

# Untersuchung von Dünnschicht- Übergangsmetall-Chalkogeniden hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation  
von

M. Sc. Christopher Belke

2021

Referent: Prof. Dr. Rolf J. Haug  
Korreferent: Prof. Dr. Peter Behrens  
Korreferent: Prof. Dr. Tobias Korn

Tag der Promotion: 12.02.2021

# Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Degradations-, optische Absorptions- und Transportmessungen an ausgewählten Übergangsmetallchalkogeniden untersucht. Dafür wurden dünne Schichten der Materialien  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$  und  $\text{HfTe}_5$  präpariert und untersucht.

Zunächst konnte beim Übergangsmetall-dichalkogenid  $\text{HfSe}_2$  unter Normalbedingungen eine Degradation festgestellt werden, die auf Einlagerung von Sauerstoff mit einem Diffusionsprozess durch das Oxid zurückzuführen war. Die Sauerstoffeinlagerung verursachte eine p-Dotierung im Material.

In dem Zirkoniumverbund des Trisulfids  $\text{ZrS}_3$  wurden am Bulkmaterial eine indirekte Bandlücke mit einer Energie  $E_G = 1.81 \text{ eV}$  und eine direkte Bandlücke mit  $E_G = 2.33 \text{ eV}$  gemessen. Ein dauerhafter Photoeffekt konnte auf mindestens 3 Mechanismen mit verschiedenen charakteristischen Zeitkonstanten von 2 Minuten bis hin zu über 3 Stunden zurückgeführt werden. Das Maß für die Unordnung des Systems konnte mit der Urbach-Energie  $E_U = 86 \text{ meV}$  bestimmt werden. Bei zusätzlich angelegten elektrischen Feldern in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke lässt sich ein Photogating-Effekt aus zwei verschiedenen Störstellen in der Bandlücke beobachten.

Bei dem Übergangsmetallpentachalkogenid  $\text{HfTe}_5$  konnte die Lifshitz-Verschiebung mit einer Kompensation der Fermi-Energie durch die Backgatespannung nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde eine deutliche Erhöhung der Mobilität zwischen 100 K und 150 K mit einer korrespondierenden Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt. In Abhängigkeit der Dicke des Materials konnte eine drastische Änderung der Energie der Bandlücke von 40 meV bis 304 meV erstmals gezeigt werden.

**Schlagerworte:** 2D-Materialien, dünne Halbleiterkristalle,  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$ ,  $\text{HfTe}_5$ , Transport, Degradation, dauerhafter Photoeffekt, Bandlücke



# Abstract

In the context of this work, degradation, optical absorption and transport measurements on selected transition metal chalcogenides were investigated. For this, thin layers of the materials  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$  and  $\text{HfTe}_5$  were prepared and examined.

First of all, the transition metal dichalcogenide  $\text{HfSe}_2$  showed degradation under normal conditions, which was due to the incorporation of oxygen with a diffusion process through the oxide. The oxygen storage caused a p-doping in the material.

In the zirconium composite of the trisulfide  $\text{ZrS}_3$ , an indirect band gap with an energy  $E_G = 1.81 \text{ eV}$  and a direct band gap with  $E_G = 2.33 \text{ eV}$  were measured on the bulk material. A permanent photo conductivity could be attributed to at least 3 mechanisms with different characteristic time constants from 2 minutes to over 3 hours. The degree for the disorder of the system could be determined with the Urbach energy  $E_U = 86 \text{ meV}$ . With additionally applied electric fields depending on the illuminance, a photogating effect from two different impurity traps in the band gap can be observed.

For the transition metal pentachalcogenide  $\text{HfTe}_5$ , the Lifshitz transition could be verified by compensating the Fermi energy through the backgate voltage. In addition, a significant increase in mobility between 100 K and 150 K with a corresponding increase in electrical conductivity was found. Depending on the thickness of the material, a drastic change in the energy of the band gap from 40 meV to 304 meV could be shown for the first time.

**Keywords:** 2D materials, thin semiconductor crystals,  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$ ,  $\text{HfTe}_5$ , transport, degradation, permanent photoconductivity, band gap



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2. Übergangsmetallchalkogenide</b>	<b>17</b>
2.1. Ein Überblick . . . . .	17
2.2. Eigenschaften hier verwendeter Materialien . . . . .	21
<b>3. Grundlagen</b>	<b>37</b>
3.1. Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	37
3.2. Bändermodell . . . . .	39
3.3. Stromtransport in einem Halbleiter . . . . .	43
3.4. Degradation von Materialien . . . . .	63
<b>4. Experimentelle Grundlagen</b>	<b>69</b>
4.1. Rasterkraftmikroskop . . . . .	69
4.2. Rasterelektronenmikroskop . . . . .	71
4.3. Elektronenabsorptionsspektroskopie . . . . .	75
4.4. Heliumbadkryostat . . . . .	75
4.5. Messaufbau für elektrische Messungen . . . . .	78
<b>5. Probenherstellung</b>	<b>83</b>
5.1. Chemischer Gasphasen-Transport . . . . .	83
5.2. Mechanische Exfoliation . . . . .	88
5.3. Kontaktierung der Flakes . . . . .	89
<b>6. HfSe<sub>2</sub> - Messungen &amp; Auswertung</b>	<b>95</b>
6.1. Optische Detektion der Degradation . . . . .	95
6.2. Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	98
6.3. Degradationsbestimmung mit dem AFM . . . . .	100
6.4. Degradation mit Leitfähigkeitsmessungen . . . . .	102
6.5. Fazit HfSe <sub>2</sub> . . . . .	105

<b>7. ZrS<sub>3</sub> - Messungen &amp; Auswertung</b>	<b>107</b>
7.1. Bestimmung der Bandlückenenergie . . . . .	108
7.2. Zeitabhängigkeit der Photoleitfähigkeit . . . . .	114
7.3. Feldeffektmessungen von ZrS <sub>3</sub> . . . . .	128
7.4. Fazit ZrS <sub>3</sub> . . . . .	132
<b>8. HfTe<sub>5</sub> - Messungen &amp; Auswertung</b>	<b>133</b>
8.1. Dickenabhängigkeit der Bandlücke . . . . .	134
8.2. Widerstandsanomalie . . . . .	139
8.3. Feldinduzierte Anomalie . . . . .	144
8.4. Lifshitz-Verschiebung . . . . .	149
8.5. Fazit HfTe <sub>5</sub> . . . . .	152
<b>9. Zusammenfassung</b>	<b>153</b>
<b>A. Ergänzende Messungen</b>	<b>157</b>
<b>B. Weitere Probenbilder</b>	<b>165</b>
<b>C. Diverses</b>	<b>173</b>
<b>Symbol- und Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>179</b>
<b>Literatur</b>	<b>187</b>
<b>Lebenslauf/Publicationen/Konferenzbeiträge</b>	<b>203</b>





# 1

## Einleitung

**E**LEMENTE gibt es auf der Erde nur wenige, aber durch ihre Kombination sind unvorstellbar viele Verbindungen mit einfachen bis hin zu sehr komplexen Strukturen möglich. Und immer wieder finden Wissenschaftler neue Zusammensetzungen oder Wege aus bereits bekannten Verbindungen neuartige Materialien entstehen zu lassen.

Eine Vielzahl der bisher 118 nachgewiesenen Elementen gehört den Übergangsmetallen an. Diese können mit den Chalkogenen eine Verbindung eingehen. Eine Übersicht der Elemente findet sich im Periodensystem in [Abbildung 1.1](#) wieder. Bereits in den 1960er Jahren wurden diese Übergangsmetallchalkogenide als dreidimensionale geschichtete Einkristalle hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht [1].

Die Veröffentlichung zur Herstellung einer Monolage des zweidimensionalen (2D) Materials Graphen mit der mechanischen Exfoliationsmethode im Jahr 2004 [2] löste einen regelrechten Hype aus, was von einigen tausend Publikationen innerhalb weniger Jahre bestätigt wurde [3, 4]. Bereits 2010 wurden K. S. Novoselov und A. Geim für grundlegende Experimente mit diesem Material mit dem Nobelpreis gekürt [5]. Kurz nach der erfolgreichen Herstellung des Graphens konnten auch weitere 2D-Kristalle wie z. B. hexagonales Bornitrid [6] oder schwarzer Phosphor [7] mit dem Exfoliationsverfahren erfolgreich ausgedünnt werden [8]. Auch die 2D-Übergangsmetallchalkogenide [9] sind seitdem wieder in den Fokus gerückt. Sie bieten eine weitreichende Ergänzung zu dem Pioniermaterial Graphen und verzeichnen steigendes

Interesse in Forschung und Entwicklung [10–19]. Mit den Übergangsmetallen **M** und den Chalkogenen **X** lassen sich diese Verbindungen mit der chemischen Strukturformel  $\text{MX}_a$  formulieren. Die Stöchiometrie **a** definiert das Verhältnis von Chalkogen- zu Übergangsmetallatomen

Durch die stetige Miniaturisierung stößt die Halbleitertechnologie mit den herkömmlich genutzten Materialien an ihre physikalischen Grenzen. Neue Ansätze und neue Materialsysteme könnten in Zukunft eine Verbesserung erbringen. 2D-Materialien könnten beispielsweise in neuartigen Feldeffekttransistoren (FET) Verwendung finden. Dünne parallele Halbleiterschichten kommen bereits in der neuesten FET-Generation zum Einsatz, deren Gate das Material komplett umgibt (GAAFET, engl.: Gate All Around FET), und bieten eine Performancesteigerung zur aktuellen FinFET-Technologie [20, 21].

Obwohl Graphen faszinierende mechanische und elektrische Eigenschaften besitzt [22], fehlt dem Material eine Bandlücke [23]. Im Gegensatz dazu besitzen viele der Übergangsmetallchalkogenide eine Bandlücke, die essentiell für optische und elektronische Bauteile, wie beispielsweise Transistoren oder (Tandem-)Solarzellen, ist. Dabei lassen sich die benötigten Eigenschaften durch einfache Mischverbindungen [24, 25] einstellen oder durch Heterostrukturen [26, 27] realisieren. Durch die gezielte Manipulation des Verdrehungswinkels zwischen einzelnen Lagen (*Twistronics*) erhält man einen weiteren Freiheitsgrad für neue Effekte [28]. Übergangsmetallchalkogenide könnten so neue Wege in der Halbleitertechnologie eröffnen.

In dieser Arbeit sollen einige grundlegende Eigenschaften der Übergangsmetallchalkogenide  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$  und des  $\text{HfTe}_5$  untersucht werden. Durch einfache mechanische Exfoliation können die Materialien zu kleinen Flocken vorbereitet und mit Elektronenstrahlithografie weiter für grundlegende Experimente präpariert werden. Sie werden unter anderem mit dem optischen Mikroskop sowie dem Rasterkraft- oder Rasterelektronenmikroskop untersucht. Im Fokus der vorliegenden Arbeit ste-

---

hen elektrische Messungen, mit denen das Material charakterisiert wird. Dazu wird die Leitfähigkeit über äußere Faktoren beeinflusst. Das Material wird z. B. elektrischen Feldern ausgesetzt oder mit unterschiedlichen Wellenlängen beleuchtet, um Ladungsträger zu induzieren. Außerdem kann die Temperatur variiert werden.

Im Anschluss an diese Einleitung wird in Kapitel 2 ein weiterführender Überblick über die Übergangsmetallchalkogenide gegeben. Hier werden gemeinsame Aspekte aufgezählt sowie explizite Eigenschaften der hier verwendeten Materialien genannt.

In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen der elektrischen Transporteigenschaften beschrieben.

Kapitel 4 und 5 geben einen Überblick über den praktischen Teil dieser Arbeit. Zunächst werden die technischen Geräte und Hilfsmittel erklärt, die zur Probenherstellung und Charakterisierung benutzt werden. Anschließend werden die notwendigen Schritte für die Probenpräparation erläutert.

In Kapitel 6 werden Messungen an dem Übergangsmetallchalkogenid  $\text{HfSe}_2$  gezeigt. Dabei kommen optische Mikroskopie und Rasterkraftmikroskopie zur äußerlichen Bestimmung der Degradation zum Einsatz. Zusätzlich werden zeitabhängige elektrische Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

Kapitel 7 zeigt Absorptionsmessungen und elektrische Messungen an dem Übergangsmetalltrichalkogenid  $\text{ZrS}_3$ . Dabei werden Wellenlängen, Beleuchtungsstärke und ein elektrisches Feld variiert.

Danach wird in Kapitel 8 das Übergangsmetallpentachalkogenid  $\text{HfTe}_5$  auf seine Temperaturabhängigkeit untersucht. Zusätzlich wird die Höhe des Materials variiert und Eigenschaften aus elektrischen Feldmessungen ermittelt.

Abschließend werden in Kapitel 9 die gewonnenen Erkenntnisse aus dieser Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

# 1. Einleitung

I		II		III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
1 H 1.008 37.5										
3 Li 6.941 152	4 Be 9.012 111.3									
11 Na 22.990 153.7	12 Mg 24.305 159.9									
19 K 39.098 227.2	20 Ca 40.078 197.4	21 Sc 44.956 162	22 Ti 47.867 144.8	23 V 50.942 134	24 Cr 51.996 128	25 Mn 54.938 127	26 Fe 55.845 126	27 Co 58.933 125.3		
37 Rb 85.468 247.5	38 Sr 87.62 215.1	39 Y 88.906 180	40 Zr 91.224 159	41 Nb 92.906 146	42 Mo 95.94 139	43 Tc 97.907 136	44 Ru 101.070 134	45 Rh 102.906 134.5		
55 Cs 132.905 265.5	56 Ba 137.327 217.4	Lan- thano- ide 57-71	72 Hf 178.490 156.4	73 Ta 180.948 146	74 W 183.840 139	75 Re 186.207 137.2	76 Os 190.230 135	77 Ir 192.217 135.7		
87 Fr 223.020 270	88 Ra 226.025 223	Acti- noide 89-103	57 La 138.905 187	58 Ce 140.116 182.5	59 Pr 140.908 182.4	60 Nd 144.242 181.4	61 Pm 144.913 183.4	62 Sm 150.360 180.4		
			89 Ac 227.028 187.8	90 Th 232.038 179.8	91 Pa 231.036 163	92 U 238.029 138.5	93 Np 237.048 155	94 Pu 244.064 159		

I	Wasserstoff &	Übergangsmetalle
	Alkalimetalle	III-XII
II	Erdalkalimetalle	Lanthanoide
		Actinoide

**Abbildung 1.1.:** Periodensystem der Elemente. Auf die Elemente ab der Ordnungszahl 104 wurde hier verzichtet. Daten wurden aus Referenz [29] übernommen. Die gängigen Übergangsmetalle sind meist aus den Gruppen IV [Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf)], V [Vanadium (V), Niob (Nb), Tantal (Ta)] und VI [Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W)] des Periodensystems.

									XVIII
									<sup>2</sup> He 4.003 128
			XIII	XIV	XV	XVI	XVII		
			<sup>5</sup> B 10.811 79.5	<sup>6</sup> C 12.011 77.2	<sup>7</sup> N 14.007 71.0	<sup>8</sup> O 15.999 60.4	<sup>9</sup> F 18.998 70.9	<sup>10</sup> Ne 20.180 -	
			<sup>13</sup> Al 26.982 143.2	<sup>14</sup> Si 28.086 117.6	<sup>15</sup> P 30.974 110.5	<sup>16</sup> S 32.065 103.5	<sup>17</sup> Cl 35.453 99.4	<sup>18</sup> Ar 39.948 174	
X	XI	XII							
<sup>28</sup> Ni 58.693 124.6	<sup>29</sup> Cu 63.546 127.8	<sup>30</sup> Zn 65.409 134	<sup>31</sup> Ga 69.723 122.1	<sup>32</sup> Ge 72.640 122.5	<sup>33</sup> As 74.922 124.5	<sup>34</sup> Se 78.960 140	<sup>35</sup> Br 79.904 114.5	<sup>36</sup> Kr 83.798 189	
<sup>46</sup> Pd 106.420 137.6	<sup>47</sup> Ag 107.868 144.5	<sup>48</sup> Cd 112.411 151	<sup>49</sup> In 114.818 162.6	<sup>50</sup> Sn 118.710 140.5	<sup>51</sup> Sb 121.760 145	<sup>52</sup> Te 127.600 143.2	<sup>53</sup> I 126.904 133.3	<sup>54</sup> Xe 131.293 218	
<sup>78</sup> Pt 195.078 138.5	<sup>79</sup> Au 196.967 144.2	<sup>80</sup> Hg 200.590 151	<sup>81</sup> Tl 204.383 170	<sup>82</sup> Pb 207.200 175	<sup>83</sup> Bi 208.980 154.5	<sup>84</sup> Po 208.982 164	<sup>85</sup> At 209.987 145	<sup>86</sup> Rn 222.018 -	
<sup>63</sup> Eu 151.964 185	<sup>64</sup> Gd 157.250 180.4	<sup>65</sup> Tb 158.925 177.3	<sup>66</sup> Dy 162.500 178.1	<sup>67</sup> Ho 164.930 176.2	<sup>68</sup> Er 167.259 176.1	<sup>69</sup> Tm 168.934 175.9	<sup>70</sup> Yb 173.040 193.3	<sup>71</sup> Lu 174.967 193.3	
<sup>95</sup> Am 243.061 173	<sup>96</sup> Cm 247.070 174.4	<sup>97</sup> Bk 247.070 170	<sup>98</sup> Cf 251.080 186	<sup>99</sup> Es 252.083 186	<sup>100</sup> Fm 257.095 190	<sup>101</sup> Md 258.098 -	<sup>102</sup> No 259.101 -	<sup>103</sup> Lr 262.110 -	

XIII Borgruppe

XIV Kohlenstoffgruppe

XV Stickstoffgruppe

XVI Chalkogene

XVII Halogene

XVIII Edelgase

*Die gängigen Chalkogene sind Schwefel (S), Selen (Se) und Tellur (Te) aus Gruppe XVI. Die in dieser Arbeit verwendeten Elemente sind gelb hinterlegt.*



# 2

## Übergangsmetallchalkogenide

In diesem Kapitel soll ein Überblick allgemeiner Eigenschaften einiger zweidimensionaler Materialien gegeben werden und der aktuelle Wissensstand der in dieser Arbeit untersuchten Übergangsmetallchalkogenidverbindungen  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$  und  $\text{HfTe}_5$ .

### 2.1. Ein Überblick

Zu den Übergangsmetallchalkogenen gehören insbesondere die Di-, Tri- und Pentachalkogenide der Form  $\text{MX}_a$ . In der Strukturformel steht das M für ein Übergangsmetall, X für ein Chalkogen (S, Se, Te) und a ist der stöchiometrische Faktor. Auch Mischverbindungen mit zwei verschiedenen Chalkogenen X und Y der Form  $\text{MX}_b\text{Y}_{a-b}$  gehören zu diesen 2D-Materialien. Dabei ist der Index a ein fester Wert und über den Index b kann die Konzentration der beiden Materialien X und Y eingestellt werden ( $0 \leq b \leq a$ ). Von Chalkogenverbindungen sind vor allem die Dichalkogenide der Form  $\text{MX}_2$  sehr bekannt, wobei M vor allem ein Übergangsmetall aus der IV., V. oder VI. Gruppe des Periodensystems ist (siehe Periodensystem in [Abbildung 1.1](#)). Als Vorzeigeverbindung scheint  $\text{MoS}_2$  der Vorreiter dieser 2D-Familie zu sein, das vor allem für seinen Übergang von einer indirekten Bandlücke im Volumenmaterial (engl.: Bulkmaterial) zu einer direkten Bandlücke in einer Einzellege bekannt ist. Dies hat eine große Steigerung der Photolumineszenz zur Folge [30]. Unter den Übergangsmetalltrichalkogeniden mit der Formel  $\text{MX}_3$  sind

bisher vor allem die Verbindungen mit den Übergangsmetallen der IV. Gruppe mit  $M = (\text{Ti}, \text{Zr} \text{ und } \text{Hf})$  untersucht worden [18, 19, 31, 32]. Weiterhin sind noch die Pentachalkogenidverbindungen  $\text{HfTe}_5$  und  $\text{ZrTe}_5$ , denen einzigartige physikalische Eigenschaften zugesprochen werden, vertreten [33]. Weitere 2D-Materialien sind z. B. die Phosphorene [7, 34], Arsene [35], Antimone [35, 36] und Bismuthe [37] aus der Stickstoffgruppe oder Silicene [38], Germanene [39], Gallenene [40], Borophene [41] und Tellurene [42]. Andere Materialien wie z. B.  $\text{SrTiO}_3$  [43, 44],  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  [45],  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [46],  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [47] und  $\text{CrI}_3$  [48] nehmen auch die 2D-Struktur an. Ein Überblick vieler Kristallstrukturen findet sich in Referenz [49] wieder.

Durch die Vielfalt der möglichen Verbindungen sind physikalische Eigenschaften und neuartige Aggregatzustände über eine sehr große Bandbreite vertreten. In dieser Materialklasse befinden sich zum Beispiel supraleitende Zustände, topologische und Quanten-Spin-Hall-Isolatoren, einfache Metalle und Halbleiter mit Bandlücken von wenigen meV bis hin zu Isolatoren mit einigen eV. In einigen Materialien erfolgt ein Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke, wenn es zu einer Monolage ausgedünnt wird [30, 50]. In den meisten 2D-Materialien wird die Bandlücke mit zunehmender Anzahl an Lagen kleiner, mit Ausnahmen wie z. B. das zweidimensionale Muskovit (Mica) [51]. Mit dem Übergang vom Bulkmaterial bis hin zur Einzellage geht meist eine recht große Änderung der Bandlückenenergie einher. Ausnahmen wie  $\text{ReS}_2$  und  $\text{ReSe}_2$ , die schon im Bulkmaterial als direkte Halbleiter vorliegen, haben sowohl keinen Übergang als auch kaum eine Änderung der Bandlücke [52, 53]. Durch Variation der Elemente kann eine gewünschte Bandlücke eingestellt werden, wie es z. B. bei der Mischverbindung  $\text{CdS}_b\text{Se}_{1-b}$  der Fall ist [25]. In der Regel wird die Bandlücke kleiner, je größer das Chalkogenatom bzw. dessen prozentualer Anteil in der Verbindung ist ( $\text{S} \rightarrow \text{Se} \rightarrow \text{Te}$ ) [18, 49]. Anhand von Widerstandsmessungen an  $\text{HfSe}_{2-b}\text{Te}_b$  sieht man eine ähnliche Abhän-

gigkeit [24]. Analog dazu verhält es sich auch so, wenn der Radius des Übergangsmetalls kleiner wird. Von beispielsweise  $\text{HfSe}_2$  über  $\text{TiSe}_2$  zu  $\text{VSe}_2$  ändert sich das Verhalten von einem Halbleiter über ein Halbmetall zu einem Metall [54].

Die 2D-Materialien haben eine geschichtete Struktur, die aus einzelnen kovalent gebundenen Atomlagen bestehen. Diese sind wiederum über schwache van der Waals-Kräfte miteinander verbunden. Für die Herstellung dünner Schichten dieser Verbindungen spielt die Stärke der van der Waals-Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ebenen eine große Rolle. Bei der Exfoliationsmethode werden die Schichten voneinander getrennt, wobei innerhalb der Ebenen die Struktur, in der eine vergleichsweise höhere Bindungsenergie herrscht, erhalten bleibt. Der Vorreiter der zweidimensionalen Materialien, Graphen, lässt sich mit dieser Methode einfach herstellen, deshalb werden in [Tabelle 2.1](#) die Bindungsenergien  $E_B$  verschiedener 2D-Materialien relativ zu Graphen dargestellt. Es ist z. B. äußerst schwierig, eine Einzellage  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  aufgrund

**Tabelle 2.1.:** Berechnete relative Bindungsenergien  $E_B$  zwischen den einzelnen Lagen im Vergleich zu Graphen.

Material	rel. $E_B$	Referenz
Graphen	1.00	[33]
$\text{TiS}_3$	0.61	[33]
$\text{ZrS}_3$	0.65	[14]
$\text{ZrSe}_3$	1.01	[14]
$\text{TiSe}_3$	1.02	[14]
$\text{HfTe}_5$	1.19	[33]
$\text{ZrTe}_5$	1.34	[33]
$\text{ZrTe}_3$	1.83	[14]
$\text{TiTe}_3$	1.90	[14]
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	2.97	[33]
Bi	4.31	[33]

der hohen Bindungsenergie herzustellen [55], hier kann dann alternativ eine Monolage epitaktisch gewachsen werden.

Durch die Schichtstruktur ergibt sich ein anisotroper Aufbau, aus dem leicht vorzustellen ist, dass z. B. der Stromtransport innerhalb der stark gebundenen Ebenen anders sein muss als senkrecht dazu [56]. Bei den Übergangsmetallchalkogeniden sind meist die kovalent gebundenen Schichten der Dichalkogenide in den zwei kristallographischen Ebenenrichtungen gleich. Aber auch innerhalb dieser 2D-Ebenen (engl.: in-plane) kann es zu einem inhomogenen Aufbau der Struktur kommen. Vor allem ist dies in Tri- und Pentachalkogeniden der Fall. Sie besitzen unterschiedliche Struktur- und Bindungscharakteristika in den kristallographischen in-plane-Richtungen. Insbesondere sind die Kristallorbitale vom Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum räumlich in verschiedene Richtungen ausgerichtet, was zu stark anisotropen effektiven Massen, sowohl für Elektronen als auch für Löcher, führt [14]. Es bilden sich teilweise eindimensionale Kanäle entlang einer Wachstumsrichtung aus [19]. Der asymmetrische Kristallaufbau kann Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit und die Ladungsträgermobilität haben. So können richtungsabhängige, longitudinale und transversale Leitfähigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten auftreten [57]. Zum Beispiel wird in der  $a$ - $c$ -Ebene von  $\text{ZrTe}_5$  ein Widerstandsanisotropie von  $\rho_c/\rho_a = 2.5$  festgestellt [58]. Die Anisotropie senkrecht zur Ebene beträgt sogar  $\rho_b/\rho_a = 40$  [56].

Es lassen sich mit dieser breiten Palette an 2D-Verbindungen viele Anwendungen wie z. B. Transistoren, Photodetektoren, Photoemittoren, Sensoren, Energiespeicher, Solarzellen oder Geräte für Elektrolumineszenz oder Thermoelektrik realisieren. Durch gezielte Manipulation lassen sich die Eigenschaften dieser 2D-Materialien beispielsweise durch Verspannungen [59], Vermischen [59], Dotierung [16], Interkalation [60], Kontrolle der Lagenanzahl [30, 61] oder durch Herstellung von Heterostrukturen [62] oder Übergittern [63] einstellen [49].

## 2.2. Eigenschaften hier verwendeter Materialien

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Materialien handelt es sich um eine Di-, Tri und eine Pentachalkogenverbindung. Zur Verfügung standen Verbindungen der Übergangsmetalle Hafnium (Hf) bzw. Zirkonium (Zr) mit den Chalkogenen Selen (Se) bzw. Schwefel (S) für die Di- und Trichalkogenide  $\text{HfSe}_2$  und  $\text{ZrS}_3$ . Das Pentachalkogenid war mit Hafnium und Tellur (Te) erfolgreich zu  $\text{HfTe}_5$  hergestellt worden. Die verwendeten Materialien und ihre wichtigsten Kristallparameter sind in [Tabelle 2.2](#) zusammengefasst<sup>1</sup>. In den folgenden Abschnitten wird näher auf diese drei Materialien eingegangen und deren bisher bekannten Eigenschaften vermittelt.

**Tabelle 2.2.:** Einheitszellenparameter der hier verwendeten Materialien. Die unterstrichenen Werte geben die Achse senkrecht zur kovalent gebundenen 2D-Ebene an und entsprechen ungefähr der Höhe einer Einzellage. Bei  $\text{HfTe}_5$  muss der Wert halbiert werden, da hier zwei ganze Lagen in der Einheitszelle liegen.

