Allerdings erkennt man eine Abnahme der nicht-uniformen Gitterdehnung von WS_2(001). Dies lässt auf eine Abnahme der Versetzungsdichte in den WS_2-Kristalliten mit steigender Promotormenge schließen.
Je größer das Ni/W-Verhältnis desto größer die Nickelsulfidtröpfchen und desto höher ist auch der Anteil der WS_2-Kristallite, die in REM-Aufnahmen der Bruchkanten konturlose Seitenflächen aufweisen (Abbildung 4.20 und 4.16).

Seitliche Bewegung der Metallsulfid-Tröpfchen durch die WS_2-Schicht

In den REM-Bruchkanten-Aufnahmen aller WS_2-Schichten grenzen konturlose WS_2-Kristallite immer an Nickelsulfid, das die gleiche Dicke wie der WS_2-Kristallit hat (Abbildung 4.20 und 4.17). Das Wachstum dieser WS_2-Kristallite ist offensichtlich eng verbunden mit dem benachbarten Nickelsulfidkristallit. Dieses war während der Kristallisation flüssig und löst amorphes Wolframsulfid und scheidet lateral großflächiges WS_2 an der Grenzfläche Ni-S_{eut}-WS_2 wieder aus und bewegt sich dabei durch die Schicht. Dabei kommt es auch zu einem seitlichen Transport von W-Atomen von min-

destens 1 µm im flüssigen Nickelsulfid. Während das Substrat vor der Temperung homogen mit WS_{3+x} beschichtet war, findet sich in und unter den großen Nickelsulfid-Flächen nach Abkühlung kein Wolfram, welches also verdrängt bzw. im flüssigen Nickelsulfid transportiert worden sein muss (Abbildung 4.20).
Ist das Nickel/WS_{3+x}-Verhältnis klein (1000 nm WS_{3+x} auf 10 nm Ni), kommt es ebenfalls zu einer Kristallisation. Dabei sind die kristallisierten WS_2-Plättchen ohne Vorzugsorientierung in der Schicht verteilt.

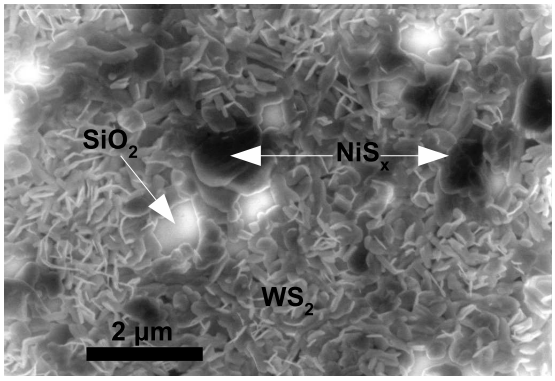


Abbildung 8.2: *Bei T=250 °C abgeschiedene WS_2-Schicht, die anschließend bei 700 °C getempert wurde.*

Diffusion des Promotors in die amorphe WS_{3+x}-Schicht

Eine bei erhöhter Substrattemperatur (T≈250 °C) abgeschiedene Schicht wächst als nanokristalline WS_2-Schicht. Diese Schicht kristallisiert bei der Temperung nur sehr schwach weiter. Eine amorphe WS_{3+x}-Ausgangsschicht ist für die nickelinduzierte Kristallisation keine zwingende Bedingung. Das zeigt das Experiment, in dem eine Temperung unterbrochen wurde (Exp. H787, Abbildung 4.41). In der nichtamorphen Schicht kommt es bei erneuter Temperung bei höheren Temperaturen zu einem weiteren Kornwachstum. Desweiteren zeigt sich zum Beispiel ein Nickelsulfid-induzierter Texturumschlag bei der Sulfidierung von Wolframschichten. Das starke (001)-Wachstum setzt erst ein, wenn die Schicht schon komplett sulfidiert ist und zu diesem Zeitpunkt nicht amorph sondern kristallin in der (100)-Vorzugsorientierung vorliegt (Abbildung 5.4). Der Unterschied kann darin liegen, dass sich Nickel bei kristallin gewachsenen Schichten durch Diffusion nicht homogen in der Schicht verteilen kann und auch die Schicht nur stellenweise durchdringen und an die Oberfläche als Nickelsulfid kommen kann. Dies zeigt die REM-Aufnahme dieser Schicht in der Abbildung 8.2, wo Nickelsulfid erst in flüssiger Form und zu Tröpfchen zusammengelaufen, durch einzelne Pfade an die Oberfläche gedrungen ist. Der Promotor muss sich also homogen in der Schicht verteilt haben, um ein Kornwachstum zu

ermöglichen. Das kann er in amorphem Wolframsulfid und nicht in schon kristallinem WS_2.

Strukturierte Nickelschichten

Diese Annahme bestätigen die Experimente mit den strukturierten Nickelschichten. Die Verteilung der Nickelsulfidkristallite an Stellen, wo sich kein Wolframsulfid befindet, ist eine gänzlich andere als im Wolframsulfid. In der WS_2-Schicht verteilt sich Nickel homogen und bewirkt somit eine kristallisierte Schicht, die sich nicht von den Schichten mit nicht-strukturiertem Nickel unterscheidet. Die Kristallisation beginnt hiernach durch das in der amorphen Wolframsulfidschicht befindliche Nickel bzw. Nickelsulfid, welches durch wachsende WS_2-Kristallite eine seitliche Bewegung erfährt und somit zu Tropfen zusammengeschoben wird. Anschließend sind Nickelsulfidkristallite beliebig verteilt und bilden teilweise über 20 µm ausgedehnte Ansammlungen von NiS-Kristalliten.
Werden Wolframschichten bei Anwesenheit von Nickel getempert, bilden sich anfangs an den Kanten von kleinen WS_2-Kristalliten eine Ni-W-S-Phase und NiS-Partikel, die die Sulfidation verstärken. Zu diesem Zeitpunkt ist die Schicht nahezu komplett sulfidiert, die Kristallite aber zufällig, wenn auch überwiegend in der (100)-Richtung, orientiert. Überschreitet die Temperatur die eutektische Temperatur der Ni-S-Phasensystems, kommt es durch flüssiges Nickelsulfid zu einem Kornwachstum, was dem gleichen Mechanismus unterliegt wie die Kristallisation der amorphen Wolframsulfidschichten. Besonders fällt das auf, wenn sich die zusätzliche Metallschicht auf der Wolframschicht befindet. Dann sulfidiert die Schicht erst komplett mit einem hohen Anteil (100)-orientierter Kristallite, um dann schlagartig, induziert vom flüssigen Nickelsulfid, in der (001)-Textur zu kristallisieren.