Material	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\beta$ ( $\gamma$ ) [°]
$\text{HfSe}_2$	378.8	378.8	<u>616.1</u>	(120)
$\text{ZrS}_3$	506	360	<u>895</u>	98.4
$\text{HfTe}_5$	397.13	<u>1449.9</u>	1372.9	90

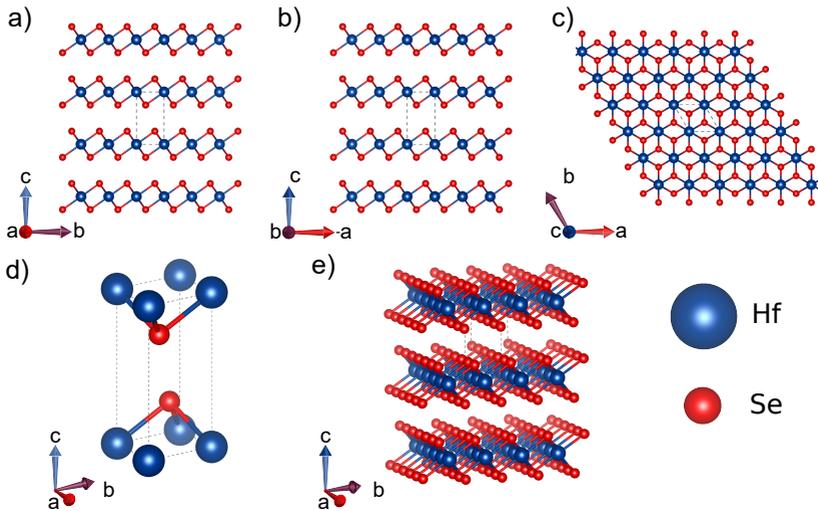
  

Material	Symmetrie	Raumgruppe	Nr	Referenz
$\text{HfSe}_2$	Triklin	$P\bar{3}m1$	164	[64]
$\text{ZrS}_3$	Monoklin	$P2_1/m$	11	[65]
$\text{HfTe}_5$	Orthorombisch	$Cmcm$	63	[66]

<sup>1</sup>Bei dem  $\text{HfSe}_2$  handelt es sich um gekauftes Material von hqgraphene. Die Verbindungen  $\text{ZrS}_3$  und  $\text{HfTe}_5$  wurden in Kooperation mit dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover von der Arbeitsgruppe Peter Behrens und der Arbeitsgruppe Sonja Locmelis hergestellt.

### 2.2.1. HfSe<sub>2</sub>

Die kristallographische a- und b-Richtung von Hafniumdiselenid (HfSe<sub>2</sub>) sind gleich aufgebaut und stehen in einem Winkel von  $\gamma = 120^\circ$  zueinander. Die Gitterkonstanten a und b haben den gleichen Wert. Das Hafnium-Atom sitzt in der Mitte der a-b-Ebene und ist umgeben von Se-Atomen an der Ober- und Unterseite dieser Ebene (siehe Abb. 2.1 a) und b)). In der Draufsicht, also in Richtung der c-Achse, (siehe



**Abbildung 2.1.:** HfSe<sub>2</sub>-Kristallstruktur parallel zur kristallografischen a-, b- und c-Achse (a), b), c)). Es ist deutlich die Schichtstruktur entlang der c-Achse zu erkennen. Entlang der a- und b-Achse ist das Material isotrop. Beide Achsen schließen einen Winkel von  $\gamma = 120^\circ$  ein. d) HfSe<sub>2</sub>-Einheitszelle mit 2 Se-Atomen und 8 mal  $\frac{1}{8}$  Hf-Atomen. e) 3D-Modell des HfSe<sub>2</sub>-Kristalls. Blau: Hf-Atome, Rot: Se-Atome, gestrichelte Linie: Einheitszelle.

sind die Atome quasi hexagonal angeordnet (siehe Abb. 2.1 c)). **Abbildung 2.1 d)** zeigt die Einheitszelle mit 2 Se-Atomen und 8 mal  $\frac{1}{8}$  Hf-Atome. In **Abbildung 2.1 e)** ist das Material in seinem Volumen dargestellt, in der die zweidimensionale Schichtstruktur zu erkennen ist, die in

c-Richtung übereinander gestapelt ist. Es kristallisiert in trikliner Symmetrie mit der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  und nimmt die  $\text{CdI}_2$ -Struktur an.

$\text{HfSe}_2$  soll ein indirekter n-Typ Halbleiter [67, 68] und ein vielversprechendes Material bezüglich der Mobilität und Größe der Bandlücke sein [69]. Die phononenlimitierte Mobilität einer Monolage bei Raumtemperatur wurde mit über  $3500 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  zu einem zehnfach höheren Wert als bei  $\text{MoS}_2$  berechnet [69]. Messungen zeigen eine Bandlücke von etwa 1.1 eV im Bulkmaterial [68, 70–72], während theoretische Berechnungen eine indirekte Bandlücke in einer Monolage von nur 0.45 eV [69, 73] aufweisen<sup>2</sup>. Erste Feldeffektmessungen erzielten eine Mobilität von  $0.38 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  bei tiefen Temperaturen an einer 17 nm ( $\sim 28$  Monolagen) dicken Probe [67].

Hafnium hat eine starke Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff [77] und könnte aufgrund dessen schnell zur Oxidation neigen. Mirabelli et al. untersuchten mehrere Übergangsmetalldichalkogenide auf ihre Luftsensitivität und fanden heraus, dass  $\text{HfSe}_2$  von den ausgewählten Verbindungen am schnellsten degradiert [78]. Schon innerhalb weniger Tage bilden sich deutlich sichtbare Punkte auf der Oberfläche [67, 78]. EDX-Messungen konnten zeigen, dass sich in diesen Punkten Selen sammelt und sich darunter Hafniumoxid bildet [78]. Durch XPS-Messungen konnte die Bildung von  $\text{HfO}_2$  in den degradierten Proben festgestellt werden, dessen Anteil mit länger andauernder Luftexposition größer wird [78]. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass bei epitaktisch hergestelltem  $\text{HfSe}_2$  eine Oxidbildung weniger ausgeprägt ist, je höher die Herstellungstemperatur ist [68]. Generell scheint eine Oxidation bei vielen dieser Verbindungen keine Seltenheit zu sein. Auch in schwarzem Phosphor [7], dünnen Bismuthfilmen [79],  $\text{WS}_2$  [80] und  $\text{MoS}_2$  [80, 81] konnte eine Degradation festgestellt werden. Die Oxidation dieser Materialien könnte zu weiteren Schwierigkeiten bei der Herstellung und Um-

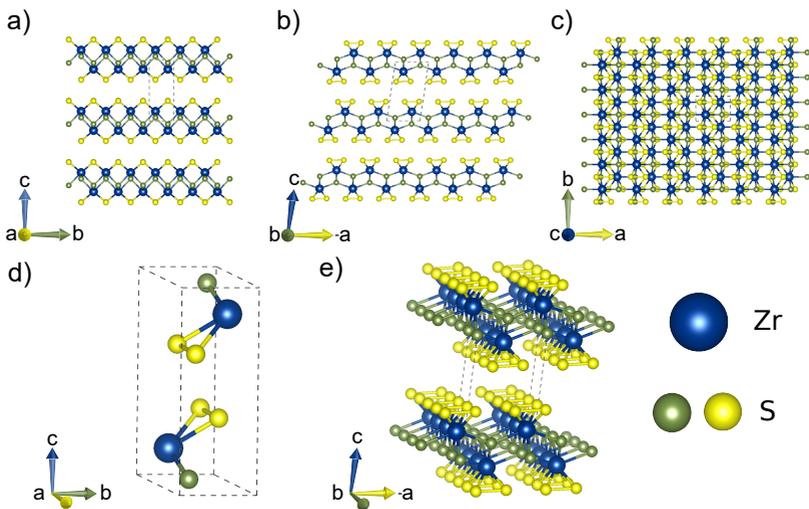
---

<sup>2</sup>Theoretische Modelle liefern oft geringere Energiewerte für die Bandlücke als sie im Experiment gemessen werden [74–76].

setzung von elektronischen Bauteilen führen. An HfSe<sub>2</sub>-Flakes, die mit einer schützenden Schicht AlO<sub>x</sub> überzogen waren, konnten aus Feldeffektmessungen Mobilitäten zwischen  $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  und  $4 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  ermittelt werden [82].

### 2.2.2. ZrS<sub>3</sub>

Zirkoniumtrisulfid (ZrS<sub>3</sub>) hat in seiner kristallographischen a- und b-Richtung einen unterschiedlichen Aufbau, was in [Abbildung 2.2 a\)](#) und [b\)](#) deutlich wird. Die Zr-Atome (blaue Kugeln) sind entlang der a- und b-Richtung zickzack-förmig mit einem zusätzlichen



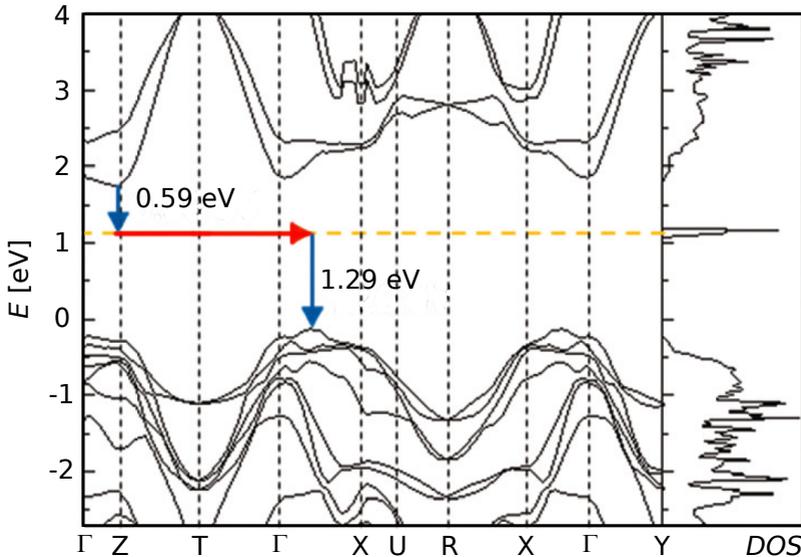
**Abbildung 2.2.:** ZrS<sub>3</sub>-Kristallstruktur parallel zur kristallografischen a-, b- und c-Achse (a), b), c)). Es ist deutlich die Schichtstruktur entlang der c-Achse mit einem Winkel  $\beta = 98.4^\circ$  zu erkennen. In der a-b-Ebene weist das Material eine Anisotropie auf. d) ZrS<sub>3</sub>-Einheitszelle mit 2 Zr-Atomen und 6 S-Atomen. e) 3D-Modell des ZrS<sub>3</sub>-Kristalls. Entlang der b-Achse ordnen sich die Zr-Atome hintereinander als Kette an und entlang der a-Achse sind S-Atome zwischen den Zr-Atomen. Blau: Zr-Atome, Gelb und Grün: S-Atome, gestrichelte Linie: Einheitszelle.

S-Atom (grüne Kugeln) verbunden. An der Ober- und Unterseite der a-b-Ebene sind weitere S-Atome kovalent gebunden (gelbe Kugeln). In der Draufsicht (siehe Abb. 2.2 c)) sind quasi-1-dimensionale Ketten in b-Richtung zu erkennen, was zu anisotropen Effekten innerhalb der Probe führen kann. In der Einheitszelle befinden sich 6 S-Atome und 2 Zr-Atome (siehe Abb. 2.1 d)). Abbildung 2.1 e) zeigt das Material in dreidimensionaler Ansicht, in der die 2D-Schichtstruktur mit ihren quasi-1D-Ketten in b-Richtung nochmals verdeutlicht wird. Die Stapelung erfolgt wie bei  $\text{HfSe}_2$  in c-Richtung.  $\text{ZrS}_3$  kristallisiert in monoklinischer Symmetrie mit der Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die Oxidationsstufen der Schwefelatome nehmen die Form  $(\text{S}_2)^{2-}$  und  $\text{S}^{2-}$  an, was zu der chemischen Formel  $\text{M}^{4+}(\text{S}_2)^{2-}\text{S}^{2-}$  führt [83].

### Bandstruktur von $\text{ZrS}_3$

$\text{ZrS}_3$  ist ein indirekter n-Typ Halbleiter. Ergebnisse der Bandlückenenergie sind bisher nicht eindeutig. Erste experimentelle Ergebnisse zeigen eine Bandlücke von 1.91 eV, ohne Angabe, um welche Art Bandlücke es sich handelt [84]. Shairer et al. messen mittels optischer Absorptionsmessungen eine direkte Bandlücke von 2.8 eV [85]. Flores et al. messen eine Energie von  $2.0 \pm 0.1$  eV aus einer Absorptionsmessung für die direkte Bandlücke [31]. In schmalen  $\text{ZrS}_3$ -Streifen mit einer Breite von etwa 850 nm und einer Dicke von 70 nm zeigen Tao et al. eine optische direkte Bandlücke von 2.56 eV [86]. Auch theoretisch berechnete Bandlücken weisen vielfältige Ergebnisse auf. In einer älteren Veröffentlichung wurden Energien von 2.0 eV für die indirekte und 2.5 eV für die direkte Bandlücke gemessen [87]. Neuere Publikationen von Jin et al. berechnen die indirekte bzw. direkte Bandlücke für das Bulkmaterial zu 1.83 eV bzw. 2.13 eV und für eine Monolage 1.90 eV bzw. 1.96 eV [14]. In Referenz [88] ist eine indirekte Bandlücke für eine Einzellege von 1.92 eV berechnet worden. Berechnungen von Saeed et al. ergeben für das Bulk eine indirekte Bandlücke von 1.19 eV mit einem Übergang zu einem direkten

Halbleiter in einer Monolage mit einer Bandlücke von 1.23 eV [32]. Pant et al. berechnen unter Berücksichtigung von Schwefelfehlstellen einen indirekten Halbleiter mit einer Bandlücke von 1.88 eV, dessen Fehlstellen zusätzliche Zustände 0.59 eV unterhalb des Leitungsbandminimums verursachen [89]. **Abbildung 2.3** zeigt die Bandstruktur und Zustandsdichte aus Referenz [89]. Die aus den S-Fehlstellen resultierenden zusätzlichen



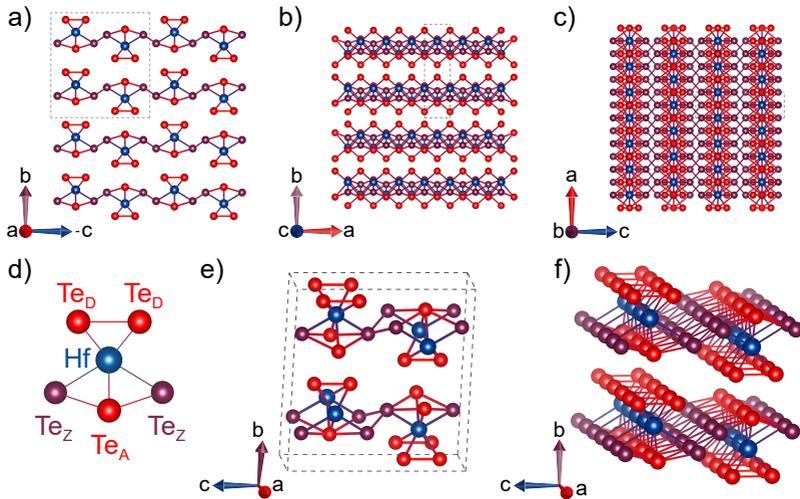
**Abbildung 2.3.:** Bandstruktur und Zustandsdichte (DOS) von ZrS<sub>3</sub> aus Referenz [89] übernommen und modifiziert. Berechnet wurde die Bandstruktur unter Berücksichtigung von Selen-Fehlstellen, da es in der Regel bei dem eingesetzten Herstellungsverfahren zu solchen Fehlstellen kommt. Diese Fehlstellen verursachen lokalisierte Zustände in der Zustandsdichte.

Zustände innerhalb der Bandlücke [89, 90] können die Ursache für einen dauerhaften Photoeffekt bei Beleuchtung des Materials sein und führen zu einem Auf- und Entladestrom beim Ein- bzw. Ausschalten der Beleuchtung [91]. Tao et al. haben in ZrS<sub>3</sub> Nanostreifen (engl.: Nanobelts)

Anstiegs- und Abklingzeitkonstanten von 20 s bzw. 32 s gemessen [92], jedoch war die Einschaltzeit des Lichts ziemlich kurz (50 s), was zu kurzen Zeitkonstanten führen kann [93]. Für optische Anwendungen bietet sich dieses Material in der Gruppe der Trichalkogenide neben  $\text{HfSe}_3$  mit am besten an, weil die Photoempfindlichkeit  $R_{\text{PH}}$  (engl.: Responsivity) in  $\text{ZrS}_3$  mit  $R_{\text{PH}} = 500 \text{ mA/W}$  relativ hoch ist ( $R_{\text{PH}}$  von  $\text{HfSe}_3 = 530 \text{ mA/W}$ ). Eine vergleichsweise geringe Empfindlichkeit haben die Verbindungen  $\text{ZrTe}_3$  bzw.  $\text{HfS}_3$  mit nur  $12 \text{ mA/W}$  bzw.  $110 \text{ mA/W}$  [19].

### 2.2.3. $\text{HfTe}_5$

Hafniumpentatellurid ( $\text{HfTe}_5$ ) ist - anders als die hier behandelten Vorgänger - laut Nomenklatur in der kristallographischen b-Richtung gestapelt (siehe [Abb. 2.4 a](#)) und [b](#)) und kristallisiert in orthorhombischer Symmetrie mit der Raumgruppe *Cmcm*. Entlang der c-Achse sind kovalent gebundene Te-Atome zickzack-förmig angeordnet ( $\text{Te}_Z$  und  $\text{Te}_A$ , violette und einzelne rote Kugeln in [Abbildung 2.4](#)). An diesen Ketten sind an deren apikalen Extrempunkten ( $\text{Te}_A$ ) senkrecht dazu ein Hf-Atom gebunden. An diesen Hf-Atomen formen Dimere von Te-Atome ( $\text{Te}_D$ , rot verbundene Punkte) die untere bzw. obere Seite der 2-dimensionalen Ebene. Die apikalen und dimeren Te-Atome (rot) bilden zusammen mit dem Hf-Atom ein  $\text{HfTe}_3$ -Prisma, die aneinander gereiht in Richtung der a-Achse quasi-1-dimensionale Kanäle bilden. Dies ist gut in [Abbildung 2.4 c](#)) zu erkennen. In der Einheitszelle befinden sich 6 Hf-Atome sowie 30 Te-Atome (siehe [Abb. 2.4 e](#)). Die 3-dimensionale Darstellung in [Abbildung 2.4 f](#)) macht noch einmal die Schichtstruktur mit ihren quasi-1D-Ketten der  $\text{HfTe}_3$ -Prismen entlang der a-Achse deutlich. Beim mechanischen Exfolieren formen sich eher stäbchenförmige Flakes entlang der kristallographischen a-Achse. Dies liegt unter anderem daran, dass die Wachstumsrate in a-Richtung wesentlich schneller ist als die der b- und c-Richtung [94], außerdem ist aufgrund der schwächeren Bindung der zickzack-Te-Atome das Brechen der Ebenen entlang der b-



**Abbildung 2.4.:**  $\text{HfTe}_5$ -Kristallstruktur parallel zur kristallografischen  $a$ -,  $c$ - und  $b$ -Achse ( $a$ ), ( $b$ ), ( $c$ ). Es ist deutlich die Schichtstruktur entlang der  $b$ -Achse zu erkennen. Entlang der  $a$ -Achse verlaufen die  $\text{HfTe}_3$ -Ketten und entlang der  $c$ -Achse ordnen sich die  $\text{Te}$ -Atome zickzack-förmig an. *d)* Atombezeichnungen. *e)*  $\text{HfTe}_5$ -Einheitszelle mit 6  $\text{Hf}$ -Atomen und 30  $\text{Te}$ -Atomen. *f)* 3D-Modell des  $\text{HfTe}_5$ -Kristalls. Blau:  $\text{Hf}$ -Atome, Rot:  $\text{Te}_D$ - und  $\text{Te}_A$ -Atome, Violett:  $\text{Te}_Z$ -Atome, gestrichelte Linie: Einheitszelle.

Achse wahrscheinlicher [95].

Die physikalischen Eigenschaften von  $\text{HfTe}_5$  sind ähnlich zu denen von  $\text{ZrTe}_5$  [33, 96]. Dies liegt an den strukturellen Ähnlichkeiten von  $\text{HfTe}_5$  und  $\text{ZrTe}_5$ . Beide Materialien sind isostrukturell [97]. Sie weisen eine ähnliche Struktur mit fast gleichen Gitterparametern auf. Obwohl Hafnium eine viel höhere Ordnungszahl besitzt ( $^{72}\text{Hf}$ ) als Zirkonium ( $^{40}\text{Zr}$ ) und man einen vergrößerten Atomradius vermuten würde, ist der Atomradius aufgrund der Lanthanoidenkontraktion [98] etwa gleichgroß. Aus diesem Grund ist es auch schwierig, ein reines Material herzustellen. Somit ist ein Zirkoniumverbund immer mit einem kleinen Prozentsatz Hafnium 'verunreinigt' und umgekehrt [77].

Die 1-dimensionalen  $M\text{Te}_3$ -Stäbchen ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) entlang der a-Achse weisen eine starke Bindung der Hf- bzw. Zr- und der Te-Atome auf. Dies führt im Vergleich zu den anderen beiden Richtungen zu einer geringeren Kompression der  $M\text{Te}_5$ -Strukturen in Richtung der a-Achse [95]. In [Tabelle 2.3](#) sind die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur und 10 K und deren Änderung dargestellt.

**Tabelle 2.3.:** Einheitszellenparameter bei Raumtemperatur und 10 K für a)  $\text{HfTe}_5$  und b)  $\text{ZrTe}_5$  [95].  $\Delta$  gibt die relative Änderung der Gitterkonstante an. Im Vergleich zu  $\text{HfTe}_5$  verändert sich die Gitterkonstante von  $\text{ZrTe}_5$  um 6.4 %, 6.9 % bzw. 6.7 % für die a-, b- bzw. c- Richtung stärker.

a)	$\text{HfTe}_5$	T [K]	a [pm]	b [pm]	c [pm]
		293	397.13	1449.9	1372.9
		10	396.4	1444.3	1368.4
		$\Delta$	0.18 %	0.39 %	0.33 %
b)	$\text{ZrTe}_5$	T [K]	a [pm]	b [pm]	c [pm]
		293	398.75	1453	1372.4
		10	397.97	1447	1367.6
		$\Delta$	0.20 %	0.41 %	0.35 %

### Widerstandsanomalie

In  $\text{HfTe}_5$  sowie im Schwestermaterial  $\text{ZrTe}_5$  wurde eine Widerstandsanomalie entdeckt, die einen Übergang von halbleitendem zu metallischem Verhalten bei sinkender Temperatur zeigt [97, 99–105]. Bereits 1980 konnte in einem Einkristall  $\text{ZrTe}_5$  ein Widerstandsmaximum bei  $T = 150 \text{ K}$  von Okada et al. gemessen werden [99]. Für  $\text{HfTe}_5$  konnte das Widerstandsmaximum im Jahr 1981 von Izumi et al. bei  $T = 76 \text{ K}$  nachgewiesen werden, was in [Abbildung 2.5](#) zu sehen ist [97]. Skelton et al. haben Temperaturen von  $141 \pm 3 \text{ K}$  und  $71 \pm 3 \text{ K}$  für die Widerstandsmaxima gemessen [106]. Erklärungen für dieses Phänomen sind bis heute

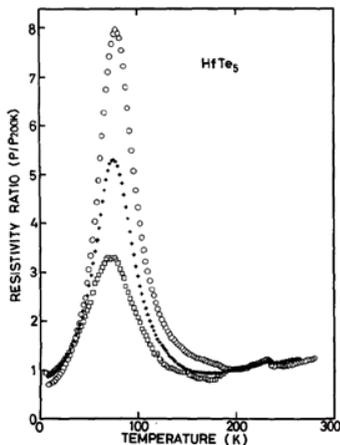


Fig. 1

The resistivity normalized at 200 K as a function of temperature along the a-axis for several samples of  $\text{HfTe}_5$ .

**Abbildung 2.5.:** Originalmessung der Widerstandsanomalie in  $\text{HfTe}_5$  mit dem normierten Widerstand auf der y-Achse und der Temperatur auf der x-Achse von Izumi et al. aus dem Jahre 1981 [97]. Izumi et al. waren eine der ersten Gruppen die die Anomalie in  $\text{HfTe}_5$  gemessen haben. Wiederverwendung der Grafik mit freundlicher Genehmigung von Elsevier (Lizenznummer: 4955911429024).

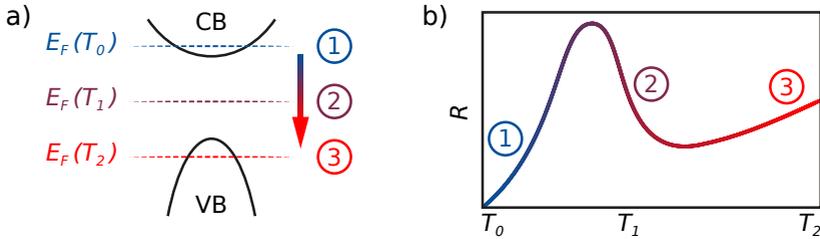
umstritten. Mit einem strukturellen Phasenübergang oder Ladungsträgerdichtewellen (CDW, engl.: Charge Density Waves) wurde versucht, das Widerstandsmaximum zu erklären. Es wurden aber keine Anzeichen von CDWs gefunden [58, 107]. Die träge Veränderung im Widerstand müsste auffällige eindimensionale Fluktuationen aufweisen, die aber nicht vereinbar mit dem metallischen Verhalten des Widerstandes unter 140 K sind [58]. Außerdem wird die geringe Anisotropie im Widerstand in c- und a-Richtung mit  $\rho_c/\rho_a = 2.5$  als Grund für die Abwesenheit der CDW angegeben. Da die CDWs mit einer Gittermodulation einhergehen, müssten in der Elektronen-Diffraktion zusätzliche Satelliten oder diffuse Spuren sichtbar werden, die jedoch nicht beobachtet werden konnten [58].

Die Peaktemperatur ist in vielen Veröffentlichungen unterschiedlich. Dabei kann die Peaktemperatur und die Widerstandsanomalie stark von

folgenden Parametern abhängen:

- \*Druck [103, 104]
- \*Dehnung/Verspannung [96]
- \*Stöchiometrisches Verhältnis [108, 109]
- \*Dotierung (Ohne Dotierung keine Anomalie [109])
- \*Dicke der Probe [94, 110, 111]
- \*Volumen der Einheitszelle [33]

Es konnte sowohl in  $\text{ZrTe}_5$  [105, 112, 113] als auch in  $\text{HfTe}_5$  [114] beobachtet werden, dass die Transportladungsträger von Löchern zu Elektronen wechseln, wenn die Temperatur gesenkt wird. Dabei kommt es zu einer Verschiebung der Fermi-Energie von der Bandkante des Valenzbandes zur Leitungsbandkante. Dieser temperaturabhängige Lifshitz-Übergang kann durch eine Verzerrung des Kristallgitters entstehen und führt bei hohen Temperaturen zu einem p-typischen Halbmetall über einen Halbleiter bei mittleren Temperaturen und weiter zu einem n-typischen Halbmetall bei tiefen Temperaturen. Die Lifshitz-Verschiebung bietet bisher eine gute Erklärung für das Auftauchen der Widerstands anomalie. [Abbildung 2.6](#) illustriert diese Verschiebung. Die Verschiebung der Fermi-Energie wurde durch winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARPES, engl.: Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy) belegt und das p- und n-dotierte Verhalten konnte über das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten  $S$  von Thermopower-Messungen nachgewiesen werden. Verschiedene Leitungs kanäle wurden bei Magnetotransportmessungen durch einen anomalen Hallwiderstand in  $\text{ZrTe}_5$  [94, 109, 116, 117] und  $\text{HfTe}_5$  [102, 118] beobachtet und konnten mit einem 2-Band-Modell für Löcher und Elektronen gut beschrieben werden. Die Verbindungen  $\text{MTe}_5$  liegen meist in einem stöchiometrischen Verhältnis kleiner als 5:1 vor, in denen die Widerstands anomalie gesehen wurde. Die Widerstands anomalie konnte jedoch nicht in fast richtig stöchiometrischem Verhältnis zusammengesetzten Proben



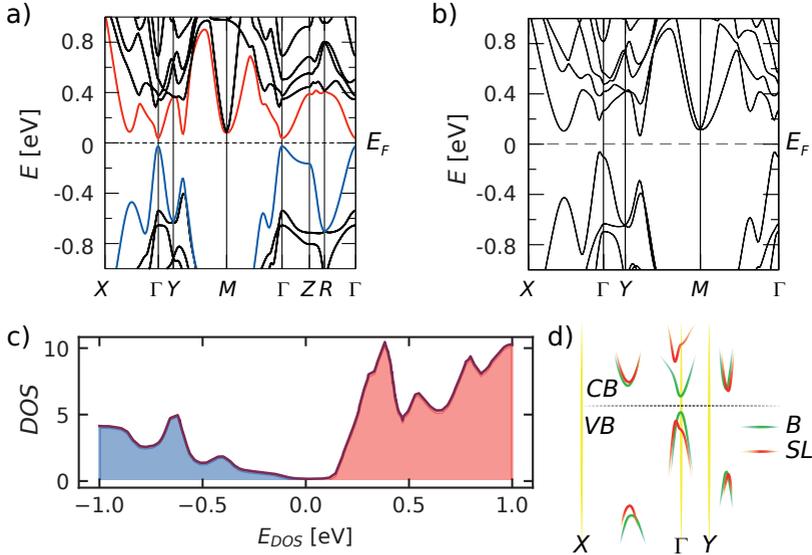
**Abbildung 2.6.:** Darstellung des Lifshitz-Übergangs. a) Verschiebung der Fermi-Energie  $E_F$  aus dem Leitungsband (CB) bei tiefen Temperaturen (1) in das Valenzband (VB) bei hohen Temperaturen (3). Dazwischen liegt  $E_F$  innerhalb der Bandlücke (2). Entlang der Pfeilrichtung steigt die Temperatur von Zustand (1) bis (3). b) Schematischer temperaturabhängiger Widerstandsverlauf. In Bereich (1) zeigt das Material metallisches Verhalten, während in Bereich (2) Halbleiterverhalten dominiert. In Bereich (3) ist wieder metallisches Verhalten zu beobachten. Abbildung nachgestellt aus Referenz [115].

(Te:Hf = 5:1) nachgewiesen werden. Hier wurde lediglich das typische p-dotierte Halbleiterverhalten beobachtet [108, 109].

### Bandstruktur von HfTe<sub>5</sub> und ZrTe<sub>5</sub>

Die Bandstruktur von HfTe<sub>5</sub> und ZrTe<sub>5</sub> ist recht komplex und in der Literatur nicht übereinstimmend beschrieben. Ein Grund dafür ist, dass die Bandstruktur sehr anfällig auf Veränderungen der Gitterkonstanten reagiert [33, 96]. Durch unterschiedliche Parameter, die in die Berechnungen eingehen, können so verschiedene theoretische Vorhersagen entstehen. Beispielsweise berechnen Fan et al. die kleinste Bandlücke im ZrTe<sub>5</sub>-Bulkmaterial zu einer indirekten Bandlücke mit 41.7 meV und einer direkten Bandlücke mit 94.6 meV [96]. Weng et al. sagen voraus, dass die kleinste Bandlücke eine direkte Bandlücke am  $\Gamma$ -Punkt sei [33]. Bei einer Einzellage hingegen soll das Material eine indirekte Bandlücke von 100 meV haben, während die direkte Bandlücke am  $\Gamma$ -Punkt auf 400 meV aufgeweitet ist. **Abbildung 2.7 a)** und **b)** zeigt die Bandstrukturen für Bulk

und für eine Einzellage. Die zugehörige Bulk-Zustandsdichte (DOS) ist in [Abbildung 2.7 c\)](#) abgebildet. In [Abbildung 2.7 d\)](#) wird nochmal die Aufspaltung der Bandstruktur am  $\Gamma$ -Punkt deutlich. Diese Daten wurden aus den Bildern [a\)](#) und [b\)](#) entnommen.



**Abbildung 2.7.:** *a) und b) Bandstruktur von  $ZrTe_5$  für einen Bulkkrystall bzw. eine Einzellage aus Referenz [33] übernommen und modifiziert. c) Nachgezeichnete Zustandsdichte aus Referenz [33]. d) Schematische Darstellung der Bandstruktur für den Vergleich einer Einzellage (SL) und dem Bulkmaterial (B) mit Leitungsband (CB) und Valenzband (VB).*

Experimentelle Werte der Bandlücke für das Bulkmaterial sind in der Literatur recht weit gestreut: Über eine Temperaturwiderstandsmessung ergab sich im mittleren Temperaturbereich zwischen 82 K und 125 K experimentell eine Bandlücke von 22 meV [102]. Eine fast übereinstimmende Berechnung der DOS ergab 18.4 meV [102]. ARPES-Messungen zeigen eine Bandlücke von 30 meV bei 65 K [113] und von  $dI/dV$ -Messungen bei 4.2 K konnte eine Bandlücke von 50 meV

beobachtet werden [119].

### Topologisches System

Li et al. beobachten eine Volumenbandlücke von 80 meV mit topologischen Randzuständen an der Stufenkante [120]. Dies demonstriert, dass  $\text{ZrTe}_5$  ein zweidimensionaler topologischer Isolator (TI) ist, der gegen Lokalisation und Rückstreuung geschützt ist. Der 3D-Kristall liegt in der Nähe der Phasengrenze von schwacher zu starker topologischer Isolation [33, 120]. Die Anzahl der Dirac-Kegel in der Bandlücke ist ausschlaggebend für einen schwachen bzw. starken TI (schwach: gerade Anzahl, stark: ungerade Anzahl) [33, 120] (siehe [Tabelle 2.4](#)).

**Tabelle 2.4.:** Anzahl der Dirac-Kegel eines topologischen Isolators (TI) in der Bandlücke in der Ober- und Seitenfläche [33]. Für eine gerade Anzahl von Dirac-Kegeln, die die Fermieenergie schneiden, ist die topologische  $\mathbb{Z}_2$ -Invariante  $\nu = 0$ , für eine ungerade Anzahl  $\nu = 1$ .

Oberfläche	Schwacher TI	Starker TI
Oben	0	1
Seite	2	3

Die  $\mathbb{Z}_2$ -Indizes zeigen, dass es einen topologischen Übergang gibt von  $(1;110)$  zu  $(0;110)$ <sup>3</sup>, wenn die Volumenexpansion  $\Delta V$  der Einheitszelle von mehr als 2.72 % beträgt [96]. Der Zustand wechselt von einem starken TI (mit Bandlücke und Dirac-Kegel am  $\Gamma$ -Punkt) über einen Dirac-Halbleitend (ohne Bandlücke bei  $\Delta V = 2.72\%$ ) zu einem schwachen TI (mit Bandlücke bei  $\Delta V = 6.12\%$  ohne Dirac-Kegel) [96].

Ohne Verspannungen sind  $\text{MTe}_5$  QSH-Isolatoren, wobei die Bandlücke bei positiver Volumenexpansion größer wird. Bei einer Volumenverkleinerung um mehr als 5 % verschwindet die Bandlücke und es sind QSH-Halbleitend [33].

---

<sup>3</sup>(Anzahl der Dirac-Kegel, Miller-Indizes der Fläche)

In [119] wurden durch Rastertunnelspektroskopie (DOS-Messungen und  $dI/dV$ -Messung) leitfähige Randzustände sowohl an einlagigen als auch zweilagigen Stufenkanten im Material, die aufgrund der schwachen Wechselwirkung zur darunter liegenden Lage keinen Einfluss haben, experimentell nachgewiesen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass dieses Material ein topologischer Isolator ist.

Weiterhin sollen Einzellagen der beiden Übergangsmetallpentatelluride  $M\text{Te}_5$  gute Kandidaten für die Messung des Quantum-Spin-Hall-Effektes bei Raumtemperatur sein [33]. Dafür benötigt es ein geschichtetes Material, welches ein chemisch stabiles 2D-System mit einer großen Bandlücke bildet, um den QSH-Effekt bei Raumtemperatur zu realisieren. Eine Einzellage der Materialien  $\text{HfTe}_5$  und  $\text{ZrTe}_5$  soll eine indirekte bzw. direkte Bandlücke von 0.1 eV bzw. 0.4 eV aufweisen [33].

### Supraleitfähigkeit

Qi et al. [103] und Liu et al. [104] zeigen druckabhängige Transportmessungen und Strukturanalysen von  $\text{HfTe}_5$ . Beide Veröffentlichungen zeigen bei Normaldruck den bekannten Widerstandspik mit der Peaktemperatur  $T_P$ , der bei zunehmendem Druck verformt wird und sich zunächst zu höheren Temperaturen verschiebt. Bei ca. 5 GPa erreicht  $T_P$  sein Maximum und es setzt Supraleitfähigkeit ein mit einer Sprungtemperatur von etwa  $T_C = 2$  K. Ab ca. 8 GPa verschwindet der Widerstandspik und  $T_C$  steigt, bis es bei ca. 20 GPa sein Maximum von  $T_C = 4.8$  K erreicht. Die Kristalle haben bei Normaldruck die  $Cmcm$ -Struktur. Durch Raman-Messungen konnten strukturelle Phasenübergänge beobachtet werden. Ab etwa 4 GPa verändert sich die Struktur zu  $C2/m$  und ab ca. 9 GPa zu  $P\bar{1}$  [103]. Beide Veröffentlichungen [103, 104] beschreiben auch einen Übergang von einem schwachen TI zu einem starken TI und dann zu einem metallischen Zustand.



# 3

## Grundlagen

In diesem Kapitel werden einige grundlegende physikalische Eigenschaften diskutiert und beschrieben, die für die Analyse der Messdaten benötigt werden. Es wird vor allem auf verschiedene Mechanismen des elektronischen Transports eingegangen.

### 3.1. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  ist die geometrieunabhängige Konstante eines Materials, einen Strom durch jenes Material zu leiten. Sie ist als Proportionalitätskonstante von Stromdichte  $J$  und dem angelegten elektrischen Feld  $E$  in der Beziehung

$$J = \sigma \cdot E \quad (3.1)$$

zu verstehen. Die Stromdichte ist dabei der Strom von Ladungsträgern ( $I = \text{Ladung } Q \text{ pro Zeit } t$ ) durch eine bestimmte Leiterquerschnittsfläche  $A$  ( $J = \frac{I}{A}$ ) und ist somit abhängig von der Anzahl der Ladungsträger pro Volumen  $N/V = n$  (Ladungsträgerdichte), der Ladung  $e$  und der Beweglichkeit der Ladungsträger  $\mu$ . In Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $v$ , mit der die Ladung eine Fläche durchfließt, kann die Mobilität  $\mu$  als Bewegung eines geladenen Teilchens in einem angelegten elektrischen Feld  $E$  definiert werden. Somit folgt die Beziehung für die elektrische

Leitfähigkeit:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (3.2)$$

Mikroskopisch betrachtet bewegen sich die freien Ladungsträger in einem Festkörper mit der Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$  und streuen nach der mittleren freien Weglänge  $l$  im Festkörper. Daraus ergibt sich die mittlere Streuzeit  $\tau_s = l/v_F$  zwischen zwei Stößen. Außerdem hängt die Mobilität noch invers von der effektiven Masse  $m^*$  der Ladungsträger und der Elementarladung  $e$  ab:

$$\mu = \frac{e \cdot \tau_s}{m^*} \quad (3.3)$$

Die mittlere Streuzeit  $\tau_s$  kann sich aus verschiedenen Streumechanismen und den resultierenden einzelnen Streuzeiten  $\tau_{s,i}$  nach der Matthiessen'schen Regel zusammensetzen:

$$\frac{1}{\tau_s} = \sum_i \frac{1}{\tau_{s,i}} \quad (3.4)$$

Aus der Leitfähigkeit lässt sich für einen anisotropen Körper der richtungsabhängige spezifische Widerstand zu

$$\hat{\rho} = \frac{1}{\hat{\sigma}} \quad (3.5)$$

definieren. Beachtet man noch die Geometrie eines Materials, welches den Geometriefaktor

$$\beta = L/(W \cdot H) \quad (3.6)$$

mit der Länge  $L$ , der Breite  $W$  und der Höhe  $H$  des Materials besitzt, kann der absolute Widerstand in eine bestimmte Richtung  $i$

$$R_i = \rho_i \cdot \beta_i \quad (3.7)$$

mit dem absoluten Leitwert

$$G_i = \frac{1}{R_i} = \frac{\sigma_i}{\beta} \quad (3.8)$$

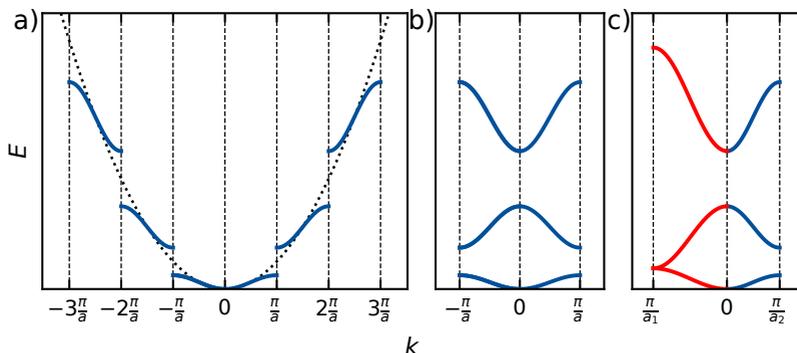
ermittelt werden. In der Praxis ist es üblich, den Leitwert  $G$  oder den Widerstand  $R$  zu messen. Durch Umstellen der Formeln 3.7 und 3.8 lassen sich daraus die materialspezifischen Werte für den spezifischen Widerstand  $\rho$  und der Leitfähigkeit  $\sigma$  berechnen.

## 3.2. Bändermodell

Die in diesem Abschnitt dargestellten Formeln sind, wenn nicht anders angegeben, aus den Referenzen [121–125].

Durch die Überlappung vieler Atome und deren einst scharfen Energieniveaus entstehen Energiebänder, die von Ladungsträgern besetzt werden können. Aus der gleichmäßigen Anordnung der Atome bzw. deren Potentialen lässt sich ein Festkörper im reziproken Raum auf die Brillouinzone reduzieren, in der die gesamte Bandstruktur beschrieben werden kann. An der Grenze dieser Zone (Symmetriepunkte) kommt es zur Aufspaltung der parabolischen Energiedispersion (siehe Abb. 3.1 a)). Die Bereiche außerhalb von  $\frac{2\pi}{a}$  können zu  $k = 0$  gefaltet werden, um so die gesamte Bandstruktur innerhalb der 1. Brillouinzone zu beschreiben (siehe Abb. 3.1 b)). In Abbildung 3.1 c) ist ein Beispiel für 2 unterschiedliche Symmetriepunkte gezeigt. An den Symmetriepunkten kann das Potential wieder parabolisch angenommen und mit  $E = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$  beschrieben werden. Dabei ist  $\hbar$  das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum,  $k$  der Impuls und  $m^*$  die effektive Masse.

Die Geschwindigkeit  $v$  kann durch eine Kraft  $F = e \cdot E$  und deren resultierenden Beschleunigung  $a$  beschrieben werden ( $F = m \cdot a = m \cdot \dot{v} = \dot{p} = \hbar \dot{k}$ ). Mit  $v = \frac{\partial \omega}{\partial k}$  und  $E = \omega \cdot \hbar$  kann die effektive Masse



**Abbildung 3.1:** Energiebänder des Festkörpers. a) Ein freies Elektron besitzt zunächst eine parabolische Dispersionsrelation  $E(k) = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$  (gepunktete Linie). Durch Wechselwirkung der Elektronen mit dem Ionengitter kommt es zu einer Aufspaltung der Energie an den Gitterebenen (Netzebenen)  $k = n \cdot \frac{\pi}{a}$ . b) Die aufgespaltene Energiedispersion kann auf die kleinste Zone ( $2\frac{\pi}{a}$ ) reduziert werden, die sogenannte Brillouin-Zone. c) Für verschiedene Kristallrichtungen gibt es in einem anisotropen Festkörper unterschiedliche Gitterabstände  $a_i$ , die zu einer unterschiedlichen Bandstruktur in diesen Richtungen führt.

$m^*$  wie folgt hergeleitet werden:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial}{\partial k} \frac{\partial E}{\partial k} \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \dot{k}$$

Mit  $\dot{k} = F/\hbar$  und Umstellen nach der effektiven Masse  $m^*$  folgt:

$$\dot{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{F}{\hbar} \Rightarrow m^* = \hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

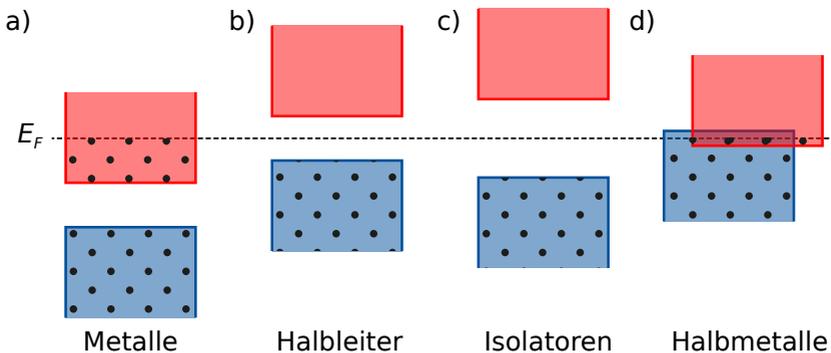
Die effektive Masse der Ladungsträger  $m^*$  wird also über die 2. Ableitung bzw. die Krümmung des Bandverlaufs berechnet.

## Metalle und Halbmetalle

Bei Metallen liegt die Fermi-Energie innerhalb eines Bandes, dem Leitungsband (siehe [Abb. 3.2 a](#)). Somit sind Elektronen, die zum Stromtransport beitragen, ohne Anregung vorhanden. Bei Temperaturänderungen wird die Ladungsträgerdichte  $n$  kaum variiert und hat einen eher geringen Einfluss auf die Leitfähigkeit. Dominanter ist der Einfluss der Beweglichkeit  $\mu$ , die einerseits von der effektiven Masse abhängt, aber vor allem von der temperaturabhängigen Streuzzeit  $\tau$ . Bei sinkender Temperatur gibt es weniger angeregte Phononen und die Elektronen werden weniger gestreut, d. h. die Leitfähigkeit steigt durch eine erhöhte Streuzzeit. Die Leitfähigkeit von Metallen ist  $\sigma > 10^4$  S/m. In Halbmetallen überlappen Valenz- und Leitungsband nur geringfügig, sodass nur wenig Zustände im Leitungsband besetzt sind (siehe [Abb. 3.2 d](#)). Da in dieser Arbeit halbleitende Materialien untersucht werden, wird hier nicht näher auf die Beschreibung von Halbmetallen und Metallen eingegangen.

## Halbleiter und Isolatoren

Im Fall von Halbleitern und Isolatoren gibt es eine Bandlücke ohne besetzbare Zustände zwischen den Valenz- und Leitungsbändern, in der das chemische Potential liegt (siehe [Abb. 3.2 b](#) und [c](#)). Im Folgenden wird das chemische Potential mit der Fermi-Energie  $E_F$  symbolisiert. So kommt es zu keiner Verwechslung mit der Mobilität  $\mu$ . Bei  $T = 0$  K gibt es keine freien Ladungsträger, die zum Stromtransport beitragen können und die Leitfähigkeit geht gegen Null. Die Beweglichkeit ist zwar von der Temperatur abhängig, der Beitrag ist aber relativ klein. Der dominierende Faktor ist hier, anders als bei Metallen, die Ladungsträgerdichte [105]. Diese ist stark von der Bandlücke  $E_G$  und der Temperatur abhängig und ist über die Fermi-Dirac-Verteilung gegeben. Wichtig ist, dass bei einem Temperaturanstieg Ladungsträger ins Leitungsband angehoben werden



**Abbildung 3.2.:** Vereinfachte Darstellung des Bändermodells für a) Metalle, b) Halbleiter, c) Isolatoren und d) Halbmetalle. Die schwarzen Kugeln symbolisieren die besetzten Zustände. Bei Metallen liegt die Fermi-Energie innerhalb des Leitungsbandes, während sie bei Halbleitern und Isolatoren in der Bandlücke liegt. Bei Halbmetallen überlappen Valenz- und Leitungsband nur wenig, sodass sie bezüglich der Leitfähigkeit eher den Halbleitern zugeordnet werden können.

und somit zum Stromtransport beitragen können. Halbleiter sind mit zunehmender Temperatur leitfähiger, anders als bei Metallen. Die Bandlücke von Isolatoren ist größer als die der Halbleiter und sind in der Regel nicht leitfähig. Eine definierte Grenze gibt es diesbezüglich nicht, ein Richtwert wird mit  $E_G = 3 \text{ eV}$  angegeben [126]. Die Ladungsträgerdichte bei Halbleitern ist einige Größenordnungen kleiner als in Metallen. Demnach ist die spezifische Leitfähigkeit viel geringer und wird in der Größenordnung von  $\sigma = 10^4 \text{ S/m}$  bis  $10^{-7} \text{ S/m}$  eingeordnet.

## 3.3. Stromtransport in einem Halbleiter

### 3.3.1. Temperaturabhängigkeit

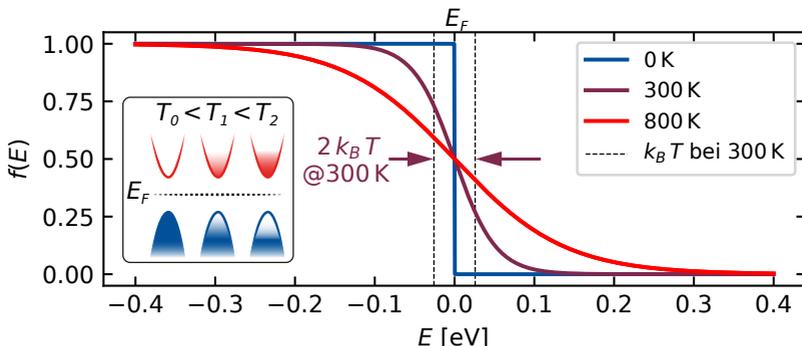
#### Die Fermi-Verteilung

Elektronen gehören zu den Spin- $1/2$ -Teilchen, können somit laut dem Pauli-Prinzip nicht die gleichen Zustände einnehmen und werden dabei zu den höheren Energiezuständen aufgefüllt. Dabei folgen sie der Fermi-Verteilung (Fermi-Dirac-Statistik):

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (3.10)$$

Diese beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände in Abhängigkeit der Temperatur. Wie schon zuvor erwähnt, wird das chemische Potential mit der Fermi-Energie  $E_F$  symbolisiert. In [Abbildung 3.3](#) sieht man, dass es bei  $T = 0 \text{ K}$  eine scharfe Grenze bei  $E_F$  gibt, d. h. alle Zustände unterhalb von  $E_F$  sind besetzt, während darüber liegende Zustände frei sind. Bei erhöhter Temperatur sind auch Zustände oberhalb von  $E_F$  besetzt. Elektronen werden so aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt und hinterlassen Löcher (siehe auch die kleine Grafik (engl.: [Inset](#)) in [Abb. 3.3](#)). Im Prinzip ist die thermische Energie  $k_B T$  der Elektronen meist immer noch kleiner als  $E_G$ , aber statistisch verteilt gelangen einige Elektronen ins Leitungsband. Mit der Fermi-Verteilung lässt sich nun also angeben, wie viele Elektronen bei einer bestimmten Temperatur ins Leitungsband angeregt werden. Ist die thermische Energie relativ klein ( $k_B T \ll E - E_F$ ), kann die Boltzmannnäherung verwendet werden. Man kann dann  $f(E)$  zum Boltzmannfaktor vereinfachen:

$$f(E)|_{\text{Boltzmann}} = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} \quad (3.11)$$



**Abbildung 3.3:** Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E)$  für verschiedene Temperaturen. Die Fermi-Energie  $E_F$  liegt hier bei  $E = 0$  eV. Außerdem ist noch die thermische Energie  $k_B T$  für  $T = 300$  K eingezeichnet (gestrichelte Linien). *Inset:* Elektronen-Zustände im Bänderdiagramm für verschiedene Temperaturen, farbige Stellen markieren besetzte Zustände, weiße Stellen die freien Zustände.

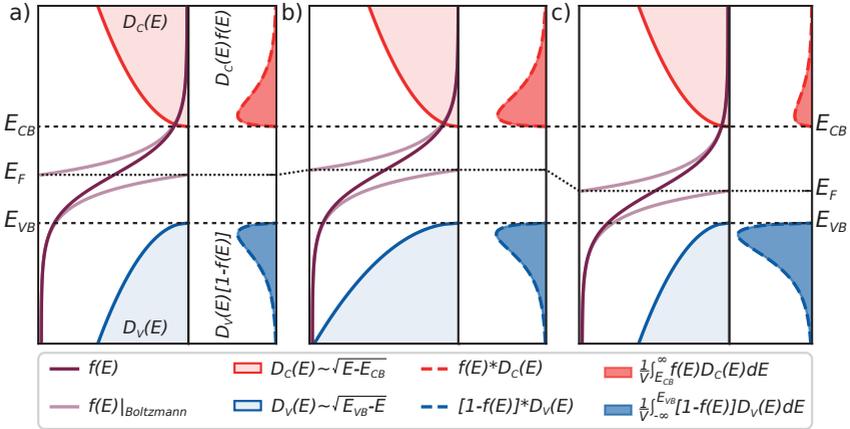
### Die Zustands- und Ladungsträgerdichte

Die Zustandsdichte  $D(E)$  beschreibt die Anzahl der Zustände pro Energieintervall. Für einen dreidimensionalen Kristall mit einer quadratischen Dispersion  $E = \hbar^2 k^2 / (2m^*)$  hängt die Zustandsdichte wurzelförmig von der Energie ab:

$$D_c(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E - E_{CB}} \quad (E > E_{CB}) \quad (3.12)$$

$$D_v(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E_{VB} - E} \quad (E < E_{VB}) \quad (3.13)$$

Hier ist  $V$  das Volumen,  $E_{VB}$  und  $E_{CB}$  die Energien an der Valenzband- bzw. Leitungsbandkante. Die effektiven Massen  $m_e^*$  und  $m_h^*$  werden durch die einzelnen Bandkomponenten  $m_i^*$  zusammengesetzt und ergeben zusammen die Zustandsdichtemassen  $m_{e,DOS}^*$  und  $m_{h,DOS}^*$ . Die Zustandsdichten sind in [Abbildung 3.4 a](#)) für gleiche Elektronen- und



**Abbildung 3.4.:** Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E)$ , Zustandsdichte der Elektronen  $D_c(E)$  und Löcher  $D_v(E)$  sowie Konzentration der Elektronen  $n_c$  und Löcher  $p_v$ . *a)* Für intrinsische Halbleiter mit gleicher effektiven Elektronen-  $m_e^*$  und Löchermasse  $m_h^*$ . *b)* Für  $m_h^* > m_e^*$ , daraus ergibt sich eine höhere Zustandsdichte der Löcher  $D_v(E)$  und die Fermi-Energie steigt, die Ladungsträgerdichten bleiben gleich. *c)* Durch Verschieben der Fermi-Energie, z.B. durch eine Gatespannung  $U_G$ , aber gleichbleibenden effektiven Massen kommt es zu einer Änderung der Elektronen- und Löcherkonzentrationen.

Löchermassen gezeigt. Die Fermi-Energie liegt dabei genau in der Mitte der Bandlücke. Über die Integration der Zustandsdichten  $D_c$  und  $D_v$  und der Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E)$ , also der Summe aller besetzten Zustände über bzw. unter der Bandkante, normiert auf ihr Volumen  $V$ , kann nun die Ladungsträgerdichte  $n_c$  für Elektronen und  $p_v$  für Löcher bestimmt werden:

$$n_c = \frac{1}{V} \int_{E_{CB}}^{\infty} f(E) \cdot D_c(E) dE \quad (3.14)$$

$$p_v = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{E_{VB}} [1 - f(E)] \cdot D_v(E) dE \quad (3.15)$$

Die beiden Integrale aus Formel 3.14 und 3.15 sind für  $T > 0$  K nicht analytisch lösbar, wenn für  $f(E)$  die Fermi-Dirac-Verteilung aus Formel 3.10 eingesetzt wird. Für die Berechnung der Ladungsträgerdichten kann die Boltzmannnäherung aus Formel 3.11 für  $f(E)$  eingesetzt werden und man erhält die Elektronendichte  $n_c$  und Löcherdichte  $p_v$ :

$$n_c = 2 \left( \frac{m_{e,\text{DOS}}^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_{CB}-E_F}{k_B T}} \quad (3.16)$$

$$p_v = 2 \left( \frac{m_{h,\text{DOS}}^* k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F-E_{VB}}{k_B T}} \quad (3.17)$$

Mithilfe des Massenwirkungsgesetzes  $n_c \cdot p_v = \text{const}$  kann noch die intrinsische Ladungsträgerdichte

$$n_i = \sqrt{n_c p_v} \quad (3.18)$$

berechnet werden. Mit diesen Näherungen aus Formel 3.16 und 3.17 kann die intrinsische Ladungsträgerdichte wie folgt beschrieben werden:

$$n_i = \sqrt{n_c p_v} = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} (m_{e,\text{DOS}}^* m_{h,\text{DOS}}^*)^{3/4} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}}. \quad (3.19)$$

Man sieht, dass die Ladungsträgerdichte  $n_i$  hauptsächlich von der Temperatur  $T$ , der Bandlücke  $E_G$  und den effektiven Massen  $m^*$  bestimmt wird. Sofern  $E_G \gg k_B T$ , kann der linke Teil der Gleichung mit der  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit vernachlässigt werden und man erhält die üblich verwendete exponentielle Form für die Ladungsträgerdichte

$$n_i = n_0 \cdot e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (3.20)$$

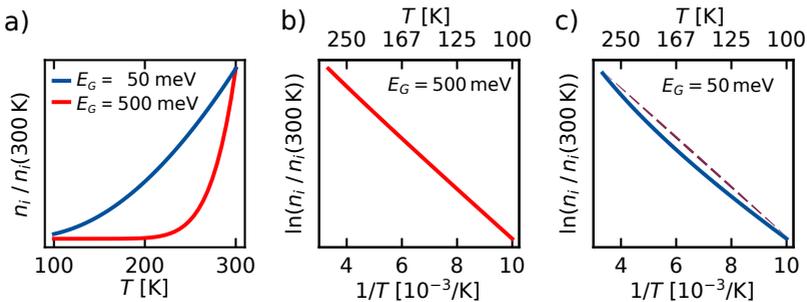
für ein aktiviertes Verhalten. In der logarithmischer Darstellung als Funktion der inversen Temperatur (Arrhenius-Plot) vereinfacht sich die

Formel zu einer linearen Gleichung der Form

$$\ln(n_i) = \frac{-E_G}{2k_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln(n_0). \quad (3.21)$$

Aus der Steigung eines linearen Fits ist dann direkt die Bandlücke  $E_G$  bestimmbar.