Modell

Für die nickelsulfid-unterstützte Kristallisation von amorphen WS_{3+x}-Schichten kann so das folgende Modell entwickelt werden (für die palladiumsulfid-unterstützte Kristallistion gilt analoges):

1. T>200 °C: die Nickelschicht unter der schwefelreichen amorphen Wolframsulfidschicht sulfidiert. Der Schwefel dazu stammt aus der WS_{3+x}-Schicht, die bei einer Temperatur von 250 °C überschüssigen Schwefel abgibt und zu amorphem

(kein Röntgensignal) WS_2 reduziert wird. Dabei diffundiert Nickel bis zur Oberfläche der Wolframsulfidschicht, so dass es homogen in der Schicht verteilt ist.

2. 300 °C<T<600 °C: Nickelatome bewirken eine Erhöhung der atomaren Beweglichkeit und somit ein Wachstum von WS_2-Kristalliten. Nickel bleibt als Nickelsulfid an den Korngrenzen der wachsenden WS_2-Kristallite, welche maximale Ausdehnungen von 200 nm erreichen.

3. T>650 °C: Nickelsulfid verflüssigt sich und läuft zu Tröpfchen zusammen. Die Nickelsulfidtröpchen lösen Wolfram, übersättigen und scheiden Wolframsulfidkristallite aus. Es kommt zu einem lateralen Kornwachstum. Dazu müssen sich die Tröpfchen parallel zur Schichtoberfläche bewegen.

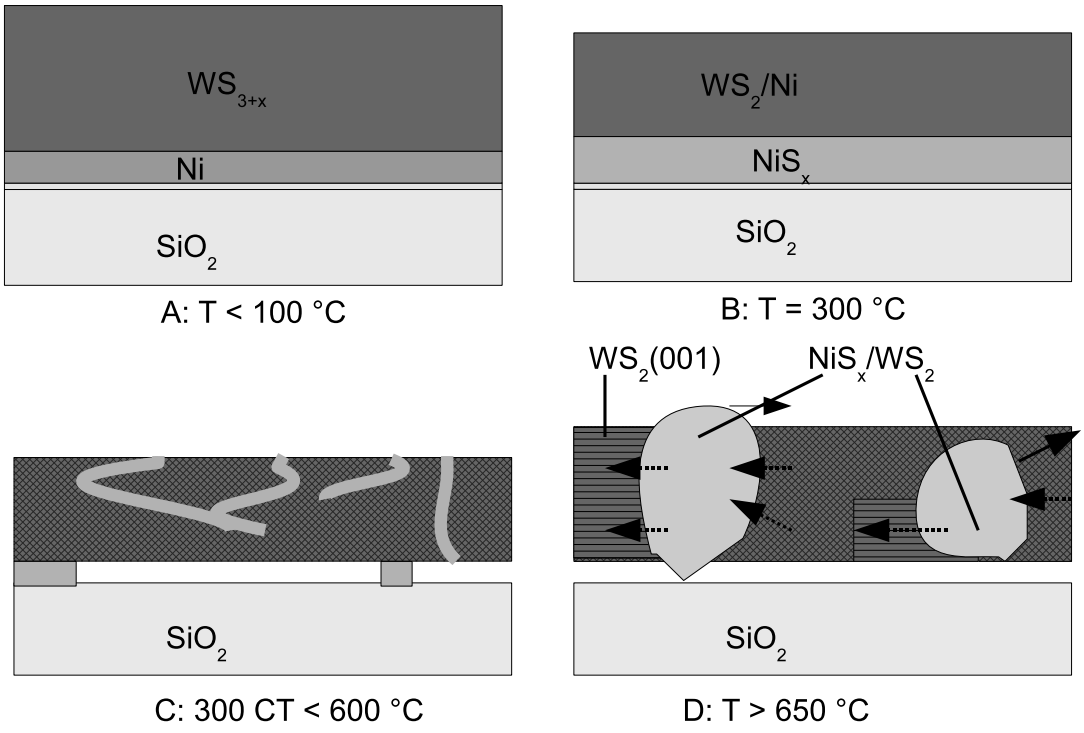


Abbildung 8.3: *Modell der Nickelsulfid-unterstützten Kristallisation. Phase A, T<100°C: schwefelreiche röntgenamorphe Wolframsulfidschicht auf einer Nickelschicht. Phase B, T=300 °C: Die Nickelschicht ist sulfidiert. Nickel verteilt sich durch Diffusion homogen in der WS_{3+x}-Schicht. Phase C, 300 °C<T<600 °C: WS_2 beginnt zu kristallisieren, Ni bzw. Nickelsulfid befindet sich an Korngrenzen. Phase D, T>650 °C: Es bildet sich ein flüssiges Ni-S-Eutektikum, welches zu Tröpfchen zusammenläuft. Nickelsulfidtröpfchen lösen WS_2-Kristallite bis zur Sättigungsgrenze und scheiden durch Auskristallisation an der Grenzfläche WS_2 wieder aus. Die Tropfen bewegen sich dabei seitlich durch die Schicht.*

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden hochtexturierte dünne Wolframdisulfidschichten auf zwei verschiedene Weisen hersgestellt. Einerseits wurden amorphe schwefelreiche Wolframsulfidschichten mittels Metallsulfid-Unterstützung bei hohen Temperaturen kristallisiert und andererseits Wolframschichten mit Metallsulfid-Unterstützung sulfidiert. Die Substrate sind dünn mit einem Metall (Ni, Pd, Co) beschichtet. Die Kinetik des metallsulfid-unterstützten Kristallwachstums beim Tempern in H_2S-Atmosphäre wurde mittels in-situ-energiedispersiver Röntgenbeugung untersucht. Erste Beugunssignale von WS_2 erscheinen bereits bei Temperaturen von 500 °C. Hier treten neben den (002*l*)-Beugungssignalen (*l=1-4*) auch die Signale der Orientierungen (100), (101), (103), (105) und (110) auf. Bei den verwendeten Metallen kommt es aber erst bei Temperaturen oberhalb der jeweiligen eutektischen Temperatur des Metall-Schwefel-Phasensystems zu einem starken Anstieg der zu (001)-Familie gehörenden WS_2-Beugungssignale. Die Beugungssignale der zu diesem Zeitpunkt schwach ausgeprägten anderen Orientierungen verschwinden wieder. Für die Phasensysteme Nickel, Palladium und Kobalt mit Schwefel liegen die eutektischen Temperaturen zwischen 600 und 700 °C. Im Phasensystem Eisenschwefel beträgt die eutektische Temperatur 988 °C. In dieser Arbeit wurde bei der Verwendung einer Fe-Schicht kein Wachstum der Kristlallite in der (001)-Orientierung gefunden. Stattdessen wuchsen die Kristallite in der Schicht überwiegend in der (100)- und (110)-Orientierung. Die mit Nickel-, Kobalt- oder Palladiumsulfid-Unterstützung kristallisierten Wolframdisulfidschichten weisen eine starke (001)-Textur auf, d.h. die van-der-Waals-Ebenen sind parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Das ist eine wichtige Bedingung für die Verwendung von WS_2 als Absorberschichten in Solarzellen.

Die Aufheizrate bei der Temperung spielt keine Rolle für die am Ende erreichten Schichteigenschaften. Bei einer Dicke der amorphen WS_{3+x}-Schicht von 300 nm reicht eine 5 nm dicke Nickel- oder Kobaltschicht, um die Schicht in einer starken (001)-Textur kristallisieren zu lassen. Eine unterstützende Palladiumschicht muss bei gleicher WS_{3+x}-Dicke mindestens 10 nm dick sein. Mit zunehmender Metallschichtdicke steigt die kristalline Qualität der WS_2-Schichten. Das macht sich in der Abnahme

der nicht-uniformen Gittderdehnung der Kristallite mit zunehmender Promotormenge bemerkbar.
Am Anfang des Temperprozesses zwischen 200 und 300 °C, gibt die amorphe schwefelreiche WS_{3+x}-Schicht überschüssigen Schwefel ab und sulfidiert die Metallschicht. Zum gleichen Zeitpunkt verteilen sich die Metallatome homogen in der weiterhin amorphen WS_2-Schicht. Die homogene Verteilung des Promotors in der noch feinkristallinen WS_2-Schicht ist eine Bedingung für die metallsulfid-unterstützte Kristallisation. Ab Temperaturen um 500 °C kommt es zu dem nanokristallinen Wachstum von WS_2. Bricht man die Kristallisation zu dem Zeitpunkt, kurz bevor die eutektische Temperatur erreicht ist, ab, zeigt die resultierende Schicht eine hohe Leitfähigkeit, eine hohe Ladungsträgerkonzentrationen und metallisches Verhalten bei temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen. Erst bei einer weiteren Temperaturerhöhung wachsen auch lateral große (bis 10 µm) WS_2-Kristallite. Es bilden sich p-halbleitende Schichten mit hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten 15 cm^2/Vs für nickelsulfid-unterstützt und 80 cm^2/Vs für palladiumsulfid-unterstützt kristallisierte Schichten. Die über die temperaturabhängigen Hall-Messungen nach dem Korngrenzenmodell von Seto bestimmten Barrierenhöhen liegen bei 50 mV, woraus sich Haftstellenkonzentrationen an den Korngrenzen ergeben, die in der Größenordnung 10^{12} cm^{-2} liegen. Bei höheren Substrattemperaturen während des Temperns steigen die Ladungsträgerbeweglichkeiten in den WS_2-Schichten. So wurden mittels Hall-Messungen für Schichten, die bei 650 °C mit Palladiumsulfid-Unterstützung kristallisiert wurden, 40 cm^2/Vs gemessen, für bei 700 °C kristallisierte 80 cm^2/Vs. Gleichzeitig ist bei höherer Heiztemperatur die Haftstellenkonzentration und damit die Barrierenhöhe an den Korngrenzen niedriger.
Ein Schlüsselexperiment, welches ein starkes Indiz auf eine für das Kristallwachstum verantwortliche flüssige Phase liefert, ist das Wachstum einer kristallinen Schicht mittels direkten reaktiven Magnetronsputterns bei Substrattemperaturen im Bereich der eutektischen Temperatur des Nickel-Schwefel-Phasensystems. Bei einer Temperatur von 600 °C wächst die Schicht nur anfänglich in der (001)-Textur (wenige Nanometer). Nach einem Texturumschlag wächst die Schicht ausschließlich in der (100)- und (110)-Orientierung. Das ist unabhängig davon, ob das Substrat mit Nickel beschichtet war oder nicht. Beträgt jedoch die Substrattemperatur bei der Schichtabscheidung 650 °C, wächst die Schicht in einer starken (001)-Orientierung, wenn das Substrat mit Nickel beschichtet war.
Der zweite untersuchte Weg, stark (001)-texturierte WS_2-Schichten herzustellen, ist die metallsulfid-unterstützte Sulfidation von Wolframschichten. Ohne eine zusätzliche