Bei einer kleinen Bandlücke  $E_G$  kann jedoch die  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit aus Formel 3.19 nicht vernachlässigt werden. Ein einfaches Beispiel zeigt in [Abbildung 3.5](#) den normierten Verlauf der Ladungsträgerdichte nach Formel 3.19 für eine Bandlücke von 500 meV und 50 meV in einer linearen Darstellung ([Abb. 3.5 a](#)) und im Arrhenius-Plot ([Abb. 3.5 b](#) und [c](#)). Bei der kleinen Bandlücke ist im Arrhenius-Plot deutlich eine



**Abbildung 3.5.:** Qualitativer, normierter Verlauf der Ladungsträgerdichte  $n_i/n_i(300\text{ K})$  nach der genäherten Formel 3.19 für eine große und kleine Bandlücke von 500 meV und 50 meV. **a)** Lineare Achsen: Die Ladungsträgerdichte  $n_i = \sqrt{n_c p_v}$  steigt mit steigender Temperatur. **b)** und **c)** Arrhenius-Plot: Logarithmus der Ladungsträgerdichte als Funktion der inversen Temperatur. **b)** Die große Bandlücke ist hier eine Gerade. **c)** Bei kleinen Bandlücken kommt es zu einem nichtlinearen Verlauf. Die lila gestrichelte Gerade dient als optische Führung.

Krümmung zu erkennen. Ein Fit mit Formel 3.21 zwischen 300 K und 100 K ergibt eine Bandlücke von 95 meV und weicht damit sehr stark von den ursprünglichen 50 meV ab. Deshalb muss in Formel 3.19 die  $T^{3/2}$ -Abhängigkeit berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich aus der La-

ladungsträgerdichte

$$n_i = n_0 \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (3.22)$$

die folgende Form in der Arrhenius-Darstellung:

$$\ln(n_i) = \frac{-E_G}{2k_B} \cdot \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \ln(T) + \ln(n_0) \quad (3.23)$$

Ein Fit mit dieser Formel 3.23 ergibt die Energie der kleinen Bandlücke zu 50 meV.

Für kleine Bandlücken sollte allerdings die Fermi-Dirac-Verteilung  $f(E)$  nicht durch die Boltzmannnäherung ersetzt werden. Die Integrale sind dann aber nicht analytisch lösbar. Durch eine numerische Simulation der Formel 3.18 mit einer Bandlücke von 50 meV wird bei einem Fit mit der Formel 3.23 eine Energie von 47 meV ermittelt. Diese 3 meV Abweichung ist im Vergleich zur vorherigen Abweichung von 45 meV so gering, dass sie vernachlässigt werden kann.

Weiterhin kann mit der Bedingung  $n_c = p_v$  mit den Ladungsträgerdichten aus Formel 3.16 und 3.17 die Verschiebung der Fermi-Energie bestimmt werden. Löst man die Gleichung nach  $E_F$  auf, so ergibt sich:

$$E_F = E_v + \frac{1}{2} E_G + \frac{3}{4} k_B T \ln \left( \frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \quad (3.24)$$

Für den Fall einer höheren effektiven Löchermasse ist dies in [Abbildung 3.4 b](#)) dargestellt.  $D_v(E)$  wird dadurch größer als  $D_c(E)$  und die Fermi-Energie ist zu höheren Energien verschoben. Die Ladungsträgerdichten bleiben dabei gleich. Der 3. Fall in [Abbildung 3.4 c](#)) zeigt eine Verschiebung der Fermi-Energie z. B. durch ein angelegtes elektrisches Feld bei gleich bleibenden effektiven Massen. Dadurch wird durch Akkumulation bzw. Verarmung die Ladungsträgerdichte  $n_c$  und  $p_v$  beeinflusst. Wird beispielsweise  $p_v$  erhöht, folgt daraus eine Verringerung der Fermi-Energie in Formel 3.17.

### Auswirkung auf den elektrischen Strom

Die Anzahl der Ladungsträgerdichte ist also in einem Halbleiter stark von der Temperatur abhängig [105]. Die Mobilität  $\mu$  hingegen ist in einem Halbleiter relativ schwach über die temperaturabhängigen Phononen bestimmt. Daraus folgt, dass auch die Leitfähigkeit  $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$  hauptsächlich von der Ladungsträgerdichte abhängt. In der Regel wird der absolute Strom gemessen, aus dem der Leitwert  $G = I/U$  berechnet wird. Über die Form der Probe mit dem Geometriefaktor  $\beta$  ist der Leitwert mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  aus Formel 3.2 verknüpft. Mit Gleichung 3.20 für die Ladungsträgerdichte folgt eine exponentielle Abhängigkeit des Leitwerts von der Temperatur mit

$$G = n e \mu \frac{1}{\beta} = n_0 e \mu \frac{1}{\beta} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} = G_0 e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (3.25)$$

für große Bandlücken bzw. kleine Temperaturen. Für kleine Bandlücken folgt mit der Ladungsträgerdichte aus Formel 3.22 der Leitwert

$$G = n e \mu \frac{1}{\beta} = n_0 e \mu \frac{1}{\beta} T^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} = G_0 T^{3/2} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}}, \quad (3.26)$$

wobei die Mobilität als konstant angenommen wird. In der Arrhenius-Darstellung folgt mit dem natürlichen Logarithmus des Leitwertes:

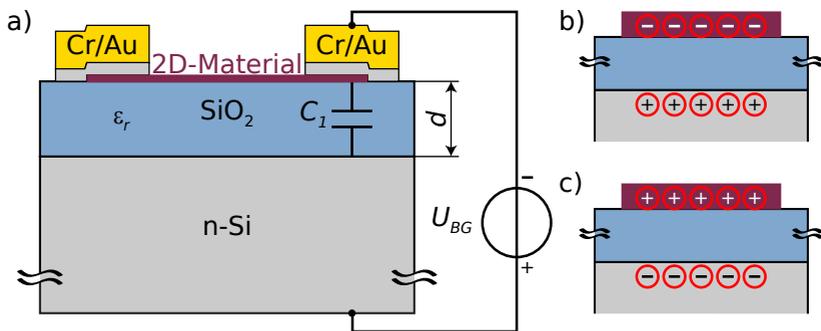
$$\ln(G) = \frac{-E_G}{2k_B} \cdot \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \ln(T) + \ln(G_0) \quad (3.27)$$

Hier lässt sich aus dem Fit die Energie der Bandlücke  $E_G$  bestimmen.

#### 3.3.2. Der Feldeffekt

Beim Feldeffekt handelt es sich um eine Leitfähigkeitsänderung durch Anlegen eines elektrischen Feldes an eine kapazitiv ankoppelnde Elektrode. Durch das elektrische Feld wird die Fermi-Energie angehoben

oder abgesenkt und es können Elektronen oder Löcher induziert oder verarmt werden. [Abbildung 3.6](#) zeigt den schematischen Aufbau, wie er für diese Arbeit benutzt wurde. Die Probe ist so aufgebaut, dass sie einem



**Abbildung 3.6.:** Schematischer Aufbau des Feldeffekttransistors. *a)* Ein hoch-dotierter Silizium-Wafer mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht der Dicke  $d$ , die das 2D-Material vom Silizium isoliert und als Gate-Dielektrikum dient und so einen Kondensator  $C_1$  mit der Permittivitätszahl  $\epsilon_r$  bildet. Beim Anlegen einer Backgatespannung  $U_{BG}$  sammeln sich Ladungsträger an den Grenzflächen des Kondensators. Bei positiver Spannung werden Elektronen *b)* und bei negativer Spannung Löcher *c)* im 2D-Material induziert.

Plattenkondensator ähnelt. Ein hochdotierter Siliziumwafer dient hierbei als eine Platte mit einer dünnen Schicht Siliziumdioxid als Dielektrikum. Die gegenüberliegende „Platte“ bildet das 2D-Material auf der Si/SiO<sub>2</sub>-Oberfläche. Um ein elektrisches Feld zwischen den Platten aufzubauen, wird eine Spannung  $U_{BG}$  am Rückseitenkontakt des Wafers (im Folgenden Backgate genannt) und einem Kontakt des 2D-Materials angelegt, wie in [Abbildung 3.6](#) gezeigt.

Die Kapazität eines Kondensators kann über die Gesamtladung  $Q$  und

der angelegten Spannung berechnet werden:

$$C_{\text{ges}} = \frac{Q}{U_{\text{BG}}} = \frac{n \cdot e \cdot A}{U_{\text{BG}}} \quad (3.28)$$

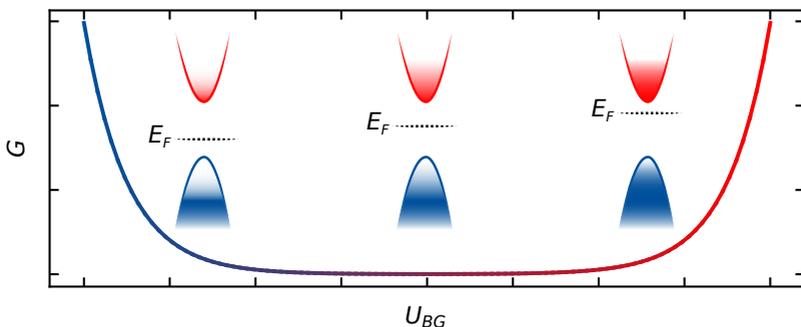
Die Gesamtladung  $Q$  ist die Anzahl  $N$  der Elementarladungen  $e$ , die auch über die Ladungsträgerdichte  $n$  und der Fläche  $A$  ausgedrückt werden kann. Der Plattenkondensator hat eine Gesamtkapazität von

$$C_{\text{ges}} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot A}{d} \quad (3.29)$$

mit der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$ , der materialabhängigen relativen Permittivität  $\epsilon_r$  und dem Abstand  $d$  der beiden Platten zueinander, bzw. der Dicke des Dielektrikums. Durch Gleichstellen der Formeln 3.28 und 3.29 kann nach der Ladungsträgerdichte umgestellt werden:

$$n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{e} \cdot \frac{U_{\text{BG}}}{d} = \alpha_n \cdot U_{\text{BG}} \quad (3.30)$$

$\alpha_n$  wird als Ladungsträgerdichtekoeffizient bezeichnet und ist der Proportionalitätsfaktor zwischen  $n$  und  $U_{\text{BG}}$ . Mit  $\epsilon_r = 3.9$  für das Siliziumdioxid [127] und der Dicke  $d = 330 \text{ nm}$  für die hier verwendeten Proben ergibt sich  $\alpha_n = 6.528 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{V} \cdot \text{m}^2}$ . Wegen der Bandlücke im Halbleiter ist die Leitfähigkeit zunächst sehr gering (siehe Abb. 3.7 Mitte) und steigt, wenn Löcher (links) oder Elektronen (rechts) induziert werden. Im Inset in Abbildung 3.7 ist auch noch die Besetzung der Elektronen im Leitungsband (rot) bzw. der Löcher im Valenzband (weiß) bei endlicher Temperatur veranschaulicht.



**Abbildung 3.7.:** Im intrinsischen Halbleiter befindet sich die Fermi-Energie zunächst in der Mitte der Bandlücke. Mit negativer bzw. positiver Backgatespannung  $U_{BG}$  wird das Fermi-Niveau zum Valenzband bzw. Leitungsband verschoben und Löcher bzw. Elektronen induziert. Der Leitwert  $G$  nimmt dadurch zu. Ist der Halbleiter zu Anfang schon dotiert, kann er mit entgegengesetzter Spannung auch verarmt werden, die Leitfähigkeit sinkt in diesem Fall. *Inset:* Besetzung der Elektronen im Leitungsband (rot) bzw. der Löcher im Valenzband (weiß) bei endlicher Temperatur.

Aus der Formel 3.2 für die elektrische Leitfähigkeit und Formel 3.30 kann unter Berücksichtigung der Länge  $L$  und der Breite  $W$  die Mobilität hergeleitet werden:

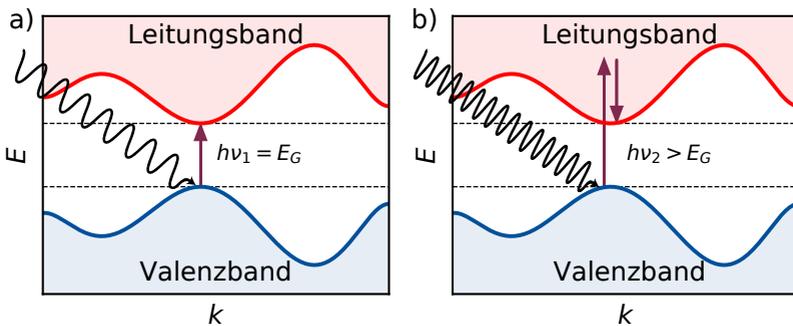
$$\begin{aligned} \sigma &= n \cdot e \cdot \mu = \alpha_n \cdot U_{BG} \cdot e \cdot \mu \\ \Leftrightarrow \mu &= \frac{\sigma}{\alpha_n e U_{BG}} \stackrel{\sigma = G \frac{L}{W}}{=} \frac{L}{W \alpha_n e U_{BG}} G \end{aligned} \quad (3.31)$$

Üblicherweise wird aus den Messdaten die Ableitung  $g_m = \frac{\partial G}{\partial U_{BG}}$  im linearen Bereich gebildet.  $g_m$  wird als Transkonduktanz bezeichnet und gibt das Verhältnis des Leitwerts zur Eingangsspannung an. So berechnet sich die Mobilität zu:

$$\mu = \frac{L}{W \alpha_n e} g_m \quad \text{mit} \quad g_m = \frac{\partial G}{\partial U_{BG}} \quad (3.32)$$

### 3.3.3. Der Photoeffekt

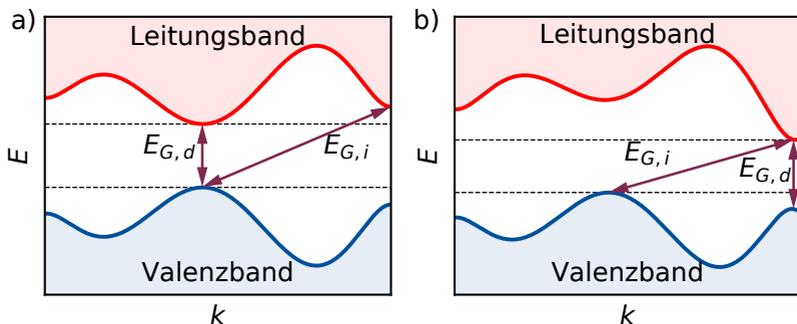
Eine weitere Möglichkeit, Ladungsträger ins Leitungsband anzuregen, ist der Photoeffekt. Dieser Effekt wird im Halbleiter auch als innerer Photoeffekt bezeichnet. Durch die Energie von eingestrahlichten Photonen  $E_{Ph} = h\nu$  können Elektronen angeregt werden, sofern die Energie mindestens so groß wie die Bandlücke ist:  $E_{Ph} = h\nu \geq E_G$ . Hier ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Frequenz der elektromagnetischen Welle. Dies ist in **Abbildung 3.8** illustriert. Ist die Photonenenergie größer, wird das Elektron energetisch höher im Leitungsband angeregt und relaxiert unter Wärmeabgabe zur Leitungsbandkante. Durch Anregung der Elektronen ins Leitungsband steigt die Ladungsträgerdichte im Material, welches die Leitfähigkeit erhöht. Der Photoeffekt kann z. B. mit einfachen LEDs verschiedener Wellenlänge bzw. Frequenz erzeugt werden. Durch eine zusätzliche Widerstandsmessung kann die Energie



**Abbildung 3.8:** Einwirkung von Photonen auf den Halbleiter. Ist die Photonenenergie kleiner als die Bandlücke, können keine Elektronen angeregt werden. **a)** Bei einer Energie gleich der Bandlücke können Elektronen an die Bandkante des Leitungsbandes angeregt werden. **b)** Bei größerer Energie wird die überschüssige Energie des Elektrons in Wärme umgewandelt und es relaxiert an die untere Bandkante des Leitungsbandes. Hier gilt  $\nu_2 > \nu_1$ .

der Bandlücke abgeschätzt werden. Genau genommen können bei endlichen Temperaturen auch Phononen absorbiert werden. Die Energie zur Überwindung der Bandlücke kann dann durch  $E_G = \hbar\nu(k) \pm \hbar\nu^*(q)$  überwunden werden, wobei  $\hbar\nu^*(q)$  die Phononenenergie und i. A. mit einigen meV viel kleiner und somit vernachlässigbar ist,  $\hbar\nu^* \ll \hbar\nu$ . Die typische Energie von optischen Photonen liegt im eV-Bereich.

Wenn das globale Valenzbandmaximum und das globale Leitungsbandminimum am gleichen  $k$ -Punkt liegen, spricht man von einem direkten Halbleiter mit der Bandlücke  $E_{G,d}$  (siehe Abb. 3.9 a)). Sind sie



**Abbildung 3.9.:** Ein Vergleich zwischen direktem und indirektem Halbleiter. Welcher Typ Halbleiter es ist, hängt von der kleinsten Bandlücke zwischen dem globalen Valenzbandmaximum (VBM) und dem Leitungsbandminimum (CBM) ab. Die Lage ihrer Energien sind hier mit gestrichelten Linien gekennzeichnet. a) Der direkte Halbleiter hat die kleinste Bandlücke  $E_{G,d}$  am gleichen  $k$ -Punkt, während die indirekte Bandlücke eine größere Energiedifferenz aufweist. b) Beim indirekten Halbleiter ist die kleinste Bandlücke  $E_{G,i}$  zwischen dem VBM und dem CBM an verschiedenen  $k$ -Punkten. Die direkte Bandlücke ist hier größer.

jedoch an verschiedenen  $k$ -Punkten, spricht man von einem indirekten Halbleiter mit der Bandlücke  $E_{G,i}$  (siehe Abb. 3.9 b)). Da Photonen einen sehr kleinen Impuls  $k$  besitzen, tragen sie eher zu keiner Verschiebung im  $k$ -Raum bei. Der indirekte Übergang kann allerdings durch Absorption eines Photons und eines zusätzlichen Phonons stattfinden. Phononen

haben einen recht großen Impuls  $|q| \gg |k|$ . Da mehr Teilchen beteiligt sind, ist ein indirekter Übergang unwahrscheinlicher als der direkte Übergang.

Je mehr Photonen ein Material absorbiert, desto höher wird die Ladungsträgerdichte und bei angelegter Spannung somit auch der Strom, der durch das Material fließt. Die Anzahl der Photonen kann mit der Beleuchtungsstärke  $E_v$  ( $[E_v] = \text{lux}$ ) dargestellt werden. Der elektrische Strom der Photoleitfähigkeit  $I_{PC}$  ist im Idealfall proportional zu  $E_v$  [128]:

$$I_{PC} \sim E_v \quad (3.33)$$

Dies gilt vor allem für kleine Beleuchtungsstärken. Bei hohen Beleuchtungsstärken kann eine Sättigung eintreten.

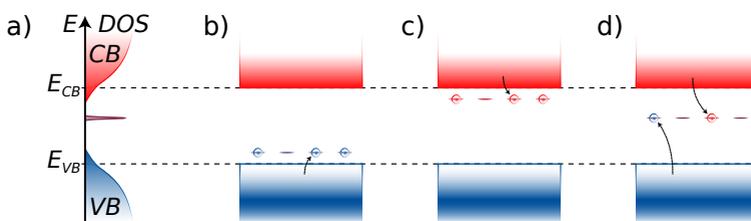
### Dauerhafter Photoeffekt

Elektronen, die durch Licht vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden, rekombinieren in der Regel sehr schnell und müssen erneut angeregt werden (innerer Photoeffekt). Es gibt aber noch den persistenten (dauerhaften) Photoeffekt (PPE oder auch PPC, engl.: Persistent Photoconductivity (dauerhafte Photoleitfähigkeit)), bei dem die Ladungsträger auch nach Ausschalten der Lichtquelle sehr lange im Leitungsband angeregt bleiben können; sogar mehrere Stunden oder Tage [129–132]. Der PPC ist auf Verunreinigungen zurückzuführen, die tiefe Störstellen im Material erzeugen. Dieser Effekt ist ein Indikator für Inhomogenität in der Probe [133]. Die Ladungsträger werden in leitfähigen Regionen der Probe gespeichert und können in den Bändern delokalisiert bleiben, da einige Mechanismen die Rekombination verhindern. Lokalisierende Übergänge sind in Fangstellen (engl. Traps) entweder gesättigt oder insignifikant [133]. In AlGaAs tritt dieser Effekt z. B. bei Temperaturen unter 77 K auf [129, 134]. Auch bei Raumtemperatur konnte der persistente Photoeffekt in den Materialien SrTiO<sub>3</sub> [132], GaInNAs [135] und

GaN [131] gemessen werden.

Im Folgenden werden zwei mögliche Modelle aufgeführt, die die Mechanismen des dauerhaften Photoeffekts und die damit verbundenen langen charakteristischen Zeitkonstanten erklären:

1. Ladungsfallen: Ladungsfallen (engl.: Charge Traps) oder auch Haftstellen sind durch Defekte oder Unordnung verursachte Zustände innerhalb der Bandlücke, die auch die Zustandsdichte verbreitern (Bandausläufer) [91]. Dies ist in **Abbildung 3.10 a)** dargestellt. Flache Charge Traps, wie in **Abbildung 3.10 b)** und **c)**, befinden sich nahe der Bandkanten. Die Zustände nahe der Valenzbandkante können Löcher einfangen

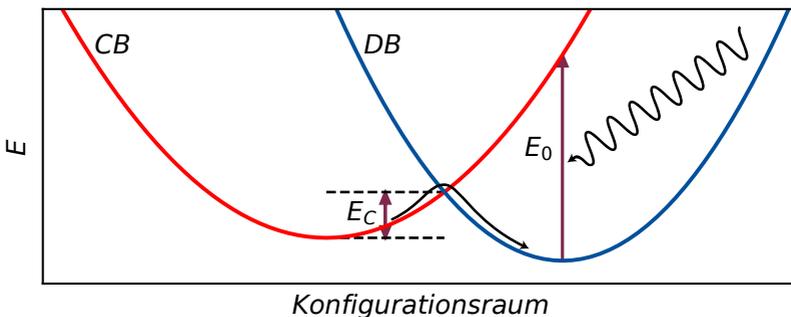


**Abbildung 3.10.:** Ladungsfallen als Mechanismen der dauerhaften Photoleitfähigkeit. **a)** Zustandsdichte (DOS) für Leitungsband (CB) und Valenzband (VB). Die flachen Elektronen- und Löcherfangstellen verbreitern die Zustandsdichte unterhalb der Leitungsbandkante ( $E_{CB}$ ) und oberhalb der Valenzbandkante ( $E_{VB}$ ). Tiefe Störstellen verursachen einen Peak in der DOS. **b)** Flache Störstelle als Ladungsfalle für Löcher. **c)** Flache Störstelle als Ladungsfalle für Elektronen. **d)** Tiefe Störstelle als Rekombinationszentrum für Löcher und Elektronen. Nachgebildet aus [91].

und die Zustände nahe der Leitungsbandkante können Elektronen einfangen. Weitere Zustände, die in der Mitte der Bandlücke liegen, werden als tiefe Charge Traps bezeichnet. Sie können Löcher oder Elektronen aufnehmen und bilden einen zusätzlichen Peak in der DOS. Ist ein Ladungsträger in solch einer Charge Trap gefangen, steht er nicht mehr als Rekombinationspartner zur Verfügung und der jeweils andere Ladungsträger kann weiterhin zur Leitfähigkeit beitragen. Erst wenn die gefan-

genen Ladungsträger nach einer gewissen Zeit wieder „frei“ sind, kann eine Rekombination stattfinden. Die flachen Charge Traps haben eine kurze Verweilzeit und können zu einer kleinen charakteristischen Zeitkonstanten im Abklingverhalten der dauerhaften Leitfähigkeit führen. Tiefe Charge Traps hingegen verursachen eine längere Verweilzeit und führen so zu einer größeren charakteristischen Zeitkonstanten [93]. Die Rekombination über eine zuvor besetzte tiefe Charge Trap wird auch als nichtstrahlende Shockley-Read-Hall-Rekombination bezeichnet [91].

2. DX-AX-Zentren: Bei DX-Zentren handelt es sich um Donatoren in der Nähe des Leitungsbandes, bei AX-Zentren entsprechend um Akzeptoren nahe dem Valenzband. In diesen Zuständen sind Elektronen bzw. Löcher zunächst gefangen und tragen nicht zur Leitfähigkeit bei [132, 134–136]. Ein Modell dieses Mechanismus ist in [Abbildung 3.11](#) für Elektronen gezeigt. Hier wird der Konfigurationsraum, der verallgemeinerte Koordinaten beinhaltet, als einfache Veranschaulichung des Lei-



**Abbildung 3.11.:** DX-Zentrum als Mechanismus der dauerhaften Photoleitfähigkeit im Konfigurationsraum. Tiefe Störstellen verursachen ein Defektband (DB) neben dem Leitungsband (CB). Durch Anregung der gefangenen Elektronen mit der Energie  $E_0$  gelangen sie ins Leitungsband und tragen zur Leitfähigkeit bei. Dort verharren die Elektronen so lange, bis sie die Einfang-Barriere  $E_C$  überwinden können.

tungsbandes (CB) und des Defekt- oder Donatorbandes (DB) verwendet. Durch optische Anregung können die Ladungsträger in das Minimum im CB gelangen und werden hier durch eine energetische Einfang-Barriere  $E_C$  (engl.: Capture Barrier) gehalten. Analog gilt das für Löcher aus den AX-Zentren, die in das Maximum im Valenzband angeregt werden. Die charakteristische Zeitkonstante ist von  $E_C$  und der Temperatur abhängig und kann mit einer Exponentialfunktion

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_C}{k_B T}} \quad (3.34)$$

beschrieben werden [132, 133]. Über die Messung von  $\tau$  bei unterschiedlichen Temperaturen kann  $E_C$  mit Hilfe der Arrhenius-Darstellung und einer Anpassfunktion  $\ln(\tau) = E_C/k_B \cdot 1/T$  ermittelt werden.