Metallschicht sulfidiert eine Wolframschicht während einer standardmäßigen zehnminütigen Temperung auf 700 °C in H_2S-Atmosphäre (10 Pa) nicht. Mit einer Metallschicht (Pd, Ni) sulfidiert die Wolframschicht und kristallisiert bei Temperaturen oberhalb der eutekischen Temperatur des Phasensystems Metall-Schwefel in einer starken (001)-Textur. Der Verlauf der Sulfidation hängt davon ab, ob die Metallschicht sich vor der Sulfidation auf der Wolframschicht oder unterhalb auf der Substratoberfläche befand. Befindet sich eine Nickelschicht oder eine Palladiumschicht auf der Substratoberfläche unter der Wolframschicht, beginnt die Sulfidation in dem Moment, in welchem die Nickel- oder Palladiumschicht an die Oberfläche gedrungen ist und sulfidiert ist. Die entstandenen WS_2-Schichten weisen eine starke (001)-Textur auf.
Wenn sich eine Nickelschicht auf der Wolframschicht befindet, läuft der Sulfiationsprozess in zwei Schritten ab. Bei Temperaturen von 500-600 °C sulfidiert eine 250 nm dicke Wolframschicht komplett, wenn sich eine 30 nm dicke Nickelschicht auf der Wolframschicht befand. In der Schicht überwiegen die (100) und die (110)-Orientierung. Im zweiten Schritt kommt es bei einer weiteren Temperaturerhöhung bei den gleichen Temperaturen wie bei der Kristallisation aus WS_{3+x}-Schichten zu einer Umkristallisation in der (001)-Orientierung, wobei alle anderen Orientierungen verschwinden. So ist es sogar möglich, durch unvollständige Sulfidation einer dicken Wolframschicht (30 nm Nickel auf 1000 nm Wolfram) hochtexturierte WS_2-Schichten auf Wolfram zu bilden. Die Restwolframschicht könnte somit in Dünnschichtsolarzellen als Rückkontakt verwendet werden.
Befindet sich Palladium auf der Wolframschicht, sulfidiert die Schicht zu (100) und (110)-orientierten WS_2. Hier passiert kein Umschlag zu (001)-orientierten WS_2.
Strukturell und morphologisch unterscheiden sich die mittels Sulfidation hergestellten Schichten nicht von denen über die Kristallisation der amorphen Schichten hergestellten Schichten. Die über Sulfidation hergestellten WS_2-Schichten besitzen elektrische Eigenschaften, die vergleichbar zu den kristallisierten Schichten sind. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten erreichen Werte von bis zu 20 cm^2/Vs. Über die thermische Aktivierung der Beweglichkeit ergeben sich Haftstellenkonzentrationen, die ebenfalls in der Größenordnung von 10^{12} cm^{-2} liegen. Optische Messungen an sulfidierten Schichten zeigen allerdings eine starke Absorption im Bereich der Bandlücke, was auf metallische Kleinsteinschlüsse in der halbleitenden Schicht hindeutet.
Durch die gezielte Strukturierung der Metallschicht mittels photolithographischer Masken oder Aufdampfmasken aus einer Monolage monodisperser Polystorol-Kügelchen wurde die laterale Ausbreitung der Kristallisation und der Sulfidation untersucht. Bei der Kristallisation aus WS_{3+x}-Schichten zeigen Experimente mit struk-

turierten Nickelschichten eine laterale Diffusion des Nickels. Dies löst auch Kristallisation von stark (001)-texturierten WS_2-Schichten in mehreren Mikrometer entfernten Bereichen aus. In weiter entfernten Bereichen tritt eine Kristallisation mit lateral kleinen (001)-orientierten WS_2-Kristalliten auf. Zusätzlich gibt es bis zu 100 µm lange und etwa 500 nm breite (100)-orientierte Kristallite in der Schicht. Die Dichte dieser Kristallite nimmt mit zunehmenden Abstand zum ursprünglichen Nickelgebiet ab. Bei Entfernungen größer als 200 µm behält die Schicht die Struktur, wie sie auch Schichten, die komplett ohne Promotor getempert wurden, besitzen.
Durch laterale Diffusion von Nickel oder Palladiumatomen bei Sulfidationsexperimenten in hunderte Mikrometer von ursprünglichen mit Nickel oder Palladium beschichteten Gebiet, sulfidiert die Schicht auch an Stellen, in denen sich vor der Temperung keine zusätzliche Metallschicht auf oder unter der Schicht befand. Da hier nicht genug unterstütztendes Metallsulfid für eine Tröpfchenbildung vorhanden ist, stoppt die Sulfidation auch bei Temperatureröhung auf 700 °C nach dem ersten Schritt und die sulfidierte Schicht weist aufrechtstehende WS_2-Kristallite wie die bei 600 °C sulfidierten Schichten auf.

9.1 Ausblick

In allen Experimenten beobachtet man eine unterstützende Wirkung der Metallsulfide schon bei Temperaturen unterhalb der eutektischen Temperatur im Metall-Schwefel-System. Für das entwickelte Modell der metallsulfid-unterstützten Kristallisation wird angenommen, dass Metallatome an Zwischengitterplätze des WS_2-Gitter diffundieren und damit auch kovalente Bindungen aufbrechen. Ungesättigte kovalente Bindungen erhöhen die Beweglichkeiten der beteiligten Atome, so dass es zu Umordnung und somit zu einem Kornwachstum kommen kann. Im ersten Schritt der Sulfidation von Wolframschichten mit einer Nickel- oder Palladiumschicht an der Oberfläche diffundiert Nickel oder Palladium mit Schwefel entlang der W-Korngrenzen, bricht Bindungen auf und fördert so die Sulfidation. Die zweite Phase (die starke (001)-Kristallisation) wird dann durch die flüssige Metallsulfidphase induziert. Für ein besseres Verständnis insbesondere des ersten Schrittes bedarf es in Zukunft weiterer Experimente. So könnte man Wolframsulfid gleichzeitig mit Nickel sputtern, um eine W-S-Ni-Legierung abzuscheiden. Die Temperung einer solchen Schicht sollte bei ausreichender Nickelmenge nach dem Modell auch hochtexturierte WS_2Schichten liefern.

Trotz der hervorragenden strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften

der WS_2-Schichten, die auch auf metallischen Rückkontakten, wie TiN-Schichten, hergestellt werden können, war es nicht möglich, darauf aufbauend pn-Übergänge für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen zu realisieren. Untersuchungen mit der Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskop zeigten Kurzschlüsse zum Rückkontakt über Korngrenzen in der WS_2-Schicht. Auch bei seitlichen Anordnungen von einem transparenten Oxidschichtstreifen und einem metallischen Kontaktstreifen zeigten sich ausschließlich ohmsche Kennlinien. An der Präparation von pn-Übergängen und Solarzellen soll in Zukunft mit der Variation der Prozessparameter Temperatur, H_2S-Druck beim Tempern, Metall-zu-WS_{3+x}-Verhältnis, Schichtdicke, Dauer der Temperung gearbeitet werden.

Literaturverzeichnis

[1] N. S. Lewis. Powering the planet. *MRS Bulletin*, 32:808, 2007.

[2] M. I. Hoffert, K. Caldeira, A. K. Jain, E. F. Haites, L. D. Harvey, S. D. Potter, M. E. Schlesinger, S. H. Schneider, R. G. Watts, T. M. L. Wigley, und D. J. Wuebbles. *Nature*, 395(6705):881, 1998.

[3] Teske und Macias, Greenpeace und European Photovoltaic Industry Association. Solar Generation V, www.greenpeace.org/international/press/reports/solar-generation-v-2008, 2008.

[4] M.A. Green. *Energy Policy*, 28:989, 2000.

[5] H. Tributsch. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 81:361, 1977.

[6] H. J. Lewerenz, A. Heller, und F. J. DiSalvo. *J. Am. Chem. Soc.*, 102(6):1877, 1980.

[7] R. Tenne und A. Wold. *Appl. Phys. Lett.*, 47:707, 1981.

[8] G. Prasad und O. N. Srivastava. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 21(6):1028, 1988.

[9] A. Jäger-Waldau, M.Ch. Lux-Steiner, und E. Bucher. *Solid State Phen.*, 37:479, 1994.

[10] R. G. Dickinson und L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, 45(6):1466–1471, 1923.

[11] J.A. Wilson und A.D. Yoffe. *Adv. Phys.*, 18:193, 1969.

[12] S. Fiechter. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 83(4):459, 2004.

[13] A. Aruchamy. volume 14. Kluwer Academic Publisher, 1992.

[14] A. Jäger-Waldau. *Herstellung und Charakterisierung der Übergangsmetalldichalkogenide MoS_2, $MoSe_2$, WS_2 und WSe_2 als Dünnfilme für die Photovoltaik*. Doktorarbeit, Universität Konstanz, 1993.

[15] J. W. Chung, Z. R. Dai, und F. S. Ohuchi. *J. Cryst. Growth*, 186(1-2):137, 1998.

[16] V. Weiß, R. Mientus, und K. Ellmer. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 721:131, 2002.

[17] V. Weiß, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, U. Bloeck, I. Sieber, K. Ellmer, R. Mientus, und F Porsch. *J. Appl. Phys.*, 95(12):7665, 2003.

[18] K. Ellmer, R. Mientus, S. Seeger, und V. Weiß. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 201:R97, 2004.

[19] M. Genut, L. Margulis, G. Hodes, und R. Tenne. *Thin Solid Films*, 217:91, 1992.

[20] M. Genut, L. Margulis, R. Tenne, und G. Hodes. *Thin Solid Films*, 219(1-2):30, 1992.

[21] G. Salitra, G. Hodes, E. Klein, und R. Tenne. *Thin Solid Films*, 245(1-2):180, 1994.

[22] A. Matthäus, A. Ennaoui, S. Fiechter, S. Tiefenbacher, T. Kiesewetter, K. Diesner, I. Sieber, W. Jaegermann, T. Tsirlina, und R. Tenne. *J. Electrochem. Soc.*, 144(3):1013, 1997.

[23] C. Ballif, M. Regula, P. E. Schmid, M. Remškar, R. Sanjinés, und F. Lévy. *Appl. Phys. A*, 62:543, 1996.

[24] A. Ennaoui, S. Fiechter, K. Ellmer, R. Scheer, und K. Diesner. *Thin Solid Films*, 261(1-2):124–131, 1995.

[25] E. Rasmanis. *Proc. Nat. Electron. Conf.*, 20:212, 1964.

[26] M. Regula, C. Ballif, M. Remškar, und F. Lévy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(4), 1997.

[27] M. Regula, C. Ballif, und F. Lévy. *J. Cryst. Growth*, 193(1-2):109, 1998.