Betrachtet man nur einen Mechanismus, so kann das zeitliche Abklingverhalten des Stromes, nachdem das Licht ausgeschaltet wird, mit einer einfachen Exponentialfunktion der Form

$$I(t) = I_D + (I_A(0) - I_D) e^{-t/\tau_A} \quad (3.35)$$

beschrieben werden. Hier ist  $I_A(0)$  der Strom zum Zeitpunkt kurz nach dem Ausschalten der Lichtquelle und  $I_D$  der Dunkelstrom, der sich nach längerer Zeit einstellt.  $\tau_A$  ist die charakteristische Zeitkonstante für den ausgeschalteten Zustand. Die Gleichung 3.35 kann normiert werden zu

$$I_{PPC}(t) = \frac{I(t) - I_D}{I_A(0) - I_D}, \quad (3.36)$$

was zu der Funktion

$$I_{PPC}(t) = e^{-t/\tau_A} \quad (3.37)$$

führt. Sind gleichzeitig mehrere Mechanismen die Ursache der dauerhaften Leitfähigkeit, kann die Funktion auch zu einer Summe von Expo-

nentialfunktionen erweitert werden:

$$e^{-t/\tau_{\Lambda}} = \sum_i k_i \cdot e^{-t/\tau_{\Lambda i}}; \sum_i k_i = 1 \quad (3.38)$$

wobei die Amplitude entsprechend aufgeteilt wird und insgesamt 1 ergibt. Ein Beispiel für eine Fitfunktion für das Abklingverhalten mit drei verschiedenen Mechanismen lautet:

$$I_{PPC}(t) = k_1 \cdot e^{-t/\tau_{\Lambda 1}} + k_2 \cdot e^{-t/\tau_{\Lambda 2}} + (1-k_1-k_2) \cdot e^{-t/\tau_{\Lambda 3}}; 0 < k_i < 1 \quad (3.39)$$

Bei mehreren Mechanismen kann die dauerhafte Photoleitfähigkeit auch mit einer gedehnten Exponentialfunktion (SE, engl.: Stretched Exponential) der Form

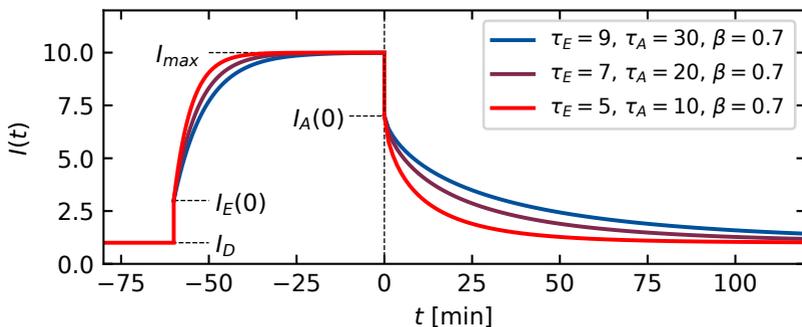
$$I(t) = I_D + (I_A(0) - I_D) e^{-(t/\tau_{\Lambda,SE})^\beta} \quad (3.40)$$

beschrieben werden [131, 135, 137, 138]. Hier ist  $\tau_{\Lambda,SE}$  die charakteristische Zeitkonstante und  $\beta$  der Dehnungskoeffizient der SE mit  $\beta < 1$ . Für  $\beta = 1$  folgt aus der Gleichung eine einfache Exponentialfunktion. Der zeitliche Verlauf ist grafisch in [Abbildung 3.12](#) bei positiven Zeiten  $t > 0$  für verschiedene Zeitkonstanten  $\tau_{\Lambda,SE}$  dargestellt. Der schnelle Abfall des Stromes von  $I_{max}$  auf  $I_A(0)$  ist auf einen Interbandübergang zurückzuführen, wenn mit Photonenenergien größer als der Bandlücke ( $E_{Ph} > E_G$ ) beleuchtet wurde [139]. Der Anteil der dauerhaften Photoleitfähigkeit kann durch Normierung mit

$$I_{PPC}(t) = e^{-(t/\tau_{\Lambda,SE})^\beta} \quad (3.41)$$

beschrieben werden.

Während der Beleuchtung kann das Anstiegserhalten sehr ähnlich wie das Abklingverhalten mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden. Aufgrund des Interbandübergangs erhöht sich zu-



**Abbildung 3.12.:** Anstieg und Abklingen der dauerhaften Photoleitfähigkeit. Zuerst fließt ein Dunkelstrom  $I_D$ . Bei Einschalten einer Lichtquelle steigt der Strom schlagartig auf den Wert  $I_E(0)$  und weiterhin langsam auf den Wert  $I_{max}$ . Bei Ausschalten des Lichts fällt der Strom zunächst auf  $I_A(0)$ , von dem er dann langsam abklingt. Der Verlauf kann mit einer gedehnten Exponentialfunktion nach Formel 3.40 angenähert werden.

nächst der Dunkelstrom  $I_D$  auf den Einschaltstrom  $I_E(0)$  im Einschaltmoment. Darauf folgend erhöht sich der Strom langsam mit dem Verlauf

$$I(t) = I_E(0) + (I_{max} - I_E(0)) (1 - e^{-t/\tau_E}) \quad (3.42)$$

auf den Maximalstrom  $I_{max}$  (siehe Abb. 3.12 für  $t < 0$ ). Hier ist  $\tau_E$  die charakteristische Zeitkonstante für den Aufbaustrom. Normiert ergibt das

$$I_{PPC}(t) = \frac{I(t) - I_E(0)}{I_{max} - I_E(0)} = 1 - e^{-t/\tau_E}. \quad (3.43)$$

Auch hier kann bei mehreren Mechanismen eine Funktion als Summe einfacher Exponentialfunktionen mit

$$1 - e^{-t/\tau_E} = \sum_i k_i \cdot (1 - e^{-t/\tau_{Ei}}); \quad \sum_i k_i = 1 \quad (3.44)$$

genutzt werden. Dies kann wieder mit einer SE mit dem Verlauf

$$I(t) = I_E(0) + (I_{\max} - I_E(0)) \left(1 - e^{-(t/\tau_{E,SE})^\beta}\right) \quad (3.45)$$

beschrieben werden (siehe Abb. 3.12 für  $t < 0$ ). Hier ist  $\tau_{E,SE}$  die charakteristische Zeitkonstante für den Aufbaustrom und  $\beta$  ist erneut der Dehnungskoeffizient der SE mit  $\beta < 1$ . Normiert ergibt sich der Anteil der dauerhaften Photoleitfähigkeit mit

$$I_{PPC}(t) = 1 - e^{-(t/\tau_{E,SE})^\beta}. \quad (3.46)$$

### 3.3.4. Absorptionsvermögen im Halbleiter

In einem Halbleiter können Photonen mit einer Energie größer als dessen Bandlücke absorbiert werden. In der Regel steigt das Absorptionsvermögen  $\alpha$ , wenn die Photonenenergie zunimmt. Außer der Absorption kann die Reflektanz  $R_\alpha$  gemessen werden. Aus dieser kann mit Hilfe der Kubelka-Munk Funktion  $F(R_\alpha)$  ein Äquivalent zum Absorptionsvermögen berechnet werden [140]:

$$F(R_\alpha) = \frac{(1 - R_\alpha)^2}{2R_\alpha} \quad (3.47)$$

In Abhängigkeit der optischen Bandlücke  $E_G^{\text{opt}}$  gilt Tauc's Zusammenhang:

$$(F(R_\alpha)h\nu) \sim (h\nu - E_G^{\text{opt}})^{n_\alpha^*} \quad (3.48)$$

Der Exponent  $n_\alpha^*$  ist abhängig von der Art des Halbleiterübergangs und beträgt 1/2 für einen erlaubten direkten Übergang und 2 für einen erlaubten indirekten Übergang. Bringt man den Exponent auf die linke Seite, entsteht eine lineare Gleichung

$$(F(R_\alpha)h\nu)^{n_\alpha^*} \sim h\nu - E_G^{\text{opt}} \quad (3.49)$$

mit  $n_\alpha = 1/n_\alpha^*$ . Der neue Exponent  $n_\alpha$  beträgt nun 2 für einen erlaubten direkten Übergang und 1/2 für einen erlaubten indirekten Übergang. Mit Hilfe eines Tauc-Plots kann die Energie der Bandlücke  $E_G^{\text{opt}}$  aus der Funktion 3.49 bestimmt werden. In diesem wird die Photonenenergie  $h\nu$  auf der Abszisse und  $(F(R_\alpha)h\nu)^{n_\alpha}$  auf der Ordinate aufgetragen und aus einem Fit des linearen Anstiegs wird der Schnittpunkt mit der Abszisse ermittelt.

Bei ungeordneten Systemen gibt es weiterhin noch lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke, die zu einer Absorption  $\alpha$  unterhalb der Bandlücke führen können. In diesem Teil steigt die Absorption exponentiell mit

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{h\nu}{E_U}} \quad (3.50)$$

an.  $E_U$  ist dabei die Urbach-Energie und ist ein charakteristisches Maß für die Unordnung in einem Kristallgitter [141]. In der logarithmischen Darstellung folgt die lineare Form

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{1}{E_U} \cdot h\nu, \quad (3.51)$$

aus der die Urbach-Energie aus der Steigung  $1/E_U$  ermittelt werden kann.

### 3.4. Degradation von Materialien

Unter dem Begriff Degradation versteht man eine Zerlegung von Verbindungen oder eines Stoffaufbaus oder eine Materialermüdung, die den Verlust von Materialeigenschaften bedeutet. Eine Form der Degradation ist die Oxidation, bei der Sauerstoff eine wesentliche Rolle spielt, um die Eigenschaften eines Materials zu verändern. Dabei greift Sauerstoff die Oberfläche eines Stoffes an, wobei das effektive Volumen des Ausgangsmaterials reduziert wird. Dadurch findet nicht nur eine Änderung der geometrischen Form statt, sondern es bildet sich auch eine neue Grenzfläche, welche z. B. zusätzlich die Leitfähigkeit beeinflussen kann.

Auch in Übergangsmetallchalkogeniden konnte eine Degradation beobachtet werden [78]. Die Oxidation am Material Silizium ist aufgrund der globalen Verwendung in der Halbleiter- und Mikrochiptechnologie bisher sehr gut beschrieben und erforscht. Das Oxidwachstum kann gut mit dem Deal-Grove-Modell beschrieben werden. Dieses Modell wurde in den 60er Jahren entwickelt, um das zeitliche Verhalten der Oxidation von Silizium zu Siliziumdioxid bei hohen Temperaturen in der planaren Siliziumbauelementtechnologie zu beschreiben. Deal und Grove entwickelten ein Modell, wie das Oxidationsmittel (z. B.  $O_2$ -Moleküle) durch eine Oxidschicht diffundiert. Dafür nahmen sie die folgenden 3 Schritte an [142]:

- Es wird durch das Gasvolumen zur Außenfläche des zu oxidierenden Materials transportiert, wo es reagiert oder adsorbiert wird
- Es wird durch den Oxidfilm in Richtung Silizium transportiert
- Es reagiert an der Siliziumoberfläche bzw. -grenzschicht unter Bildung einer neuen Schicht aus  $SiO_2$

Die finale Formel des Deal-Grove-Modells ist gegeben durch

$$d_{\text{Ox}}(t) = \frac{A_L}{2} \left[ \sqrt{1 + \frac{4B_P}{A_L^2}(t + \tau)} - 1 \right] \quad (3.52)$$

$$= -\frac{A_L}{2} + \sqrt{\frac{A_L^2}{4} + B_P(t + \tau)}, \quad (3.53)$$

wobei  $d_{\text{Ox}}(t)$  die zeitabhängige Oxiddicke,  $\tau$  ein Korrekturwert für eine initiale Oxidschicht und  $A_L$  bzw.  $B_P$  die sogenannten Linearen und Parabolischen Ratenkonstanten sind. Angenähert ergibt sich für große Zeiten eine wurzelförmige Abhängigkeit der Oxiddicke mit

$$d_{\text{Ox}}(t) = \sqrt{B_P(t + \tau)}. \quad (3.54)$$

$B_P$  ist proportional zum Diffusionskoeffizienten des Oxidationsmittels durch das Oxid. Die wurzelförmige Zeitabhängigkeit ist dabei charakteristisch für einen Diffusionsprozess.

### Messung der Höhe des Materials

Mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) kann die Gesamthöhe  $H(t)$  einer Probe mit Oxidschicht gemessen werden. Wie in [Abbildung 3.13 a](#)) illustriert, kann von einer Anfangshöhe  $h_0$  eines Flakes ausgegangen werden, auf dessen Oberfläche ein Oxid (rot) mit der Dicke  $d_{\text{Ox}}(t)$  wächst. Ein Teil des Oxids wächst nach oben und ein anderer Teil in das Material hinein. Der hineinwachsende Anteil der Oxiddicke kann mit dem Oxidationsfaktor  $o$  bezeichnet werden. Der in die Höhe wachsende Teil  $(1-o)d_{\text{Ox}}(t)$  kann mit dem AFM ermittelt werden. Mit der Annahme des wurzelförmigen Wachstums des Oxids mit Formel 3.54 und  $\tau = 0$  folgt die zeitabhängige Höhe zu

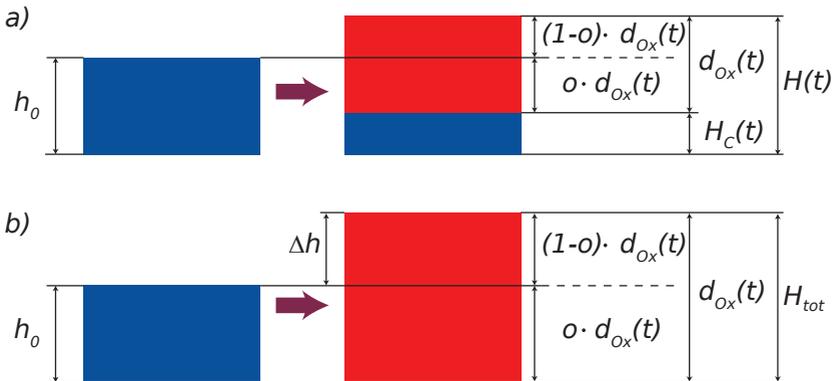
$$H(t) = h_0 + (1-o) \cdot f_{\text{AFM}} \cdot \sqrt{t} = h_0 + \gamma \cdot \sqrt{t}. \quad (3.55)$$

Hier sei  $f_{AFM} = \sqrt{B_{P,AFM}}$  und  $(1-o) \cdot f_{AFM}$  ist zu dem Fitparameter  $\gamma$  zusammengefasst.

Wenn nach langer Zeit das Material komplett oxidiert ist, kann mit den Höhenmessungen auch der Oxidationsfaktor  $o$  bestimmt werden. Veranschaulicht in **Abbildung 3.13 b)** ist die Gesamthöhe  $H_{tot}$  gleich der Oxidationsdicke  $d_{Ox}(t)$ . Daraus folgt  $h_0 = o \cdot H_{tot}$  und der Oxidationsfaktor kann mit

$$o = \frac{h_0}{H_{tot}} \quad (3.56)$$

berechnet werden. Durch die Höhenmessungen mit dem AFM zu Beginn und am Ende sind  $h_0$  und  $H_{tot}$  bekannt.



**Abbildung 3.13.:** a) Teiloxidation eines oxidierenden Materials. b) Volle Oxidation des Materials. Durch Höhenmessungen vor und nach vollständiger Oxidation kann die Differenz  $\Delta h$  und damit der Oxidationsfaktor  $o$  bestimmt werden.

#### **Effekt auf den Widerstand des Materials**

Da die exfolierten 2D-Materialien in ihrer Ausdehnung in x- und y-Richtung wesentlich größer sind als in z-Richtung, werden die x- und y-Richtung in der weiteren Beschreibung vernachlässigt. Außerdem wird das resultierende Oxid als nichtleitend bzw. im Vergleich zum 2D-Material als sehr gering leitendes Material angenommen und wird daher vernachlässigt [79]. Wir gehen von einem Material mit der Länge  $L$ , der Breite  $W$  und der zeitabhängigen Höhe  $H(t)$  aus. Die Initialhöhe  $h_0$  ist wie in [Abbildung 3.13](#) gegeben. Insgesamt nimmt die Höhe des Materials bei der Oxidation zu, aber die effektive Höhe des leitfähigen Materials  $H_c$  wird kleiner, wie es in [Abbildung 3.13 a\) rechts](#) gezeigt ist. Daraus folgt die zeitabhängige Höhe

$$H_c(t) = h_0 - o \cdot d_{Ox}(t). \quad (3.57)$$

Mit Formel [3.54](#) und  $\tau = 0$  ergibt sich

$$H_c(t) = h_0 - o \cdot f_{EL} \cdot \sqrt{t}. \quad (3.58)$$

Hier sei  $f_{EL} = \sqrt{B_{P,EL}}$ . Den Einfluss der reduzierten Höhe  $H_c$  auf den Widerstand  $R$  erhält man durch Einsetzen der Formeln [3.58](#) und [3.6](#) für den Geometriefaktor in Formel [3.7](#):

$$R = \frac{\rho \cdot L}{W \cdot (h_0 - o \cdot f_{EL} \cdot \sqrt{t})} \quad (3.59)$$

Der Widerstand eines oxidierenden Materials kann nach Cohn et al. auch mit

$$R = R_0 + \epsilon \cdot \sqrt{t} \quad (3.60)$$

beschrieben werden [79]<sup>1</sup>. Aus den Fitparametern  $R_0$  und  $\epsilon$  lässt sich  $B_P$  schließlich wie folgt bestimmen:

$$f_{E1} = \sqrt{B_{P,E1}} = \frac{\epsilon \cdot h_0}{R_0 \cdot o} \quad (3.61)$$

Aus dem zeitlichen Verlauf des Widerstands kann mit der Bestimmung von  $B_P$  die Proportionalität des Diffusionskoeffizienten des Oxidationsmittels durch das Oxid ermittelt werden.

Damit verhält sich der zeitliche Verlauf des Widerstands proportional zur Diffusion des Oxidationsmittels durch das gebildete Oxid.

---

<sup>1</sup>Eine Herleitung der Formel 3.60 aus Formel 3.59 findet sich in Anhang C.2.



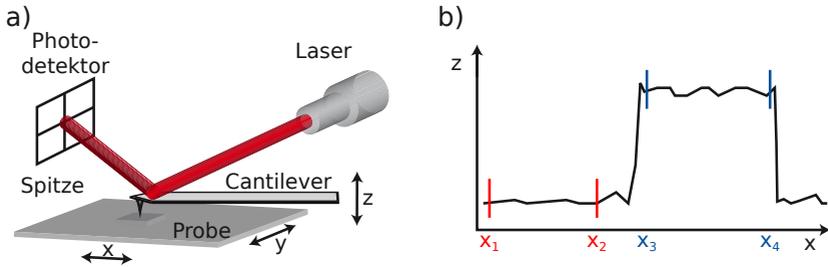
# 4

## Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel wird auf die experimentelle Durchführung der Charakterisierung der Proben eingegangen. Hierzu zählt die Topographierung mit dem Rasterkraftmikroskop, Lithografie und Bildgebung mit dem Rasterelektronenmikroskop, sowie der Messaufbau und ein verwendetes Messsystem für die elektrischen Messungen. Die entsprechenden Methoden werden nicht in vollem Detailumfang erläutert, sondern lediglich auf die hier in dieser Arbeit verwendeten wesentlichen Aspekte reduziert.

### 4.1. Rasterkraftmikroskop

Das Rasterkraftmikroskop (AFM, engl.: Atomic Force Microscope) wird in dieser Arbeit für die Topographierung genutzt, um im Wesentlichen die Höhe der Proben zu bestimmen. Dazu wurde der klopfende Modus (engl.: Tapping Mode) verwendet, bei dem eine feine Spitze mit einer bestimmten Frequenz und Amplitude oberhalb der Probe auf und abschwingt, ohne die Oberfläche zu berühren. Der Aufbau ist in [Abbildung 4.1 a](#)) dargestellt. Die Spitze ist an einem Ausleger (engl.: Cantilever) angebracht und wird über eine definierte Fläche gefahren um diese abzurastern. Dabei fährt die Spitze linienweise entlang einer einstellbaren  $x$ -Richtung, nimmt mehrere hundert Datenpunkte auf und wiederholt diesen Prozess entlang der  $y$ -Achse weitere hunderte Male. Ein Laserstrahl wird auf den Cantilever gelenkt, der das Laserlicht auf einen



**Abbildung 4.1:** a) Schematischer Aufbau eines AFM. Der Cantilever mit der Spitze wird über die Probe gerastert und reflektiert den einstrahlenden Laserstrahl auf den 4-Segment-Photodetektor. b) Prinzip der Step-Funktion zur Höhenanalyse. Das Höhenprofil wird jeweils zwischen den roten und blauen Markierungen gemittelt und aus den beiden Werten die durchschnittliche Höhe berechnet.

4-Segment-Photodetektor reflektiert. Bei einer Änderung der Oberfläche, z. B. durch einen Gegenstand auf der untersuchten Fläche, erfolgt eine Amplitudenänderung. Die Amplitude wird konstant gehalten, indem über die Höhe des Cantilevers entlang der z-Achse über einen piezoelektrische Stellantrieb nachgeregelt wird. **Abbildung 4.1 b)** zeigt ein beispielhaftes durchschnittliches Höhenprofil (gemittelt über eine bestimmte Breite) entlang der x-Richtung, welches aus den Höheninformationen der AFM-Messung erstellt wurde. Um eine durchschnittliche Höhe  $H$  (z-Achse) der Probe zu extrahieren wird die Stufen-Funktion (engl.: Step) der AFM-Software *Nanoscope 7.30* genutzt. Dabei werden zwei Punkte auf dem Substrat (rot) und zwei Punkte auf der Erhöhung (blau) markiert. Alle Höhenwerte zwischen den Punkten werden jeweils gemittelt und anschließend voneinander abgezogen:

$$H = \frac{1}{\Delta x_r} \sum_{x_3}^{x_4} z(x) - \frac{1}{\Delta x_b} \sum_{x_1}^{x_2} z(x) \quad (4.1)$$

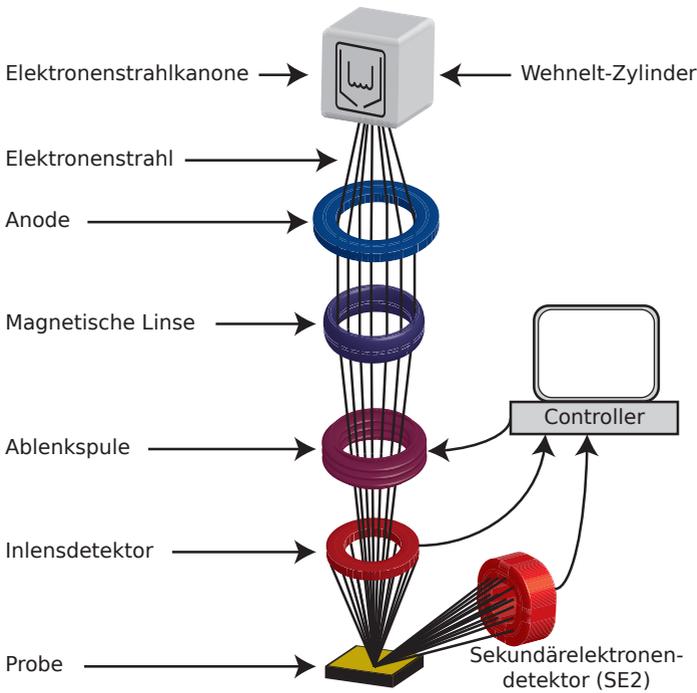
$\Delta x_r$  bzw.  $\Delta x_b$  ist die Anzahl der Messpunkte zwischen den roten bzw. blauen Markierungen.

## 4.2. Rasterelektronenmikroskop

In diesem Abschnitt wird die Verwendung des Rasterelektronenmikroskopes (SEM, engl.: Scanning Electron Microscope) nach einer kurzen Erklärung des Funktionsprinzips erläutert. Es wird hier für die Herstellung von Kontaktstrukturen (Lithografie) und das Analysieren von Elementen in einem Festkörper benötigt.

### 4.2.1. Aufbau und Funktionsweise

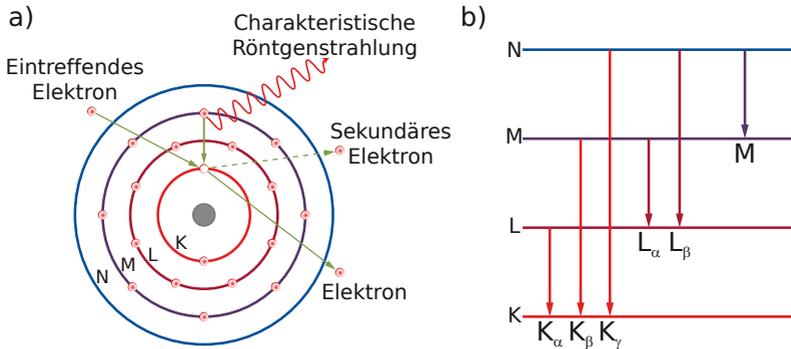
Bei der Rasterelektronenmikroskopie handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, welches interagierende Elektronen auf einer Probenoberfläche nutzt. [Abbildung 4.2](#) zeigt den schematisch vereinfachten Aufbau eines SEM. Aus der Elektronenstrahlkanone werden Elektronen aus einem Heizdraht im Wehnelt-Zylinder ausgestoßen und von einer Anode mit Hochspannungen bis zu 30 kV beschleunigt. Eine magnetische Linse bündelt den Strahl, der wiederum von einer vom Controller gesteuerten Ablenkspule über die Probe gerastert wird. Die eintreffenden Elektronen können von der Oberfläche zurück gestreut werden oder Sekundärelektronen ausschlagen. Letztere werden dann von den Detektoren erkannt, die diese Informationen wiederum an den Controller weitergeben. Aus diesen Informationen werden die Bilder berechnet. Ein Sekundärelektronendetektor (SE2) ist meist seitlich von der Probe angebracht und der Inlensdetektor ist oberhalb der Probe zu finden. Die sekundär ausgeschlagenen Elektronen haben eine geringe Energie und stammen aus der Oberfläche der Probe, sodass diese zur Topographierung der Probe mit hoher Auflösung von wenigen Nanometern genutzt werden können.



**Abbildung 4.2.:** Schematischer Aufbau eines SEM. In der Elektronenstrahlkanone erzeugte Elektronen werden von einer Anode beschleunigt, von einer magnetischen Linse fokussiert und von einer Ablenkspule über die Probe gerastert. Von der Probenoberfläche zurück gestreute Elektronen werden von den Detektoren aufgefangen und im Controller zu einem Bild verarbeitet.

### 4.2.2. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Beschleunigte Elektronen können auch zur Elementanalyse eines Materials eingesetzt werden. Bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX, engl.: Energy Dispersive X-ray spectroscopy) werden charakteristische Röntgenstrahlen gemessen, die sich einem chemischen Element zuordnen lassen. Ein vereinfachtes Funktionsprinzip ist in [Abbildung 4.3](#) dargestellt. Zum Verständnis des Energieschemas wird hier das



**Abbildung 4.3:** Vereinfachte Darstellung zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung bei EDX-Messungen. *a)* Ein eintreffendes Elektron schlägt ein Elektron auf einer inneren Atomschale heraus. Der freie Platz wird von einem Elektron aus einer höheren Schale unter Entsendung eines Photons mit einer charakteristischen Energie eingenommen. K, L, M und N geben die Schalenamen an. *b)* Bezeichnungsschema der Röntgenstrahlung.

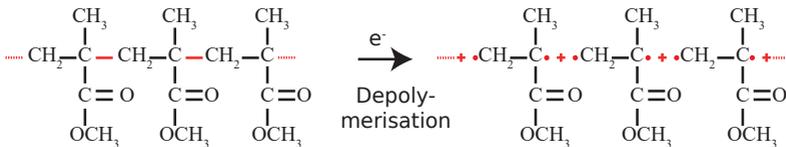
Schalenmodell eines Atoms zugrunde gelegt. Ein eintreffendes Elektron schlägt zunächst ein gebundenes Elektron einer inneren Schale heraus. Danach nimmt ein Elektron von einer weiter außen liegenden Schale den energetisch günstigeren Zustand unter Abgabe eines Photons ein (siehe [Abb. 4.3 a\)](#)). Die Energie des Photons ist in einer Größenordnung, die der Röntgenstrahlung zugeordnet wird. Für jedes Element gibt es charakteristische Energien, die davon abhängen, aus welcher Schale bzw. aus welchem Energieniveau ein Elektron an die freie Stelle gelangt. Ist z. B. ein Elektron aus der innersten Schale ausgeschlagen worden, handelt es sich um  $K_{\alpha}$ - bzw.  $K_{\beta}$ -Strahlung wenn ein anderes Elektron aus der nächsten bzw. der übernächsten Schale den freien Platz einnimmt (siehe [Abb. 4.3 b\)](#)). Charakteristische Energien sind in [Tabelle 4.1](#) für die in dieser Arbeit benötigten Elemente aufgelistet.