[28] O. Lignier, G. Couturier, und J. Salardenne. *Journal of Applied Physics*, 82(12):6110, 1997.

[29] O. Lignier, G. Couturier, J. Tedd, D. Gonbeau, und J. Salardenne. *Thin Solid Films*, 299(1-2):45, 1997.

[30] H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich, und E. Bugiel. *Phys. Rev. Lett.*, 69(3):450, 1992.

[31] A. Oberlin und G. Terriere. *J. Microsc.*, 18:247, 1973.

[32] A. Oberlin. *Chem. Phys. Carb.*, 22:1, 1989.

[33] O. Lignier, G. Couturier, und J. Salardenne. *Thin Solid Films*, 338(1-2):75, 1999.

[34] A. S. Schwartz und J. C. Bokros. *Pergamon Press Ltd.*, 5:325, 1967.

[35] S. B. Sadale, S. R. Barman, und P. S. Patil. *Appl. Surf. Sci.*, 253(7):3489, 2007.

[36] S. B. Sadale und P. S. Patil. *J. of Cryst. Growth*, 290(2):363, 2006.

[37] S. B. Sadale, S. R. Barman, und P. S. Patil. *Thin Solid Films*, 515(5):2935, 2007.

[38] T. A. Pecoraro und R. R. Chianelli. *J. Catal.*, 67(2):430, 1981.

[39] H. Wise. *Polyhedron*, 5:145, 1986.

[40] E. J. M. Hensen, H. J. A. Brans, G. M. H. J. Lardinois, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, und R. A. van Santen. *J. Catal.*, 192(1):98, 2000.

[41] T. Osaki, H. Taoda, T. Horiuchi, und H. Yamakita. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 51(1):39, 1993.

[42] T. Osaki, T. Horiuchi, K. Suzuki, und T. Mori. *Appl. Catal., A*, 155(2):229, 1997.

[43] W. R. A. M. Robinson, J. A. R. van Veen, V. H. J. de Beer, und R. A. van Santen. *Fuel Process. Technol.*, 61(1-2):103, 1999.

[44] Y. van der Meer, E. J. M. Hensen, J. A. R. van Veen, und A. M. van der Kraan. *J. Catal.*, 228(2):433, 2004.

[45] P. C. L'Argentiere und N. S. Figoli. *Catal. Lett.*, 53(3):149, 1998.

[46] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, und F. Besenbacher. *J. Catal.*, 197(1):1, 2001.

[47] M. V. Landau, L. I. Nikulina, B. K. Nefedov, und A. A. Slinkin. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 25(1-2):115, 1984.

[48] R.S. Wagner und W.C. Ellis. *Appl. Phys. Lett.*, 4(5):89, 1964.

[49] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, und S. M. Arnold. *J. Appl. Phys.*, 35(10):2993, 1964.

[50] G. A. Bootsma und H. J. Gassen. *J. Cryst. Growth*, 10(3):223, 1971.

[51] H. Nelson. *RCA Rev.*, 24:603, 1963.

[52] H. G. B. Hicks und D. F. Manley. *Solid State Commun.*, 7(20):1463, 1969.

[53] Haruo Nagai. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 12(1-4):271, 1986.

[54] Kazuo Nakajima. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 12(1-4):97, 1986.

[55] L. Schubert, P. Werner, N. D. Zakharov, G. Gerth, Kolb F. M., L. Long, U. Gösele, und T.Y. Tan. *Appl. Phys. Lett.*, 84(24):1968, 2004.

[56] E. I. Givargizov. *J. Cryst. Growth*, 31:20, 1975.

[57] W. Seifert, M. Borgström, K. Deppert, K. A. Dick, J. Johansson, M. W. Larsson, T. Mårtensson, N. Sköld, C. P. T. Svensson, B. A. Wacaser, L. R. Wallenberg, und L. Samuelson. *J. Cryst. Growth*, 272(1-4):211, 2004.

[58] K. Hiruma, T. Katsuyama, K. Ogawa, M. Koguchi, H. Kakibayashi, und G. P. Morgan. *Appl. Phys. Lett.*, 59(4):431, 1991.

[59] K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, und H. Kakibayashi. *J. Appl. Phys.*, 74(5):3162, 1993.

[60] M. Borgström, K. Deppert, L. Samuelson, und W. Seifert. *Journal of Crystal Growth*, 260(1-2):18, 2004.

[61] A. I. Persson, M. W. Larsson, S. Stenstrom, B. J. Ohlsson, L. Samuelson, und L. R. Wallenberg. *Nat. Mater.*, 3(10):677, 2004.

[62] K. A. Dick, K. Deppert, Th. Martensson, B. Mandl, L. Samuelson, und W. Seifert. *Nano Lett.*, 5(4):761, 2005.

[63] G. G. Tibbets. *J. Cryst. Growth*, 66:632, 1984.

[64] I. Denysenko und K. Ostrikov. *Appl. Phys. Lett.*, 90(25):251501, 2007.

[65] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, und W. I. Milne. *J. Appl. Phys.*, 90(10):5308, 2001.

[66] D. S. Kim, R. Scholz, U. Gösele, und M. Zacharias. *Small*, 4(10):1615, 2008.

[67] M. Kirkham, X. Wang, Z. L. Wang, und Robert L. Snyder. *Nanotechnology*, 18(36):365304, 2007.

[68] B. J. Kim, J. Tersoff, S. Kodambaka, M. C. Reuter, E. A. Stach, und F. M. Ross. *Science*, 322(5904):1070, 2008.

[69] T. I. Kamins. *J. Appl. Phys.*, 42(11):4357, 1971.

[70] P. Rai-Choudhury und P. L. Hower. *J. Electrochem. Soc.*, 120(12):1761, 1973.

[71] John Y. W. Seto. *J. Appl. Phys.*, 46(12):5247, 1975.

[72] J.H. Werner. *Solid State Phen.*, 37-38:213, 1994.

[73] K. Ellmer, S. Seeger, S. I. Sieber, W. Bohne, Röhrich J., Strub R., und R. Mientus. *Phys. Status Solidi A*, 203(3):497, 2006.

[74] R. Mainz, R. Klenk, und M. Ch Lux-Steiner. *Thin Solid Films*, 515(15):5934, 2007.

[75] R. Hesse, H. Rodriguez-Alvarez, R. Mainz, J. Lauche, P. Herdin, D. Abou-Ras, T. Unold, und H. W. Schock. volume 7045, page 704505, Place of Publication: San Diego, CA, USA, 2008. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.

[76] H. Rodriguez-Alvarez, I. M. Kötschau, und H. W. Schock. *J. Cryst. Growth*, 310(15):3638–3644, 2008.

[77] K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß, und H. Rossner. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 467-468(Part 2):1041, 2001.

[78] K. Ellmer, R. Mientus, V. Weiß, und H. Rossner. *Meas. Sci. Technol.*, 14:336, 2002.

[79] B. Buras und L. Gerward. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 18:93, 1989.

[80] G. K. Williamson und W. H. Hall. *Acta Metall.*, 1(1):22, 1953.

[81] A. R. Stokes und A. J. C. Wilson. *Proc. Phys. Soc.*, 56(3):174, 1944.

[82] L.J. Pauw. *Philips Research Report*, 13(1):1, 1958.

[83] C. M. Wolfe, G. E. Stillman, D. L. Spears, D. E. Hill, und F. V. Williams. *J. Appl. Phys.*, 44(2):732, 1973.

[84] C. M. Wolfe und G. E. Stillman. *Appl. Phys. Lett.*, 18(5):205, 1971.

[85] C. M. Wolfe, G. E. Stillman, D. L. Spears, D. E. Hill, und F. V. Williams. *J. Appl. Phys.*, 44(2):732, 1973.

[86] V. Weiß, S. Seeger, K. Ellmer, und R. Mientus. *J. Appl. Phys.*, 101, 2007.

[87] P. Matkovic, M. El Boragy, und K. Schubert. *J. Less-Common Met.*, 50:165, 1976.

[88] T. Moehl. *Untersuchung von Schichtgitterhalbleitern mittels photoelektrochemischer Mikrowellenreflexion*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2005.

[89] V. Weiß. *In situ-Untersuchung des Wachstums von reaktiv gesputterten MoS_x- und WS_x-Schichten mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDXRD)*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin, 2003.

[90] A. Aruchamy und M.K. Agarwal. *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*. Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1991.

[91] J. Rybczynski, U. Ebels, und M. Giersig. *Colloids Surf., A*, 219:1, 2003.

[92] T. Massalski und H. Okamoto. volume 2nd. ASM International, Material Parks, OH, 1990.

[93] S.V.N. Naidu, A.M. Sriramamurthy, und P.R. Rao. *J. Alloy Phase Diagr.*, 2(1):1–11–, 1986.

[94] S.B. Sadale, S.R. Barman, und P.S. Patil. *Appl. Surf. Sci.*, 253(7):3489, 2007.

[95] J. W. Orton und M. J. Powell. *Rep. Prog. Phys.*, 43:1263, 1980.

[96] C. Ballif, M. Regula, F. Lévy, F. Burmeister, C. Schäfle, Th. Meatthes, P. Leiderer, Ph. Niedermann, W. Gutmannsbauer, und R. Bucher. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(3):1239, 1997.

[97] S. D. Sartale und C. D. Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, 72(1):101, 2001.

[98] P. Pramanik und S. Biswas. *J. Sol. State Chem.*, 65(1):145, 1986.

[99] Shuichiro Anzai und Kunio Ozawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 24(2):271, 1968.

[100] J. T. Sparks und T. E. D. Komoto. *Rev. Mod. Phys.*, 40(4):752, 1968.

[101] R. M. White und N. F. Mott. *Philos. Mag.*, 24(190):845, 1971.

[102] H. Okamura, J. Naitoh, T. Nanba, M. Matoba, M. Nishioka, S. Anzai, I. Shimoyama, K. Fukui, H. Miura, H. Nakagawa, K. Nakagawa, und T. Kinoshita. *Sol. Stat. Comm.*, 112(2):91, 1999.

[103] J. M. D. Coey, R. Brusetti, A. Kallel, J. Schweizer, und H. Fuess. *Phys. Rev. Lett.*, 32(22):1257, 1974.

[104] J. C. W. Folmer, J. A. Turner, und B. A. Parkinson. *J. Solid State Chem.*, 68(1):28, 1987.

[105] I. J. Ferrer, P. Díaz-Chao, A. Pascual, und C. Sánchez. *Thin Solid Films*, 515(15):5783, 2007.

[106] S. Mrowec. Mechanism of high-temperature sulphide corrosion of metals and alloys. *Werkstoffe und Korrosion*, 31:371–386, 1980.

[107] K. Gjonnes und A. Andersen. *Ultramicroscopy*, 22:289, 1987.

[108] Thomas Walter Hans-Werner Schock David Cahen Reiner Klenk. *Adv. Mater.*, 5(2):114, 1993.

[109] A. Barbangelo und R. Sangiorgi. *Mater. Sci. Eng., A*, 156:217, 1992.

[110] J. Abrahamson. *Carbon*, 11:337, 1973.

[111] D. Turnbull und J. C. Fisher. *J. Chem. Phys.*, 17(1):71, 1949.