**Tabelle 4.1:** Charakteristische Energien der Röntgenstrahlung aus [143] für die in dieser Arbeit wichtigen Elemente.

Element	Bezeichnung	Energie [keV]
C	K $\alpha$	0.277
O	K $\alpha$	0.525
Hf	L $\alpha$	7.898
	M	1.644
Se	K $\alpha$	11.207
	L $\alpha$	1.379

### 4.2.3. Elektronenstrahlithografie

Neben der Bildgebung kann das SEM auch zur gezielten Strukturierung einer Probe eingesetzt werden. Dazu wird zuvor der elektronenempfindliche Lack Polymethylmethacrylat (PMMA) aufgebracht. Über eine zuvor erstellte Maske wird der Elektronenstrahl gezielt über definierte Bereiche gelenkt. Dieser Vorgang wird auch *Belichten* genannt, in Anlehnung an die optische Lithografie. Das PMMA besteht aus einem Polymer, also einer Aneinanderkettung von Monomeren, dessen Verbindungen von eintreffenden Elektronen gelöst werden. *Abbildung 4.4* zeigt diesen Prozess der Depolymerisation. Dabei werden langkettige Poly-



**Abbildung 4.4:** Depolymerisation des Positivlacks PMMA. Die kettenartig zusammenhängenden Moleküle C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (links) werden durch die einschlagenden Elektronen getrennt, sodass kurze Molekülketten oder sogar einzelne Moleküle (rechts) übrig bleiben.

mere depolymerisiert, d. h. in kurze Ketten oder auch einzelne Molekü-

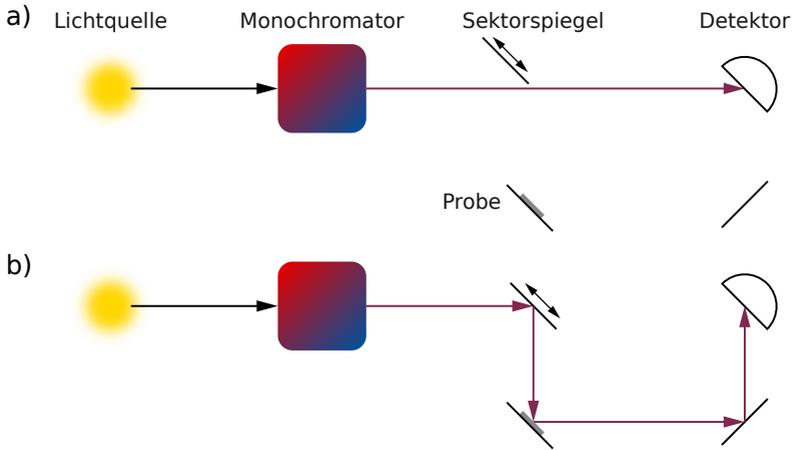
le ( $C_5H_8O_2$ ) gespalten. Die bestrahlten Bereiche können anschließend mit einem geeigneten Entwickler gelöst werden. Bei der entstandenen Struktur kann mit weiteren Prozessschritten, wie z. B. Ätzen oder Metallisierung, fortgefahren werden.

### 4.3. Elektronenabsorptionsspektroskopie

Bei dem Verfahren der Elektronenabsorptionsspektroskopie (UV/VIS-Spektroskopie, engl.: Ultraviolet/Visible Spectroscopy) werden Elektronen in einem Material durch Photonen mit Energien von sichtbarem (engl.: VISible) bzw. ultraviolettem (UV) Licht in höhere erlaubte Energiezustände angeregt. Hier wird diese Methode verwendet, um die Energie der Bandlücke zu bestimmen. Das breite Energiespektrum, welches die Ultraviolettstrahlung und sichtbare Strahlung enthält, liefert eine polychromatische Lichtquelle. Der typische Strahlengang ist in [Abbildung 4.5](#) illustriert. Das Licht wird über einen Monochromator in die einzelnen Energien zerlegt und die gesamte Bandbreite durchgefahren. Der Strahl wird von einem sich bewegendem Sektorspiegel zuerst direkt zu einem Photodetektor durchgelassen ([Abb. 4.5 a](#)) und anschließend, wenn der Sektorspiegel sich im Strahlengang befindet, auf die Probe geleitet ([Abb. 4.5 b](#)). Durch Reflektion wird das nicht absorbierte Licht weiter zur Photodiode geleitet, gemessen und mit dem zuvor vermessenen Strahl verglichen. Aus den reflektierten Daten lässt sich ein Profil des Absorptionsspektrum ableiten.

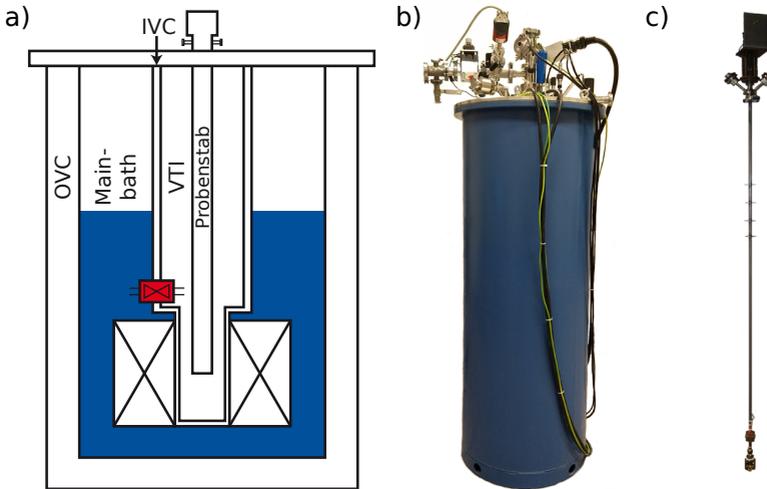
### 4.4. Heliumbadkryostat

Bei temperaturabhängigen Messungen wird die Probe in einen Kryostat eingelassen, dessen Hauptbehälter (engl.: Mainbath) mit flüssigem Helium gefüllt ist. Der Aufbau eines Kryostaten ist in [Abbildung 4.6](#) dargestellt. Durch ein äußeres Vakuumschild (OVC, engl.: Outer Vacuum



**Abbildung 4.5.:** Vereinfachter Funktionsprinzip eines UV/VIS-Spektrometers. Eine Lampe strahlt Photonen im sichtbaren und UV-Bereich aus, die in einem Monochromator selektiert werden. Die durchgelassenen Photonen treffen auf einen oszillierenden Sektorspiegel, der den Lichtstrahl abwechselnd direkt auf den Photodetektor (a) durchlässt oder auf die Probe ablenkt (b). An der Probe wird der nicht absorbierte Teil reflektiert und über einen weiteren Spiegel an den Detektor geleitet.

chamber) ist das Mainbath von der Umgebung thermisch entkoppelt. Durch supraleitende Magnetspulen (in der Abbildung durch rechteckige Kästchen mit Kreuzen gekennzeichnet) können Magnetfelder bis zu ca. 14 Tesla angelegt werden. Die Probe wird in einem Probenstab in einen variablen Temperatureinsatz (VTI, engl.: Variable Temperature Inset) eingebracht, welches thermisch durch eine innere Vakuumkammer (IVC, engl.: Inner Vacuum Chamber) getrennt ist. Die Temperatur kann von einem Temperaturwiderstand am unteren Ende des VTI's ausgelesen werden, der vor allem bei tiefen Temperaturen genau ist. Zusätzlich wurde noch ein Temperaturwiderstand PT1000 am Probenstab montiert, der von Raumtemperatur (RT) bis ca. 50 K genutzt werden kann. Die Temperatur im VTI kann über eine Heliumzufuhr aus dem Mainbath

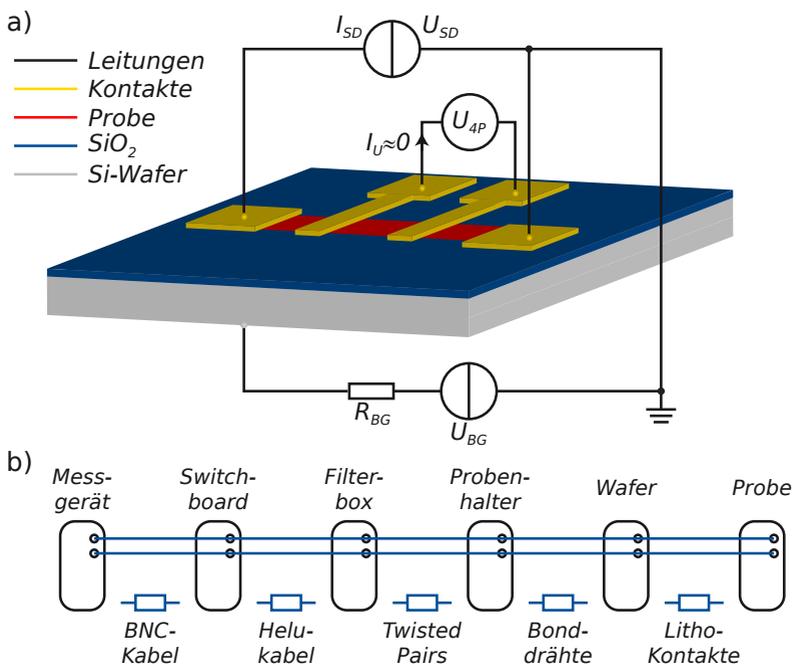


**Abbildung 4.6:** a) Aufbau des Kryostaten. Das Mainbath beinhaltet eine supraleitende Magnetspule (durch rechteckige Kästchen mit Kreuzen gekennzeichnet) und ist mit flüssigem Helium (blau) gefüllt. Dieser wird von einer Vakuumaußenkammer (OVC) thermisch von der Umgebung isoliert. Der Probenstab wird in den variablen Temperatureinsatz (VTI) eingelassen, welcher von einer inneren Vakuumaussenkammer (IVC) vom Mainbath entkoppelt ist. Das VTI kann über ein Nadelventil (rot) mit Helium aus dem Mainbath befüllt werden, wodurch die Temperatur im inneren abgesenkt wird. b) Kryostat im Labor. c) Probenstab der in den Kryostaten eingelassen wird. Am unteren Ende wird die Probe eingebaut.

über ein Heizelement erwärmt und über ein Nadelventil gekühlt werden. Damit lässt sich eine Probe bis auf die Siedetemperatur von flüssigem Helium (4.2 K) herab kühlen. Noch tiefere Temperaturen erreicht man durch Abpumpen des verdampfenden Heliumgases. Durch einen niedrigeren Druck verringert sich die Siedetemperatur auf bis zu 1.2 K.

## 4.5. Messaufbau für elektrische Messungen

Eine kontaktierte Probe kann in einem Probenstab montiert werden aus dem elektrische Leitungen heraus führen. Über diese Leitungen können Messgeräte angeschlossen werden. Das zu untersuchende Material ist auf einem Si-Wafer mit einer 330 nm dicken Schicht  $\text{SiO}_2$  als Dielektrikum aufgebracht. Eine einfache mögliche Beschaltung der Probe mit Messgeräten ist in [Abbildung 4.7](#) illustriert. In diesem Beispiel sind 4



**Abbildung 4.7.:** a) DC-Messaufbau. Ein Strom-/Spannungsmessgerät treibt einen Strom durch die Probe. Mit einem Spannungsmessgerät kann an zusätzlichen Kontakten die Spannung  $U_{4P}$  abgegriffen werden. Zusätzlich kann an das Backgate noch eine Spannung  $U_{BG}$  mit einem Vorwiderstand  $R_{BG}$  angelegt werden. b) Die Leitungswiderstände setzen sich aus den beschriebenen Teilabschnitten zusammen.

Kontakte (goldfarben) auf der Probe (rot) angebracht. An den äußeren Kontakten wird mit einem *Keithley 2400 Sourcemeter* eine gleichgerichtete (DC) Quellspannung  $U_{SD}$  oder ein Quellstrom  $I_{SD}$  (SD, engl.: Source-Drain) angelegt. Bei einem unbekanntem Halbleiter bietet es sich bei einer temperaturabhängigen Messung von Raumtemperaturen zu niedrigeren Temperaturen an eine konstante Spannung anzulegen, da bei tieferen Temperaturen der Widerstand stark ansteigen kann. Das hat den Vorteil, dass der gemessene Strom sinkt. Bei konstantem Strom würde die gemessene Spannung steigen und an die Begrenzungen der Messgeräte stoßen. Zusätzlich kann an den inneren Kontakten eine Spannung mit einem *Keithley 2000 Multimeter* abgegriffen werden. Des Weiteren kann am Rückseitenkontakt der Probe (engl.: Backgate) noch ein weiteres *Keithley 2400 Sourcemeter* als Spannungsquelle  $U_{BG}$  angeschlossen werden, um den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Feldeffekt zu messen. Hiermit kann die Backgatespannung über einen großen Spannungsbereich von in der Regel +70 V bis -70 V durchgefahren (engl.: Sweep) werden. Um den Strom im Falle eines Durchbruchs des Dielektrikums zu begrenzen, wird ein Backgatewiderstand  $R_{BG}$  in Reihe geschaltet. Die beiden Sourcemeter sind zusammen an einen Kontakt und an die Erde gelegt.

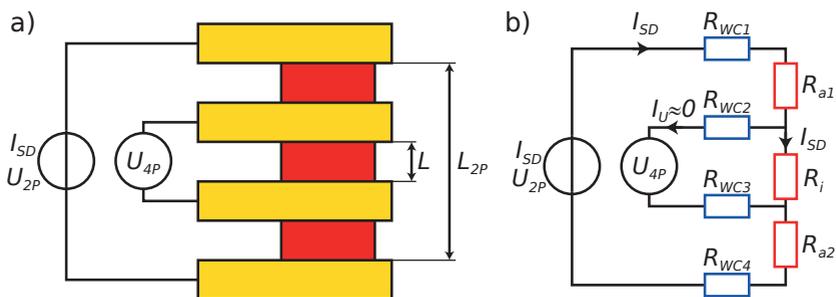
**Abbildung 4.7 b)** zeigt noch die Kabellage zwischen den Messgeräten und der Probe. Eine detaillierte Beschreibung hierzu befindet sich im Anhang C.1. Für das hier verwendete Setup (Heliumbadkryostat mit Drehprobenstab) beträgt der Leitungswiderstand ungefähr 220  $\Omega$ .

#### 4-Punkt-Messung

Bei der 4-Punkt-Messung (auch 4-Leiter-Messung genannt) wird an zwei Kontakten ein Strom durch eine Probe geschickt und an zwei weiteren Kontakten die Spannung abgegriffen (siehe [Abb. 4.8 a](#)). Ein Spannungsmessgerät hat in der Regel einen sehr hohen Innenwiderstand, der wesentlich höher als der Probenwiderstand ist, sodass der Strom  $I_U$

#### 4. Experimentelle Grundlagen

in diesem Stromzweig nahezu Null ist. Das Keithley 2000 ist bis zu einem Messbereich von 10 V mit einem Innenwiderstand von  $>10\text{ G}\Omega$  spezifiziert. Sofern der Probenwiderstand kleiner als der Innenwiderstand des Spannungsmessgerätes ist, können auf diese Weise die Kontakt- und Leitungswiderstände vernachlässigt werden. Ein schematisches Widerstandsnetzwerk ist in [Abbildung 4.8 b\)](#) gezeigt. Nur so kann eine kor-



**Abbildung 4.8:** a) Schematischer Aufbau einer 4-Punkt-Messung mit 4 Kontakten (gold) auf einer Probe (rot). Eine Strom-/Spannungsquelle liegt an den äußeren Kontakten an und treibt einen Strom durch die Probe. Durch den Widerstand der Probe wird eine Spannung  $U_{4P}$  generiert, die an den inneren Kontakten mit dem Spannungsmessgerät  $U_{4P}$  abgegriffen wird. b) Widerstandsnetzwerk von a). Der Strom  $I_{SD}$  fließt durch die äußeren Leitungs- und Kontaktwiderstände  $R_{WC}$  und den Probenwiderständen  $R_a$  und  $R_i$ . Wegen des hohen Innenwiderstandes des Spannungsmessgerätes fließt hier kein Strom ( $I_U \approx 0$ ). So lässt sich der reale Wert des Widerstandes  $R = U_{4P}/I_{SD}$  ohne Leitungs- und Kontaktwiderstände bestimmen.

rekte Aussage über den genauen spezifischen Widerstand der Probe gemacht werden, wenn die Geometrie bekannt ist. In einer quaderförmigen Probe spielen die Breite  $W$ , die Länge  $L$  und die Höhe  $H$  eine Rolle, die mit dem Geometriefaktor  $\beta$  (siehe Formel 3.6) zusammengefasst werden. Aus der gemessenen 4-Punkt-Spannung  $U_{4P}$  und dem Strom  $I_{SD}$  durch die Probe lässt sich der Widerstand  $R_{4P}$  bzw. der spezifische Widerstand

$\rho$  wie folgt bestimmen:

$$R_{4P} = \frac{U_{4P}}{I_{SD}} = \rho \cdot \beta = \rho \cdot \frac{L}{W \cdot H} \quad \text{bzw.} \quad \rho = \frac{R_{4P}}{\beta} \quad (4.2)$$



# 5

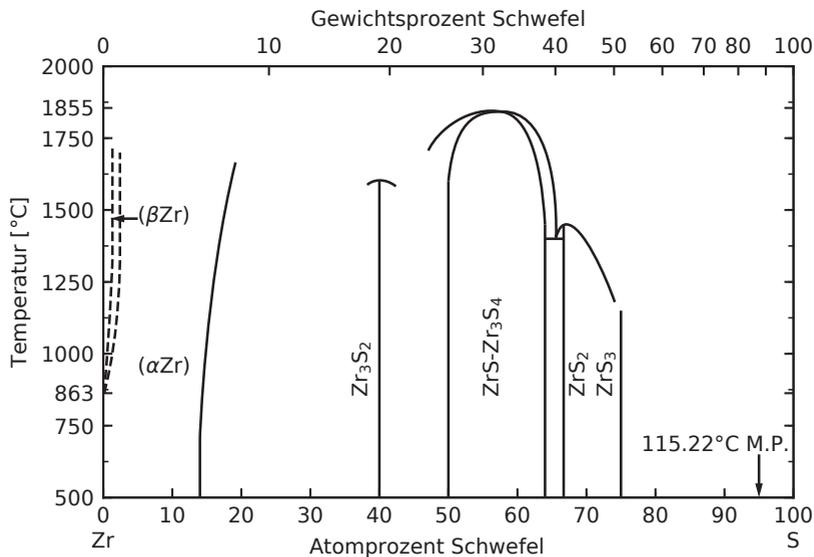
## Probenherstellung

Nachdem in Kapitel 4 einige experimentelle Grundlagen vorgestellt wurden, wird in diesem Kapitel näher auf die Probenherstellung eingegangen. Dabei werden die Verfahren erläutert in denen das Material als Bulkmaterial synthetisch hergestellt, anschließend mechanisch zu dünnen Flocken exfoliert und zuletzt kontaktiert wird.

### 5.1. Chemischer Gasphasen-Transport

Der chemische Gasphasen-Transport (CVT, engl.: Chemical Vapor Transport), oder auch chemische Transportreaktion genannt, ist ein Verfahren um reine kristalline Verbindungen zu synthetisieren. Dabei wird ein Festkörper in einer vakuumierten Ampulle über eine chemische Reaktion mit einem Transportmittel in die Gasphase gebracht und kann so transportiert und anschließend kristallin abgeschieden werden.

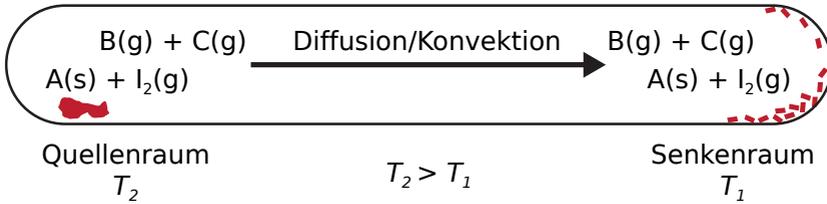
Zuerst werden die Ausgangsmaterialien in einem bestimmten Verhältnis zusammen mit dem Transportmittel in eine evakuierte Ampulle gegeben. Dabei wird den hier hergestellten Übergangsmetallchalkogeniden ein Überschuss von 5 % des Chalkogenids hinzugegeben um eine reine Phase zu erzeugen. Im Folgenden soll das Verfahren anhand von  $ZrS_3$  beispielhaft erläutert werden. Zunächst werden bei Raumtemperatur die Ausgangsmaterialien (Reaktanten) Zirkonium (Zr) Schwefel (S) und Iod ( $I_2$ ) in fester Form in die Ampulle eingeführt. Im Phasendiagramm in [Abbildung 5.1](#) ist zu erkennen, dass mindestens 75 % Schwe-



**Abbildung 5.1.:** Zr-S Phasendiagramm. Für die Herstellung von  $ZrS_3$  wird ein Schwefelanteil von mindestens 75% benötigt. Diagramm nachgestellt aus [144]. M. P. = Schmelzpunkt(S).

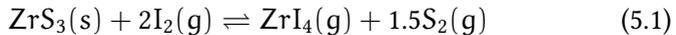
fel für die Verbindung  $ZrS_3$  genutzt werden muss. In mehreren Sublimationsschritten reagiert das Pulver bei ca. 625 °C zu kristallinen  $ZrS_3$ , welches als Vorläufermaterial (engl.: Precursor) dient, aber noch nicht in einer reinen Phase vorliegt. In [Abbildung 5.2](#) ist ein Reaktionsschema in einer Ampulle dargestellt. Der nicht phasenreine Precursor  $ZrS_3$  (**A(s)**) wird im Quellenraum auf  $T_2 = 650$  °C erwärmt und reagiert endotherm mit dem Transportmittel  $I_2$  zu dem gasförmigen  $ZrI_4$  (**B(g)**) und  $S_2$ <sup>1</sup> (**C(g)**) (Dissoziative Sublimation = Zersetzungssublimation, Teilung einer chemischen Verbindung in die Gasphase). Die beiden Gase diffundieren in der Ampulle zu der kühleren Seite mit  $T_1 = 600$  °C. Hier im

<sup>1</sup>Es können auch andere Schwefelverbindungen wie z. B. die ringförmigen  $S_5$ -,  $S_6$ -,  $S_7$ - und  $S_8$ -Verbindungen oder kettenförmigen  $S_3$ -,  $S_4$ - Verbindungen vorkommen [145].



**Abbildung 5.2.:** Chemischer Gasphasentransport. Das polykristalline Ausgangsmaterial ( $\text{A(s)}$ ) auf der Quellenseite reagiert mit Iod und kann als Gasphase ( $\text{B(g)} + \text{C(g)}$ ) in den Senkenraum transportiert werden, wo es als Einkristall unter Freisetzung des Transportgases abgeschieden wird.

Senkenraum resublimieren die Gase unter Freisetzung des Transportmittels und setzen das Ausgangsmaterial als kristalline Verbindung in einer reinen homogenen Phase am Ampullenboden ab. Die vereinfachte Transportgleichung lautet:

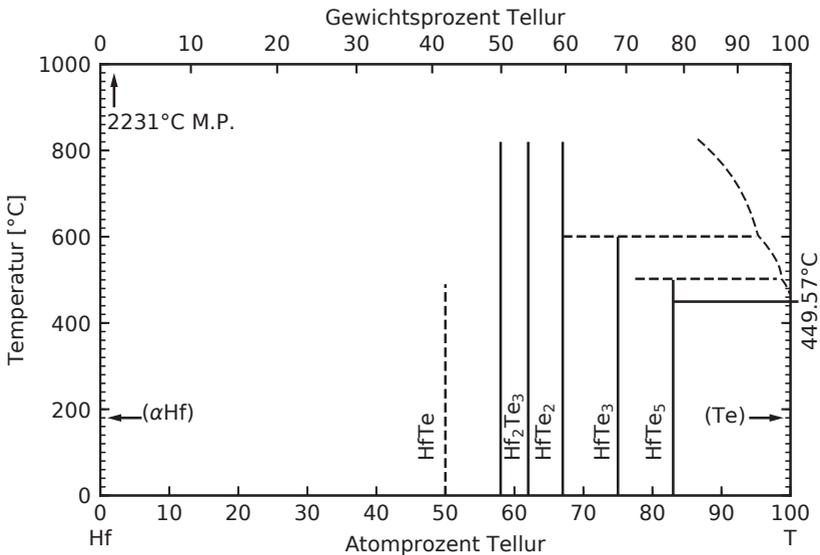


Das Transportmittel steht im geschlossenen System nach der Abscheidung des festen Produktes wieder zur Verfügung. In der Regel lassen sich durch geringere Temperaturgradienten größere Einkristalle züchten, dabei erhöht sich aber auch deutlich die Dauer dieses Prozesses und kann mehrere Wochen betragen. Die Prozessparameter der hier hergestellten Materialien sind in [Tabelle 5.1](#) gegeben.

Für Hafniumpentatellurid ist das Phasendiagramm in [Abbildung 5.3](#) abgebildet. Es werden mindestens 83.3 Atomprozent von Tellur benötigt um ein Verhältnis von 5:1 der Tellur- zu Hafniumatome zu realisieren.

**Tabelle 5.1:** Prozessparameter für die hier hergestellten Materialien und Bestimmung der Stöchiometrie aus EDX-Messungen. Die Gitterkonstanten wurden durch XRD-Messungen ermittelt.

Material	T1 [°C]	T2 [°C]	Dauer	Stöchiometrie
ZrS <sub>3</sub>	600	650	3 Wochen	1 : 2.96
HfTe <sub>5</sub>	400	350	5 Wochen	1 : 4.95
	a [pm]	b [pm]	c [pm]	β (γ) [°]
ZrS <sub>3</sub>	511.51	378.04	911.38	97.409
HfTe <sub>5</sub>	398.8	1447	1384	—



**Abbildung 5.3.:** Hf-Te Phasendiagramm. Für die Verbindung HfTe<sub>5</sub> wird ein Anteil von mindestens 83% benötigt. Diagramm nachgestellt aus [144]. M. P. = Schmelzpunkt(Hf).

Anschließend wird das Material mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD) auf die Reinheit untersucht. Die 3 Materialien sind in [Abbildung 5.4](#) gezeigt<sup>2</sup>. Das  $\text{HfSe}_2$



**Abbildung 5.4.:** Die drei in dieser Arbeit verwendeten Materialien  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$  und  $\text{HfTe}_5$ .

ist ein relativ großer Kristall mit einem Durchmesser von ca. 1 cm mit einer dunklen Oberfläche auf dem großen Stück. Der kleinere Teil zeigt eine helle silbrige Oberfläche, nachdem die oberen Schichten mit Klebeband abgezogen wurden. Das  $\text{ZrS}_3$  Bulkmaterial synthetisiert zu feinen flachen Nadeln, die eine rötliche Farbe haben und einige Millimeter lang werden. Das  $\text{HfTe}_5$  hat eine ähnliche Form wie das  $\text{ZrS}_3$ , hat aber eine grau-silbrige Farbe. Bei  $\text{HfTe}_5$  ist bekannt, dass die Wachstumsrate in a-Richtung wesentlich schneller ist als die der b- und c-Richtung [94]. Die Ausbeute der Transportreaktion für  $\text{HfTe}_5$  war im Vergleich zu den anderen Materialien sehr gering.

Um die Kristalle vor Oxidation in Umgebungsatmosphäre zu schützen, werden sie in einer Handschuhbox (engl.: Glovebox) gelagert, die mit Stickstoff geflutet ist. Die Glovebox wird in der Regel mit einem Sau-

<sup>2</sup>Die hier verwendeten Materialien  $\text{ZrS}_3$  und  $\text{HfTe}_5$  wurden in Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern am Institut für anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Vielen Dank an dieser Stelle an Sonja Locmelis für die monatelange Synthese und Analyse. Das hier verwendete  $\text{HfSe}_2$  wurde bei *hq graphene* gekauft.

erstoffanteil  $< 40$  ppm und einem Wasseranteil  $< 20$  ppm betrieben. **Abbildung 5.5** zeigt die Glovebox, an der auf der rechten Seite eine Schleuse zum Ein- und Ausschleusen des Materials montiert ist. Darüber ist eine



**Abbildung 5.5.:** Glovebox mit Schleuse und Wasseranteilanzeige auf der rechten Seite und die Arbeitsfläche in der Mitte zwischen den Handschuhen.

Anzeige befestigt, die den Wasseranteil anzeigt. Zwischen den Handschuhen in der Mitte der Glovebox befindet sich die Arbeitsfläche.

### 5.2. Mechanische Exfoliation

Da es sich bei den 2D-Materialien um Schichtstrukturen handelt, bei denen die Schichten untereinander nur durch schwache van der Waals-Kräfte gebunden sind, lassen sich diese leicht voneinander trennen. Dazu wird ein kleiner Teil auf einen Klebestreifen gegeben, der mehrmals zusammen und auseinander gefaltet wird, sodass sich das Material großflächig verteilt. Dann werden kleine, in  $4\text{ mm} \times 4\text{ mm}$  geschnittene Si/SiO<sub>2</sub>-Wafer mit der Oxidseite auf den Klebestreifen gelegt. **Abbildung 5.6**

zeigt vier solcher Waferstücke auf einem mit Material bedecktem Klebestreifen. Mit einem Wattestäbchen kann der Klebestreifen vorsichtig an den Wafer angedrückt werden. Bei diesem Prozess spalten sich dünne

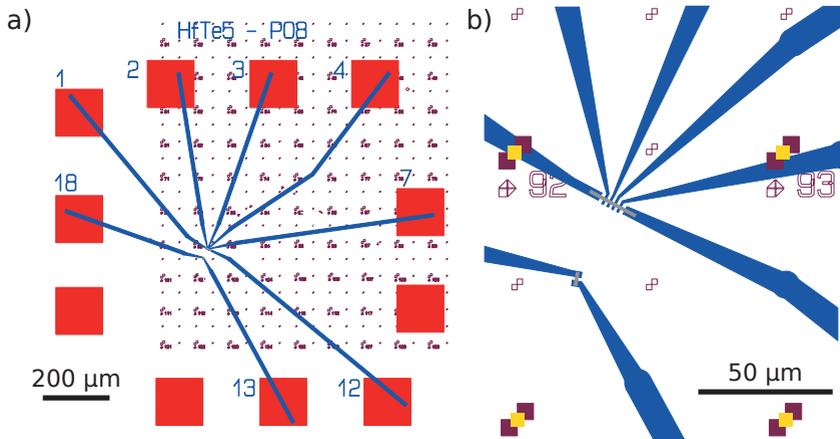


**Abbildung 5.6.:** Exfolieren des Materials. Das Material wird auf einem Klebestreifen (Hintergrund) verteilt und anschließend Waferstücke (grün-blaue Quadrate) darauf gelegt und angedrückt.

Schichten bis hin zu Einzellagen auf dem Wafer ab. Durch eine optische Untersuchung mit Hilfe eines Lichtmikroskops können dünne Schichten aufgespürt werden. Diese Flocken (engl.: Flakes) können dann mit verschiedensten Methoden untersucht werden.

### 5.3. Kontaktierung der Flakes

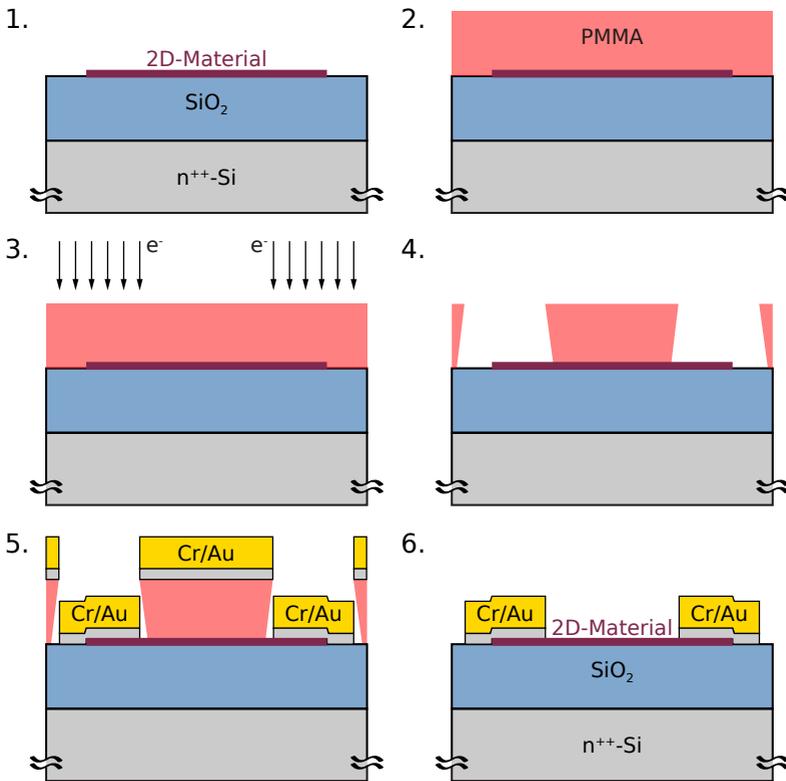
Für elektrische Transportmessungen werden die lokalisierten Flakes mit Hilfe der Elektronenstrahlolithografie kontaktiert. Dazu wird eine Strukturmaske am Computer mit dem Grafikprogramm Elphy MultiBeam erstellt. Dieses enthält verschiedene Ebenen, die in [Abbildung 5.7](#) farbig dargestellt sind. So können beispielsweise die in [Abbildung 5.7 a\)](#) gezeigten Kontakte (blau) mit anderen Parametern als die Kontaktpads (rot) geschrieben werden. Um die Flakes exakt zu treffen muss die Maske anhand von Markern (lila) ausgerichtet werden. [Abbildung 5.7 b\)](#) zeigt die innere Kontaktstruktur und die Flakes. An den farbig ausgefüllten Markern wird die Struktur ausgerichtet um die Flakes genau zu treffen. Zum



**Abbildung 5.7.:** Kontaktstruktur für die Elektronenstrahlolithografie. *a)* Gesamte Maske mit Markerfeld (lila), Kontakte (blau) und Kontaktpads (rot). *b)* Innerer Ausschnitt aus *a)*. Die Flakes sind hier in grau markiert. Die Marker, an denen ausgerichtet wird, sind farbig gefüllt (lila). Jeweils in der Mitte ist der letzte und kleinste Scanbereich zum Ausrichten markiert (gelb).

Ausrichten werden die gelben Bereiche mehrmals mit kleiner werden den Ausschnitt eingescannt.

Der Lithografieprozess wird schematisch in [Abbildung 5.8](#) gezeigt. Zunächst befindet sich das isolierte 2D-Material auf dem Si/SiO<sub>2</sub>-Wafer (1.). Dann wird mit einer Lackschleuder der elektronenempfindliche Lack Polymethylmethacrylat (PMMA) homogen aufgeschleudert (2.). Mittels einer definierten, am Computer designten Maske werden bestimmte Bereiche des PMMA's im Elektronenmikroskop mit Elektronen belichtet (3.). Im belichteten Bereich findet eine Depolymerisation der langkettigen Moleküle statt, wie sie zuvor in Kapitel 4.2.3 beschrieben wurde. Diese Bereiche können dann mit einer Entwicklerlösung heraus gewaschen werden (4.). Durch Streuung der Elektronen im PMMA, verbreitet sich die Struktur in tieferen Schichten des PMMA's und es entsteht eine Unterschneidung (engl.: Undercut). Die so entstan-

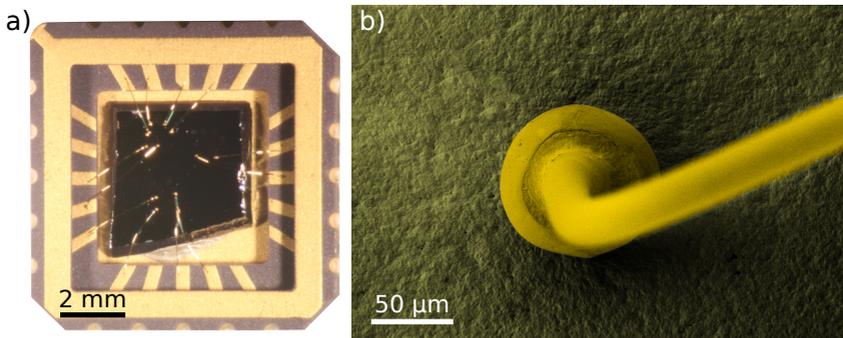


**Abbildung 5.8:** Prozess zur Strukturierung der Probe. 1. Exfolieren des Materials auf einen  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Wafer. 2. Aufschleudern des elektronenempfindlichen Lacks PMMA. 3. Strukturierung des Lackes durch Elektronenstrahl-Lithografie. 4. Auswaschen der depolymerisierten Bereiche mit Hilfe eines Entwicklers. 5. Aufdampfen einer Chrom/Gold-Schicht. 6. Lift-Off der überschüssigen Metallisierung durch Auflösen des PMMA's.

dene Struktur im Lack kann mit Metallen, die als Kontaktmaterial dienen, gefüllt werden. Dazu wird in einer Aufdampfanlage das aufzubringende Metall in einem Elektronenstrahlverdampfer so stark erhitzt, dass es sich gasförmig gleichmäßig in der Vakuumkammer ausbreitet und

dann auf der Probe absetzt (5.). Bei den hier hergestellten Proben wurde eine Schicht von 7 nm Chrom als Haftvermittler und 30-60 nm Gold als Kontaktmaterial auf die Wafer aufgedampft. Dann folgt das Entfernen des überschüssigen Materials (engl.: Lift-Off). Beim Lift-Off wird der Lack mit Aceton aufgelöst und das auf dem Lack abgeschiedene Metall abgespült, während das restliche Metall erhalten bleibt (6.).

Nach der Metallisierung des Wafers wird dieser in einen Chiphalter (engl.: Chipcarrier) eingeklebt (siehe Abb. 5.9 a)), der später als Verbindungsglied zum Probenstab (siehe Abb. 4.6 c)) dient. Damit das Backga-



**Abbildung 5.9.:** a) Chipcarrier in dem der Wafer eingeklebt ist. Die Bonddrähte dienen als Verbindung vom Wafer zum Chipcarrier. b) Eingefärbte SEM-Aufnahme eines Bonddrahtes.

te einen elektrischen Kontakt zum Boden des Chipcarriers hat, wird der Wafer mit leitfähiger Silberpaste eingeklebt. Dann folgt die Verbindung vom Wafer zum Chipcarrier über Bonddrähte. Dabei wird ein 30 µm dicker Golddraht mit einem Bonder mittels Ultraschall erhitzt und auf die Kontaktpads gedrückt. **Abbildung 5.9 b)** zeigt eine SEM-Aufnahme solch einer Verbindungsstelle des Bonddrahtes mit dem Kontaktpad des Chipcarriers. Die Probenbezeichnung, z. B. HfTe<sub>5</sub>-P08-F02a, setzt sich in der Regel aus dem Material (MX<sub>a</sub>), der Wafernummer (P##) und der Nummer des Flakes auf dem Wafer (F##x) zusammen. Bei Bedarf werden zu-

sätzlich die Nummern der Kontakte (####) angeben.

### **Präparationshinweise zu empfindlichen Proben**

Manche Materialien neigen dazu, an Luft zu oxidieren. Dabei ist bei empfindlichen Materialien darauf zu achten, dass diese während des Prozesses geschützt sind. Die in der Glovebox exfolierten Proben werden direkt in dieser mit PMMA belackt, um eine Sauerstoffexposition zu reduzieren. Die optische Detektion erfolgt dann am Mikroskop durch den Lack. Bevor die Leiterbahnen in den Lack lithografiert werden, werden noch Marker zur Ausrichtung der Struktur in den Lack geschrieben und entwickelt. An diesen kann dann ohne weiteren Zwischenschritt ausgerichtet werden, ohne Metall für die Marker aufzudampfen. Wenn möglich, werden die Proben direkt in der Vakuumkammer des SEM gelagert, während die Strukturmasken designet werden. Nach der Entwicklung kann die Probe für den Transport in die Aufdampfanlage in Isopropanol gelagert und dann zügig in die Anlage eingebaut werden. Bei der Befestigung in den Halter kann nochmals ein Tropfen Isopropanol auf die Probe getropft werden, der dann nach Einbau in die Vakuumkammer und kurz vor Schließen der Tür mit Stickstoff evaporiert wird. Beim HfSe<sub>2</sub> wurde auf den Bondprozess verzichtet und die Kontaktpads direkt mit spitzen Nadeln, die an Mikromanipulatoren montiert waren, verbunden. Beim Bonden und Einbau anderer Proben können Sie mit Stickstoffgas beflutet werden.



# 6

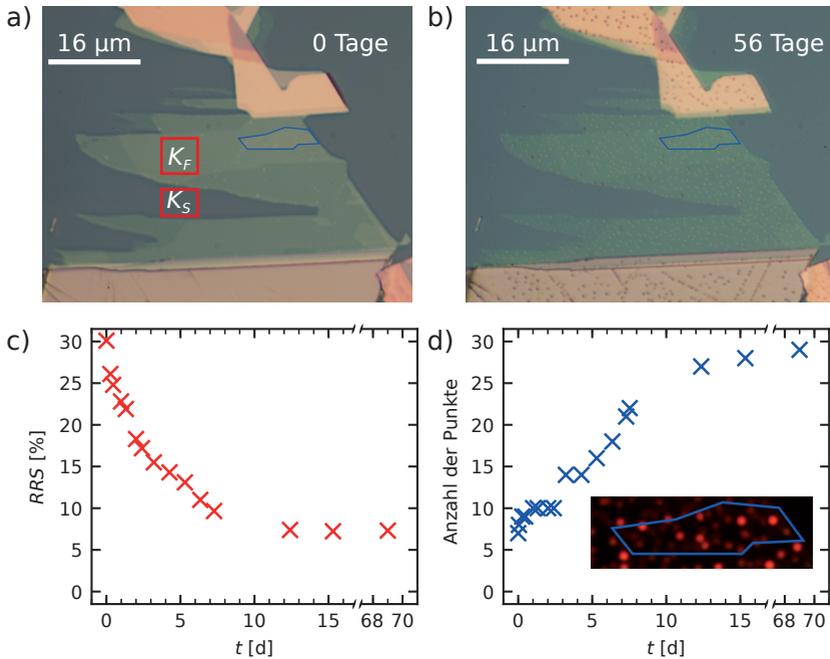
## HfSe<sub>2</sub> - Messungen & Auswertung

In diesem Kapitel wird das Übergangsmetallchalkogenid HfSe<sub>2</sub> behandelt. Bei den ersten Versuchen das Material zu exfolieren und zu strukturieren, sind optische Veränderungen innerhalb kurzer Zeit aufgefallen. Diese Veränderungen sind auf eine Degradation des Materials zurückzuführen und können mit einem Oxidationsprozess erklärt werden. Es werden zunächst optische Untersuchungen gezeigt, gefolgt von AFM-Messungen, die ein Wachstum des Materials zeigen. Anschließend wird die Degradation indirekt durch elektrischen Messungen gezeigt. Dabei wurden exfolierte Flakes so präpariert, dass sie während der Prozessierung nur in inerter Atmosphäre (N<sub>2</sub> oder Vakuum) oder unter einer schützenden Lackschicht, wie in Kapitel 5.3 beschrieben, bearbeitet wurden. Auf eine aufwändige Bondverbindung an Luft wurde verzichtet und die Kontaktpads wurden direkt mit spitzen Nadeln kontaktiert, die elektrisch mit den Messgeräten verbunden sind.

### 6.1. Optische Detektion der Degradation

Zur optischen Untersuchung wird ein einfaches Lichtmikroskop mit 1000-facher Vergrößerung genutzt. Damit werden Bilder zu verschiedenen Zeitpunkten gemacht. Nach kurzer Zeit bilden sich kleine Punkte auf der Oberfläche des Materials, die durch das Lichtmikroskop zu erkennen sind. Die Auswertung ergibt sich durch Zählen dieser Punkte und durch eine Kontrastauswertung des Flakes zu unterschiedlichen

Zeitpunkten. **Abbildung 6.1 a)** und **b)** zeigen einen Flake mit verschiedenen Höhenstufen kurz nach der Exfolierung und nach einer Verweilzeit von 56 Tagen an Luft. Vor der Degradation sind farblich homogene Flächen zu erkennen. Nach der Exposition an Luft sieht man auf den dün-



**Abbildung 6.1:** Optische Degradation eines  $\text{HfSe}_2$ -Flakes. **a)** Flake mit unterschiedlichen Höhen. Grünfarbene Flächen sind eher dünne Schichten, die gelb- bis rotfarbigen sind dicker. Die roten Rechtecke geben den Bereich zur Kontrastauswertung mit den Farbwerten  $K_F$  für den Flake und  $K_S$  für das Substrat an. Der blaue Rahmen markiert den Bereich, in dem die Punkte gezählt wurden. **b)** Der gleiche Flake aus **a)** nach 56 Tagen Degradationszeit an Luft. **c)** Relative Rotverschiebung RRS aus den in **a)** rot markierten Bereichen in Abhängigkeit der Zeit in Tagen. **d)** Anzahl der Punkte, die sich auf der mit blauen Rahmen definieren Oberfläche über die Zeit entstehen. **Inset:** Dunkelfeldmikroskopieaufnahme der markierten Fläche.

nen Schichten (grünliche Farbe) gelbe Punkte, während auf den dicken Schichten (gelb bis rötlich) schwarze Punkte sichtbar werden. Die Kanten der Stufen sind mit zunehmender Zeit immer schlechter zu erkennen. Eine optische Analyse der Degradation kann mit der Berechnung des Kontrastes bzw. der relativen Rotverschiebung (RRS, engl.: Relative Red Shift) durchgeführt werden. Dafür werden die Farbwerte des Flakes  $K_F$  und des Substrates  $K_S$  in den rot markierten Bereichen in [Abbildung 6.1 a](#)) ermittelt und nach der Formel der relativen Rotverschiebung

$$\text{RRS} = \frac{K_F - K_S}{K_S} \quad (6.1)$$

berechnet. In [Abbildung 6.1 c](#)) ist der RRS-Wert als Funktion der Zeit  $t$  aufgetragen. Der Kontrast nimmt mit zunehmender Zeit ab, bis er nach ca. 12 Tagen gesättigt ist. Dies kann mit einer Änderung der optischen Konstanten erklärt werden und kann auf eine Reduzierung der effektiven Höhe des Ursprungsmaterials hinweisen, während auf der Oberfläche eine Oxidschicht wächst. Bei  $t = 5$  Tagen ist eine stärkere Reduktion des Kontrastes zu beobachten. Durch einen Abgleich der Wetterdaten<sup>1</sup> stieg an dem Tag die relative Feuchtigkeit von durchschnittlich 67 % auf 87 % an, was zu einer schnelleren Oxidationsrate führen kann. Im Mittel lag die relative Luftfeuchtigkeit in den ersten 5 Tagen bei 70 % und anschließend bei 83 %.

Eine Besonderheit bei der Degradation dieses Materials ist das Wachstum von Punkten auf der Oberfläche. Diese werden unter dem Mikroskop mit zunehmender Degradationszeit immer besser sichtbar und die Anzahl der sichtbaren Punkte nimmt zu (siehe [Abb. 6.1 d](#))). Von zu Beginn 7 Punkte in dem blau umrandeten Bereich in [Abbildung 6.1 a](#)) steigt die Anzahl der sichtbaren Punkte auf 29 zum Ende der Messperiode an.

---

<sup>1</sup>Die Wetterdaten wurden von der Internetseite vom Institut für Meteorologie und Klimatologie der Universität Hannover abgerufen. <https://www.muk.uni-hannover.de/258.html>

Im **Inset** von **Abbildung 6.1 d)** ist der markierte Bereich als Dunkelfeldmikroskopiebild dargestellt, in dem sich die Punkte sehr gut erkennen lassen<sup>2</sup>. Es konnte an mehreren Proben beobachtet werden, dass solche Punkte vor allem an Stufenkanten entstehen. In **Abbildung 6.1 b)** ist dies gut im unteren Bildbereich zu erkennen, wo mehrere Punkte aneinander gereiht eine Linie bilden. Vermutlich entstehen sie an offenen Bindungen (engl.: dangling bonds), die eine Art Keimzelle darstellen.

## 6.2. Rasterelektronenmikroskopie

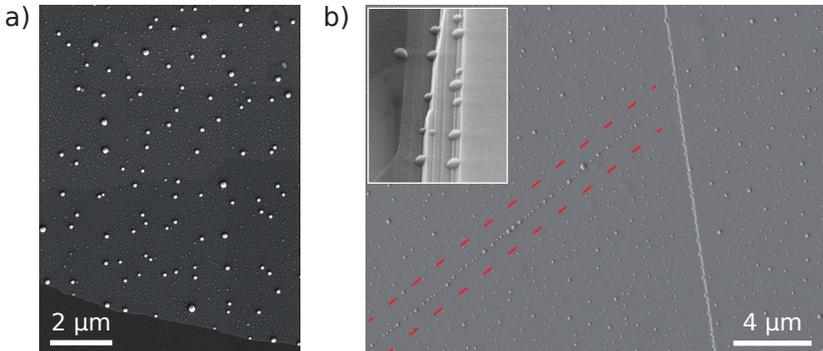
Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie lassen sich die Punkte noch besser auflösen. In **Abbildung 6.2 a)** ist der dünne Teil aus **Abbildung 6.1** gezeigt. Man kann gut die kugelförmigen Erhebungen, die schon in den optischen Bildern zu sehen sind, erkennen (weiss). Zusätzlich sind auf der gesamten Oberfläche kleinere Flecken (hellgrau) zu beobachten. **Abbildung 6.2 b)** zeigt einen Flake mit 2 Stufenkanten, an denen sich vorzugsweise die Punkte bilden. Es ist auch festzustellen, dass entlang einer Linie eine Art Verarmungszone eintritt, in der fast keine Punkte auftauchen. Diese ist mit den rot gestrichelten Linien gekennzeichnet. Im **Inset** ist noch eine Seitenkante gezeigt, an der auch Punkte gewachsen sind.

Mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX)<sup>3</sup> sollen weitere Eigenschaften der Degradation gezeigt werden. Für dünne Proben ist diese Methode jedoch nicht geeignet. Bei der dünnen Probe aus **Abbildung 6.1** konnte nur das darunterliegende Substrat SiO<sub>2</sub> im Spektrum gefunden werden. Deshalb wurden hier dickere Flakes untersucht. Ein Vergleich einer frisch exfolierten Probe und einer 4 Tage an Luft gelagerten Probe zeigen im Energiespektrum in **Abbildung 6.3 a)** bzw. **b)** ähnli-

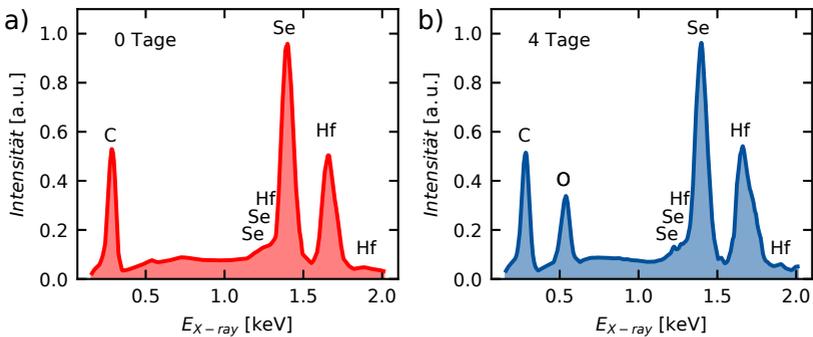
---

<sup>2</sup>Dunkelfeldmikroskopiebilder der Probe zu Beginn und nach 56 Tagen befinden sich in Anhang B.1.

<sup>3</sup>Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern am Institut für anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Vielen Dank an dieser Stelle an Dennes Nettelroth.



**Abbildung 6.2.:** Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von  $\text{HfSe}_2$ -Flakes. *a)* SEM-Darstellung eines Ausschnitts des dünnen Teils aus *Abbildung 6.1.* *b)* Zwei Stufenkanten auf einer Flakeoberfläche. Die Punkte verlaufen entlang einer Linie und es bildet sich eine Art Verarmungszone. Eine der Verarmungszonen ist durch die rot gestrichelten Linien gekennzeichnet. Im *Inset* sieht man eine Außenkante eines Flakes, an der sich ebenfalls Punkte bilden.



**Abbildung 6.3.:** EDX-Messungen eines  $\text{HfSe}_2$ -Flakes. Aufgetragen ist die gemessene Intensität als Funktion der Röntgenstrahlenergie. *a)* EDX-Spektrum eines frischen Flakes. *b)* EDX-Spektrum eines degradierten Flakes nachdem er 4 Tage der Luft ausgesetzt war. Ein zusätzlicher Peak bei 0.525 keV ist zu beobachten und kann dem Sauerstoff (O) zugeordnet werden.

che Intensitäten für die Elemente Kohlenstoff (C), Selen (Se) und Hafnium (Hf). Lediglich in der degradierten Probe findet sich ein signifikanter Peak bei 0.525 keV, der dem Sauerstoff (O) zugeordnet werden kann und somit eine Oxidation des Materials mit Sauerstoff bestätigt. Weiterhin sollte untersucht werden, ob sich ein bestimmtes Element in den Punkten ansammelt. Bei der Spektroskopie von Bereichen ohne und mit sichtbaren Punkten, gab es allerdings keine signifikanten Unterschiede. Zu einem späteren Zeitpunkt stellten Mirabelli et al. mit EDX-Messungen an Querschnittsbildern fest, dass die Punkte hauptsächlich aus Selen bestehen. Unter den Punkten ist eine erhöhte Hafniumkonzentration zu beobachten. Mit XPS-Messungen konnten sie die Bildung von  $\text{HfO}_2$  und das Fehlen von  $\text{SeO}_2$  zeigen [78].

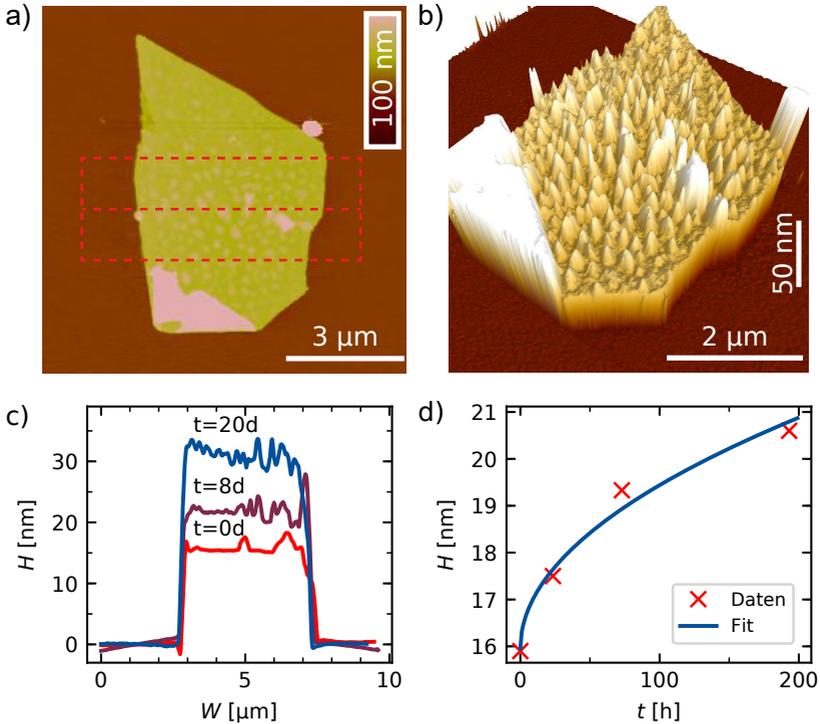
### 6.3. Degradationsbestimmung mit dem AFM

Bei Oxidation kommt es zu Einlagerungen von zusätzlichen Atomen in das Material. Die dadurch verursachte Höhenänderung kann mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) gemessen werden. Ein Teil der Oxidschicht wächst in das Material hinein und ein anderer wächst nach oben (siehe Kapitel 3.4). Nach Formel 3.55 kann das Höhenwachstum mit

$$h = h_0 + \gamma \cdot \sqrt{t} \quad (6.2)$$

beschrieben werden.

Abbildung 6.4 a) zeigt einen typischen  $\text{HfSe}_2$ -Flake nach 20 Tagen Oxidationszeit. Auffällig sind auch hier die Punkte auf der Oberfläche, die deutlicher in der 3D-Ansicht in [Abbildung 6.4 b\)](#) zu erkennen sind. Die Punkte haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 261 nm mit einer Standardabweichung von 61 nm. Die gemessene Höhe beträgt  $12.8 \text{ nm} \pm 7.4 \text{ nm}$ . Zu den Berechnungen des Durchmessers und der Höhe wurden 10 Punkte an verschiedenen Stellen der Probe analysiert.



**Abbildung 6.4.:** Degradationsmessung mit AFM. *a)* Topographie eines Flakes. Das Rechteck gibt die Fläche an, in der die durchschnittliche Höhe gemessen wurde, die in *c)* gezeigt ist. *b)* 3D-Plot des Flakes nach 20 Tagen. Hier sind deutlich die Erhebungen zu sehen. *c)* Durchschnittliches Höhenprofil zu ausgewählten Zeitpunkten aus dem in *a)* eingerahmten Bereich. *d)* Höhe des Flakes als Funktion der Zeit mit wurzelförmigen Fit nach Formel 6.2.