[112] C. C. Tsai, R. J. Nemanich, und M. J. Thompson. *J. Vac. Sci. Technol.*, 21(2):632, 1982.

[113] M. Shahidul Haque, H. A. Naseem, und W. D. Brown. *J. Appl. Phys.*, 75(8):3928, 1994.

[114] Oliver Nast, Tom Puzzer, Linda M. Koschier, Alistair B. Sproul, und Stuart R. Wenham. *Appl. Phys. Lett.*, 73(22):3214, 1998.

[115] M. S. Ashtikar und G. L. Sharma. *J. Appl. Phys.*, 78(2):913, 1995.

[116] K. N. Tu. *Appl. Phys. Lett.*, 27(4):221, 1975.

Veröffentlichungen

S. Brunken, R. Mientus, S. Seeger und K. Ellmer
The mechanism of nickel sulfide induced rapid crystallization of highly textured tungsten disulfide WS_2thin films: An in situ real-time diffraction study
J. Appl. Phys. **103**,6,63501-6.

S. Brunken R. Mientus und K. Ellmer *In-situ energy-dispersive X-ray diffraction of metal sulfide assisted crystallization of strongly (001) textured photoactive tungsten disulfide thin films*
Thin Solid Films, **517**,10, (2009), 3148-3151

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Helmholtz-Zentrum Berlin (ehemalig Hahn-Meitner-Institut Berlin) in der Abteilung Solare Energetik. Ich bedanke mich ganz herzlich bei allen jetzigen und ehemaligen Kolleginnen und Kollegen für das gute Arbeitsklima und die große Unterstützung.
Herrn Prof. Dr. Thomsen von der Technischen Universität Berlin danke ich sehr für die Bereitschaft, das Erstgutachten für diese Arbeit zu übernehmen. Besonders danke ich meinem Betreuer Dr. Klaus Ellmer. Bei vielen technischen Problemen und Herausforderungen war er eine wertvolle Hilfe und ein geduldiger Lehrer. Danke auch für das kritische Lesen meiner Arbeit.
Ganz herzlicher Dank gilt Dr. Stefan Seeger, für meine Einführung in die Thematik, für seine häufige, liebenswürdige und nützliche Hilfe bei allen Problemen und für die ständige Diskussionsbereitschaft sowie für das sehr genaue Lesen meiner Arbeit und weitere Anregungen.
Dr. Sebastian Fiechter danke ich für die Einführung in die Röntgendiffraktometrie und für die Hilfe bei thermodynamischen Berechnungen und Antworten auf alle Fragen.
Vielen Dank an Rainald Mientus für die hilfreiche Unterstützung bei den in-situ-EDXRD-Messzeiten am HASYLAB. Ebenfalls großen Dank für die Siliziumsubstrate, die Präparation von strukturierten Nickelschichten und die TiN-Rückkontakte.
Peter Völz gebührt Dank für das Aufdampfen der Promotorschichten und der elektrischen Kontakte. Karsten Harbauer danke ich für die schnelle Hilfe bei mechanischen Problemen. Auch den weiteren ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe bin ich für die gute Zusammenarbeit dankbar.
Ich danke Alfons Weber und Humberto Rodriguez-Alvarez sehr für die zahlreichen Diskussionen über in-situ-EDXRD, Thermodynamik, Kornwachstum und viele weitere physikalische und experimentelle Problemchen.
Dr. Peter Bogdanoff danke ich für die wertvollen Hinweise bei der Präparationen der Monolagen von PS-Kügelchen.
Meinen beiden Sommerstudenten Agata Pomorska und Martin Rohloff danke ich für die Hilfe bei elektrischen Schichtcharakterisierungen während ihrer Aufenthalte im Sommer 2007 bzw. 2008.
Ich danke auch den Mitarbeitern im HASYLAB am DESY in Hamburg für die Betreuung und Unterstützung beim Experimentieren am Strahlplatz F3.
Dr. Daniel Abou-Ras und Jürgen Bundesmann sei gedankt für die Einführung am REM, Dr. Christian Kaufmann für das geduldige Erklären der EDX. Dr. Sascha Sade-

wasser danke ich für die Einführung am AFM, Christian Camus für die Einführung am CARY, Paul Pistor für die Einführung am QE-Messplatz. Vielen Dank an Anita Zahr, Jürgen Ehlers und Dr. Wulf für die Programmierung und Verkabelung und zahlreiche Reparaturen an der Hasylab-Anlage.
Melanie Nichterwitz danke ich für das Durchlesen großer Teile meiner Arbeit.
Thomas Stempel danke ich für interessante und erhellende Mittagspausen. Ich danke weiterhin den Mitarbeitern der Werkstatt für die Anfertigung verschiedener Anlagenkomponenten und Thorsten Krahnert für die Konstruktion der neuen Vakuumkammer für die Hasylab-Anlage im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit.

Lebenslauf

Stephan Brunken
geboren am 06.02.1978 in Wismar in Mecklenburg

1984-1996	Schulbesuch in Wismar
1996-1998	Zivildienst beim Malteser Hilfsdienst in Wismar
1998-2005	Studium der Physik an der TU Clausthal
2005-2008	Wissenschaftlicher Angestellter am Hahn-Meitner-Institut (Helmholtz-Zentrum Berlin) in Berlin in der Abteilung Solare Energetik

Auslandsaufenthalte während des Studiums:

- 2001/2002 zwei Semester im Rahmen des Sokrates-Programms an der AGH-Krakau in Polen.
- Sommer 2003 Praktikum bei Egyptian Iron & Steel in Kairo in Ägypten
- Sommer 2004 Praktikum im Forschungs- und Entwicklungszentrum von RICOH in Yokohama in Japan