Abbildung 6.4 c) zeigt das durchschnittliche Höhenprofil aus dem in a) eingerahmten Bereich des Flakes für ausgewählte Zeitpunkte. Es ist eine deutliche Zunahme der Höhe zu erkennen. Der zeitliche Höhenverlauf in Abbildung 6.4 d) kann gut mit der wurzelförmigen Fitfunktion aus Formel 6.2 mit  $H(t) = 15.9 \text{ nm} + 0.348 \frac{\text{nm}}{\sqrt{\text{h}}} \cdot \sqrt{t}$  beschrieben werden. Wenn der Flake nach langer Zeit komplett oxidiert ist, kann der Oxi-

dationsfaktor  $o$  nach Formel 3.56 berechnet werden. Aus der Starthöhe von 15.9 nm und einer durchschnittlichen Endhöhe von 34.6 nm ergibt sich  $o = \frac{15.9}{34.6} = 0.46$ . Das bedeutet, daß das Oxid zu 46% in das Material hineinwächst und dadurch eine 54-prozentige Höhenzunahme bewirkt. Mit dem Fitparameter  $\gamma$  und dem Oxidationsfaktor  $o$  kann daraus aus Formel 3.55 die zur Diffusion proportionale parabolische Ratenkonstante  $B_{P,AFM} = \left(\frac{\gamma}{1-o}\right)^2 = 0.415 \frac{\text{nm}^2}{\text{h}}$  berechnet werden.

## 6.4. Degradation mit Leitfähigkeitsmessungen

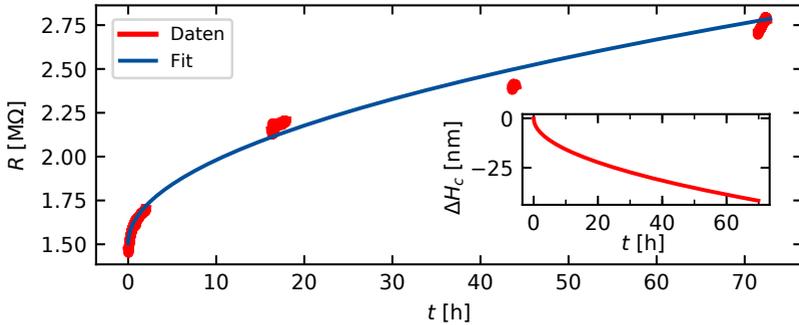
Durch die Oxidation des Materials reduziert sich auch die effektive leitfähige Höhe  $H_C$  des Materials, bei der Annahme, dass das Oxid isoliert [146]. Dies führt zu einem Anstieg des Widerstands, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, dessen Verlauf mit der Wurzelfunktion

$$R(t) = R_0 + \varepsilon \cdot \sqrt{t} \quad (6.3)$$

angenähert werden kann. Die Probe wurde bis zu den elektrischen Messungen in inerter Atmosphäre präpariert und erst kurz vor den Messungen aus dem Lift-Off-Acetonbad entnommen (vgl. Kap. 5.3). So kann eine Anfangsoxidation vernachlässigt werden. Der zeitliche Verlauf des Widerstandes in [Abbildung 6.5](#) kann mit  $R(t) = 1.5 \text{ M}\Omega + 0.15 \frac{\text{M}\Omega}{\sqrt{\text{h}}} \cdot \sqrt{t}$  beschrieben werden. Aus den Fitparametern  $R_0$  und  $\varepsilon$  ergibt sich nach Formel 3.61 mit  $h_0^4 \approx 50 \text{ nm}$  die parabolische Ratenkonstante  $B_{P,EL} = 117 \frac{\text{nm}^2}{\text{h}}$ . Die sich daraus ergebende effektive Höhenreduzierung  $\Delta H_C$  ist im [Inset in \[Abbildung 6.5\]\(#\)](#) zu sehen. Es ist zu beobachten, dass die parabolische Ratenkonstante  $B_{P,EL}$  hier wesentlich größer ist als bei den AFM-Messungen aus [Abschnitt 6.3](#). Eine mögliche Erklärung ist, dass durch ein elektrisches Feld eine Oxidation beschleunigt werden

---

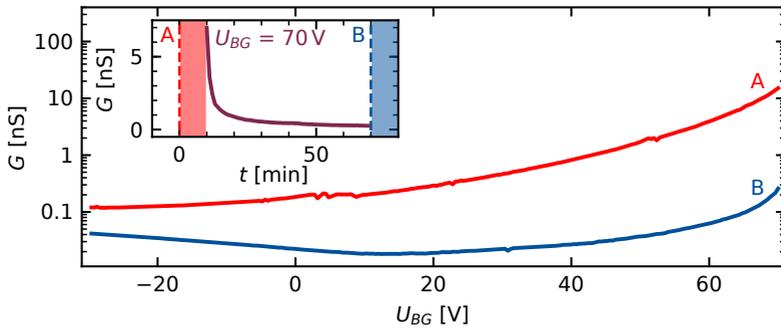
<sup>4</sup>Die Anfangshöhe wird hier nur geschätzt, da vor der Messung eine AFM-Messung an Luft nicht möglich war. Die Höhe nach den elektrischen Messungen betrug 90 nm. Die exakte Höhe ist hier aber auch nicht wichtig.



**Abbildung 6.5.:** Widerstandsmessung während der Oxidation mit wurzelförmigem Verlauf nach Formel 6.3. *Inset:* Die Änderung der effektiv leitfähigen Höhe  $\Delta H_c$ .

kann [147]. Die Lücken in der Messung kommen durch Abrutschen der Messspitzen von den Kontaktpads zustande. An den Spitzen lag dennoch weiterhin eine Spannung an, die zu einem elektrischen Feld unmittelbar in der Nähe der Probe führt.

An einer weiteren Probe wurde zu Beginn und nach 60-minütiger Oxidation eine Feldeffektmessung durchgeführt. Dabei wurde die Backgatespannung zunächst auf 70 V gefahren. **Abbildung 6.6** zeigt zu Beginn (A) ein typisches n-dotiertes Halbleiterverhalten in Abhängigkeit der Backgatespannung, die von positiven zu negativen Spannungen gesweept wurde. Nach einer weiteren Feldeffektmessung zurück auf  $U_{BG} = 70$  V (hier nicht gezeigt), wurde bei konstanter Backgatespannung die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit gemessen. Dieser Verlauf ist im **Inset** von **Abbildung 6.6** abgebildet und zeigt einen schnellen Abfall der Leitfähigkeit. Die rot und blau markierten Bereiche stellen die Zeitpunkte der Feldeffektmessungen dar (Zeitpunkt A zu Beginn, Zeitpunkt B nach Oxidationszeit). Nach der Oxidationszeit von 60 Minuten wurde eine weitere Feldeffektmessung durchgeführt, die wesentliche geringere Leitfähigkeiten aufweist. Diesmal ist ein Minimum bei  $U_{BG} = 12.4$  V zu er-



**Abbildung 6.6.:** Feldeffektmessung während der Oxidation von  $\text{HfSe}_2$  vor (A) und nach (B) einer zeitabhängigen Messung bei konstantem  $U_{BG} = 70$  V. Die Zeitmessung ist im Inset abgebildet.

kennen. Dies ist typisch für einen Halbleiter mit p-Dotierung. Durch die Oxidation kann es durch Einlagerung von Sauerstoff zu einer Änderung der Dotierung kommen [16]. Dieses Verhalten konnte auch in  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  [148] und Graphen [149] beobachtet werden. Die Sauerstoffatome verursachen eine Verschiebung der Fermi-Energie und es folgt ein p-typisches Halbleiterverhalten.

## 6.5. Fazit HfSe<sub>2</sub>

In diesem Kapitel wurde die Degradation von HfSe<sub>2</sub> auf verschiedene Art und Weisen untersucht. Bei der optischen Untersuchung konnte eine Verringerung des Kontrastes festgestellt werden, was auf eine Höhenreduzierung des Ursprungsmaterials hinweist. Außerdem konnten Punkte auf der Oberfläche festgestellt werden, die sich mit zunehmender Zeit vermehren und vergrößern. Sie bilden sich vorzugsweise an Stufenkanten, an denen eine Art Verarmungszone dieser Punkte entsteht. Durch EDX-Messungen konnte festgestellt werden, dass sich Sauerstoff in dem Material ablagert und es sich also um eine Oxidation handelt. Das Wachstum der Schicht konnte mittels Höhenmessungen mit dem AFM und durch elektrische Widerstandsmessungen verifiziert werden. Die wurzelförmigen Abhängigkeiten weisen dabei auf einen Diffusionsprozess hin. Weiterhin wurde durch die Oxidation eine Dotierung festgestellt, die bei Feldeffektmessungen p-dotierte Eigenschaften zeigt.



# 7

## ZrS<sub>3</sub> - Messungen & Auswertung

In diesem Kapitel werden Messungen zu dem Material ZrS<sub>3</sub> vorgestellt, die unter anderem die Bestimmung der Bandlücke des Materials ermöglichen. Dazu werden Leitfähigkeitsmessungen bei Beleuchtung der Probe mit unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt. Hierbei ist der dauerhafte Photoeffekt bei Raumtemperatur zu beobachten. Außerdem wird die Energie der Bandlücke im Bulkmaterial durch Absorptionsmessungen mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie ermittelt. Weiterhin wird bei Feldeffektmessungen eine Akkumulation von Ladungsträgern festgestellt.

Zunächst wurde das Material auf eine mögliche Degradation hin untersucht. Dazu wurde über einen längeren Zeitraum die Höhe mittels AFM-Messungen bestimmt. Eine Degradation wie sie in Kapitel 3.4 bei dem Material HfSe<sub>2</sub> zu sehen war, ist mit dieser Methode nicht messbar. In [Abbildung A.1](#) ist das zeitliche Höhenverhalten eines Flakes gezeigt. Das Material ist im Vergleich zu HfSe<sub>2</sub> über mehrere Tage relativ stabil, wodurch im Vergleich zu HfSe<sub>2</sub> die Probenpräparation und die Messungen auch bei normalen Umgebungsbedingungen durchgeführt werden können. Dies wird durch die Möglichkeit der elektrischen Messungen auch bestätigt.

## 7.1. Bestimmung der Bandlückenenergie

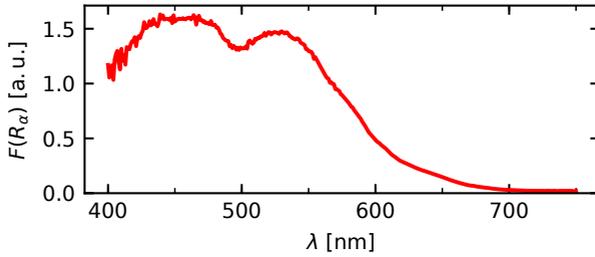
In diesem Abschnitt geht es hauptsächlich um die Bestimmung der Bandlücke in betrachteten Materialverbindung ZrS<sub>3</sub>. Dafür wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt, die Rückschlüsse auf die Bandlücke schließen lassen. Mit der UV/VIS-Spektroskopie<sup>1</sup> wird am Bulkmaterial das Absorptionsvermögen abhängig von der Wellenlänge aufgenommen und mit Hilfe eines Tauc-Plots die entsprechende Energie der Bandlücke bestimmt. Außerdem wird mit elektrischen Transportmessungen an einer dünnen kontaktierten Flocke die Bandlücke unter Einfluss von LED-Beleuchtung unterschiedlicher Wellenlängen/Energien eingegrenzt.

### 7.1.1. UV/VIS-Spektroskopie

In diesem Versuch wurde das Licht mittels eines Monochromators zwischen 750 nm und 400 nm durchgeföhren. Da das Absorptionsvermögen über die Reflektanz  $R_\alpha$  ermittelt wurde, wird hier die äquivalente Absorption mittels der Kubelka-Munk-Funktion  $F(R_\alpha)$  mit Formel 3.47 verwendet. Das Absorptionsvermögen in Abhängigkeit der Wellenlänge ist in [Abbildung 7.1](#) dargestellt. Man sieht zwei ausgeprägte Anregungsmaxima. Die dazu gehörigen Tauc-Plots sind in [Abbildung 7.2](#) gezeigt. Unter der Annahme, dass es sich um einen indirekten Halbleiter handelt, wird der dazu gehörige Tauc-Plot mit  $n = 1/2$  dargestellt. Ein linearer Fit durch den 1. Anstieg ergibt einen Schnittpunkt mit der Abszisse bei  $E_{G,i} = 1.81$  eV (siehe [Abb. 7.2 a](#)) und stimmt gut mit dem berechneten Literaturwert mit 1.83 eV von Jin et al. überein [14]. Die größere direkte Bandlücke in [Abbildung 7.2 b](#)) mit  $n = 2$  ergibt im 2. Anstieg eine Bandlücke von  $E_{G,d} = 2.33$  eV und ist größer als der berechnete Wert von 2.13 eV [14]. Experimente für die direkte Bandlücke zeigen jedoch

---

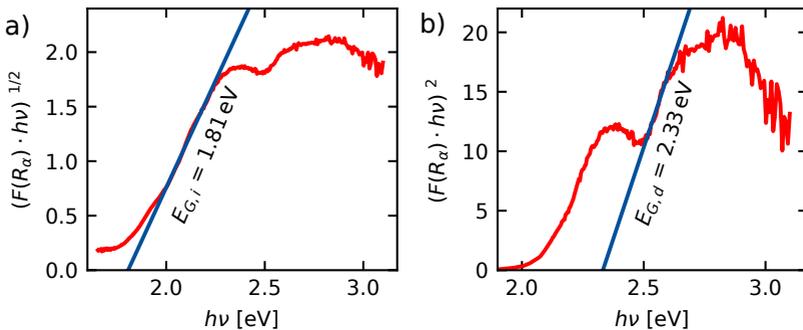
<sup>1</sup>Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit unseren Kooperationspartnern am Institut für anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover durchgeführt. Vielen Dank an dieser Stelle an Bastian Hoppe.



**Abbildung 7.1.:** UV/VIS-Spektroskopie. Aus der Reflektanz  $R_\alpha$  ermitteltes wellenlängenabhängiges Absorptionsvermögen  $F(R_\alpha)$ .

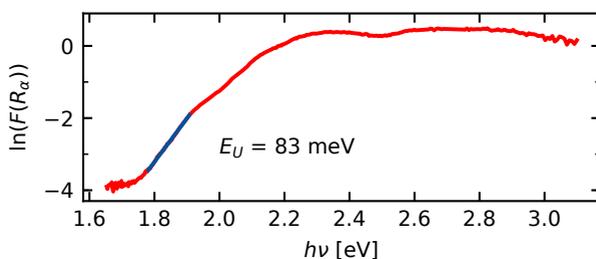
Bandlücken zwischen 2.0 eV [31] und 2.8 eV [85], wo sich die hier gemessene Energie der Bandlücke eingliedert.

Bei Energien unterhalb der Absorptionskante ist auch noch eine kleine Anregung zu beobachten. Dies kann aufgrund von Störeinflüssen der Struktur und einer Fehlanordnung des Kristallsystems auftreten, weil



**Abbildung 7.2.:** Tauc-Plots zum Absorptionsvermögen  $F(R_\alpha)$  aus [Abbildung 7.1](#). *a)* Tauc-Plot für einen indirekten Übergang mit  $n_\alpha = 1/2$ . *b)* Tauc-Plot für einen direkten Übergang mit  $n_\alpha = 2$ . Die blauen Linien sind lineare Fits, aus deren Schnittpunkt mit der Abszisse die Energie der Bandlücke bestimmt wird.

hier ungeordnete Materialien lokalisierte Zustände aufweisen, die sich in die Bandlücke erstrecken [25]. Die zusätzlichen Zustände innerhalb der Bandlücke verbreitern die Zustandsdichte wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Ein charakteristisches Maß für diese Unordnung/Störung im Kristallgitter gibt die Urbach-Energie  $E_U$  an [141], welche ein exponentielles Verhalten nach Formel 3.50 dargestellt. Die entsprechende logarithmische Darstellung ist in [Abbildung 7.3](#) gezeigt. Aus dem linearen Fit nach Formel 3.51 kann die Urbach-Energie hier zu  $E_U = 83 \text{ meV}$  berechnet werden.



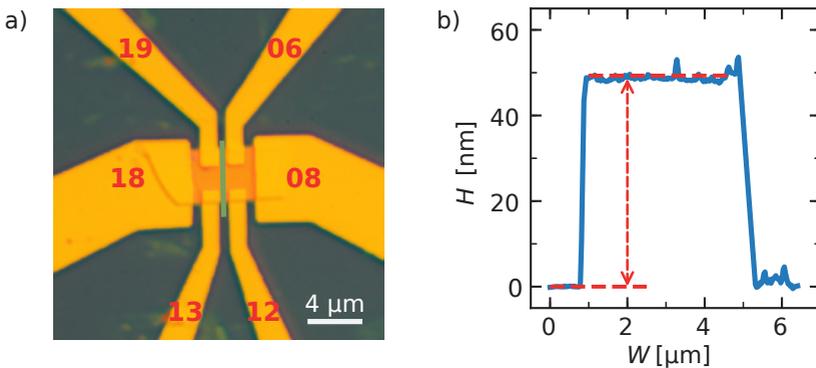
**Abbildung 7.3.:** Logarithmische Darstellung des Absorptionsvermögens in Abhängigkeit der Energie. Unterhalb der Bandlücke findet aufgrund von lokalisierten Zuständen in ungeordneten Systemen eine Absorption mit exponentiellem Verhalten statt. Dieses kann mit der Urbach-Energie  $E_U$ , die aus der Steigung nach Formel 3.51 bestimmt wird, charakterisiert werden. Der blau dargestellte Teil ist der lineare Fitbereich aus dem  $E_U$  bestimmt wird.

Beim chemischen Gasphasentransport ist bereits bekannt, dass Chalkogenatome trotz eines Überschusses an Chalkogenmaterial in der Verbindung fehlen [31, 109]. Pant et al. [89] berechnen, dass in  $\text{ZrS}_3$  zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke entstehen, wenn Schwefeldefstellen im Material vorhanden sind. Wie aus den EDX-Messungen ermittelt wurde, liegt die Stöchiometrie von  $\text{Zr:S}$  bei 1:2.96. Die Schwefeldefstellen können hier zu einer Unordnung im  $\text{ZrS}_3$ -Kristall beitragen und eine Bandverbreiterung der Zustandsdichte verursachen und wird

mit der Beobachtung des Urbachausläufers bestätigt.

### 7.1.2. Photoleitfähigkeit

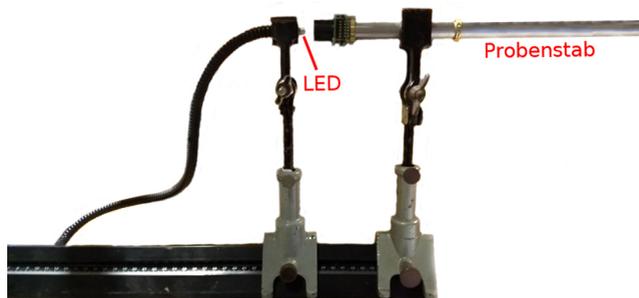
Bei der Bestimmung der Photoleitfähigkeit wird das Material zuvor zu dünnen Flakes exfoliert und kontaktiert, um die Leitfähigkeit in Abhängigkeit des eingestrahlt Lichts zu messen. Eine kontaktierte Probe als Beispiel ist in [Abbildung 7.4 a\)](#) gezeigt. In der Mitte entlang der grünen Linie wurde ein Höhenprofil aufgenommen (siehe [Abb. 7.4 b\)](#)). Das exfolierte Material zeigt relativ scharfe Kanten mit einer planaren Oberfläche. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 49 nm. Die anderen untersuchten Proben sind in [Anhang B.2](#) aufgeführt. Als Lichtquellen



**Abbildung 7.4.:** Kontaktierte Probe  $ZrS_3$ -P01-F8. *a)* Optische Mikroskopaufnahme mit gold eingefärbten Kontakten zur besseren Darstellung des Flakes. *b)* Höhenprofil aus AFM-Messungen im grün markierten Bereich in *a)* aus einem Stufenprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 49 nm. Die Höhe ist nahezu über die gesamte Breite konstant.

wurden LEDs verwendet die unterschiedliche Wellenlänge besitzen. Aus der Wellenlänge  $\lambda$  kann die Energie  $E_{ph} = hc / \lambda$  der ausgesandten Photonen berechnet werden. Hier ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Einige Parameter der ver-

wendeten LEDs können der [Tabelle 7.1](#) entnommen werden. Die LED wurde auf einem beweglichen Stativ auf einer Führungsschiene eingespannt um die Probe im Probenstab zu beleuchten. Der Versuchsaufbau ist in [Abbildung 7.5](#) abgebildet. Während der Messung wurde der Raum abgedunkelt um Streulicht zu vermeiden.

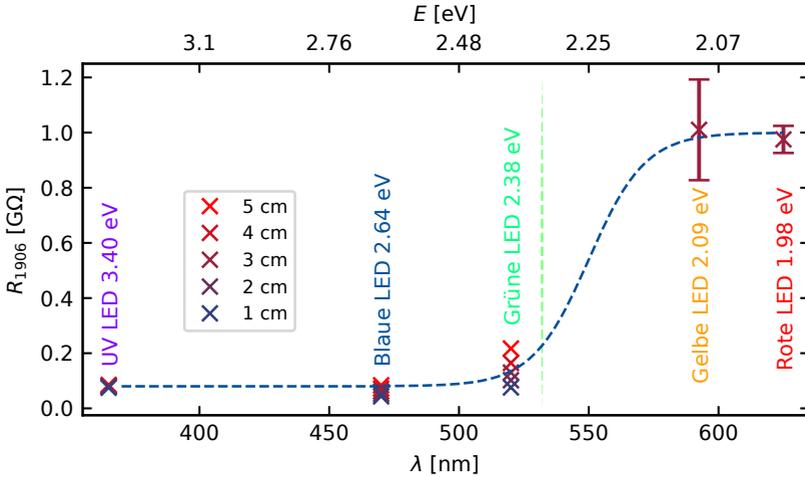


**Abbildung 7.5.:** Messaufbau zum Beleuchten einer Probe im Probenstab. Die LED wird auf einem beweglichen Stativ, welches auf einer Führungsschiene (unten) steht, befestigt.

Die Photoleitfähigkeit der Probe ZrS<sub>3</sub>-P01-F8 ist in [Abbildung 7.6](#) als 4-Punkt-Widerstand in Abhängigkeit der LED-Wellenlänge dargestellt.

**Tabelle 7.1.:** Parameter der verwendeten LEDs für die Photoleitfähigkeit. Hier ist  $\lambda$  die Wellenlänge,  $E_{\text{ph}}$  die dazu gehörige Energie,  $U$  die Betriebsspannung,  $I_v$  die Lichtstärke und  $\Phi_v$  der Lichtstrom. Bei dem UV-Licht handelte es sich um eine UV-Taschenlampe, bei der keine weiteren Daten bekannt sind.

Farbe	$\lambda$ [nm]	$E_{\text{ph}}$ [eV]	$U$ [V]	$I_v$ [cd]	$\Phi_v$ [lm]
Rot	$625 \pm 5$	1.984	1.9 - 2.3	$11 \pm 2$	0.8 - 1.3
Gelb	$592.5 \pm 2.5$	2.093	2.0 - 2.4	$14.5 \pm 1.5$	1.1 - 1.7
Grün	$520 \pm 5$	2.384	3.1 - 3.5	$14 \pm 1$	0.8 - 1.4
Blau	$470 \pm 5$	2.638	3.0 - 3.4	$6.25 \pm 1.25$	0.2 - 0.6
UV	365	3.397	k. A.	k. A.	k. A.



**Abbildung 7.6.:** Photoleitfähigkeit der Probe  $ZrS_3$ -P01-F8 für verschiedene Wellenlängen. Für geringe Energien ist der Widerstand im  $G\Omega$ -Bereich und fällt bei höherer Energie der grünen LED ab. Dort ist er vom Abstand der LED abhängig (rotes Kreuz: 5 cm  $\rightarrow$  blaues Kreuz: 1 cm). Bei noch höheren Energien nimmt der Widerstand einen konstanten Wert an und ist weniger abhängig vom Abstand. Die grün-gestrichelte Linie zeigt die direkte Bandlückenenergie aus der UV/VIS-Spektroskopie. Die blau-gestrichelte Linie dient als optische Führung.

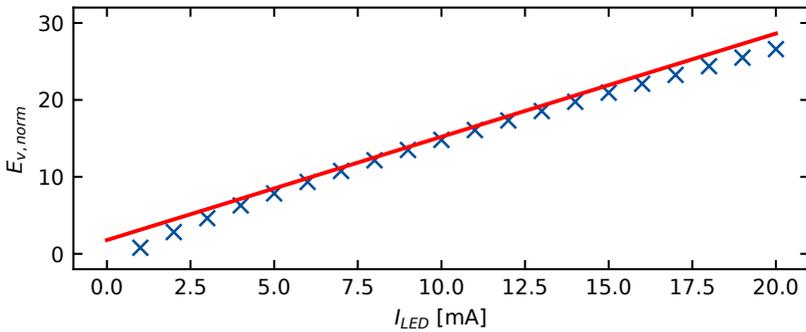
Aus der Steigung der I-U-Kennlinien wird der Widerstand berechnet und aus den Messungen in beide Messrichtungen der Mittelwert gebildet. Dabei wurde die Spannung an den äußeren Kontakten 08 und 18 durchgeführt, der Strom gemessen und die 4-Punkt-Spannung an den inneren Kontakten 19 und 06 abgegriffen. Bei großen Wellenlängen, also kleinen Energien, ist der Widerstand der Probe etwa  $1 G\Omega$ . Bei  $2.09 eV$  sieht man eine etwas größere Schwankung, die sich rückwirkend mit Auflade- und Entladeprozessen der dauerhaften Photoleitfähigkeit erklären lassen. Hier wurde jedoch die genaue Zeitabhängigkeit nicht mit aufgenommen. Wie aus den UV/VIS-Messungen bekannt, ist die Energie der indirekten Bandlücke kleiner als die Energien der roten

und gelben LED. Dennoch zeigen diese LEDs kaum Auswirkungen auf den elektrischen Strom. Ein indirekter Übergang der Elektronen ist wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben relativ unwahrscheinlich und ist nur unter Beitrag eines Phonons mit dem entsprechenden Impuls möglich. Wahrscheinlicher ist der direkte Übergang, der in diesem Material durch die Absorptionsmessungen zu 2.33 eV aus den Tauc-Plots in [Abbildung 7.2](#) ermittelt wurde. Dies wird bei Beleuchtung mit einer grünen LED mit 2.38 eV deutlich. Der elektrische Widerstand sinkt von etwa 1 G $\Omega$  auf ca. 200 M $\Omega$  bei einem Abstand der grünen LED von 5 cm (rotes Kreuz) zur Probe. Bei Verringerung des Abstandes fällt der Widerstand weiter bis auf ca. 80 M $\Omega$  bei einem Abstand von 1 cm (blaues Kreuz). Bei Beleuchtung mit einer blauen LED mit einer Energie von 2.64 eV sinkt der Widerstand noch weiter auf ca. 40 M $\Omega$  bei einem Abstand von 1 cm. Bei der UV-Taschenlampe war der Widerstand nahezu konstant bei ca. 80 M $\Omega$ . Für die weiteren Experimente wurde die blaue LED genutzt, die in einem festen Abstand von ca. 1 cm am Probenstab befestigt wurde.

## 7.2. Zeitabhängigkeit der Photoleitfähigkeit

Im diesem Abschnitt waren die Proben in einen geschlossenen, lichtundurchlässigen Behälter eingebaut und die Messungen wurden bei Vakuum und Raumtemperatur durchgeführt. An die Proben wurde eine konstante Spannung von 500 mV angelegt und der Strom durch die Probe gemessen. Zu bestimmten Zeitpunkten wurde eine blaue LED mit Betriebsströmen zwischen 1 mA und 20 mA zugeschaltet, die die Probe beleuchtet. Der Strom durch die LED gibt allerdings nicht die Beleuchtungsstärke  $E_v$  an. Diese wurde in Abhängigkeit des LED-Stromes bei einem Abstand von 1 cm gemessen und zeigt ein fast lineares Verhalten (siehe [Abb. 7.7](#)). Aus Übersichtlichkeitsgründen wurde die Beleuchtungsstärke normiert zu  $E_{v, \text{norm}} = \frac{E_v(I_{\text{LED}})}{E_v(I_{\text{LED}}=1 \text{ mA})}$ .

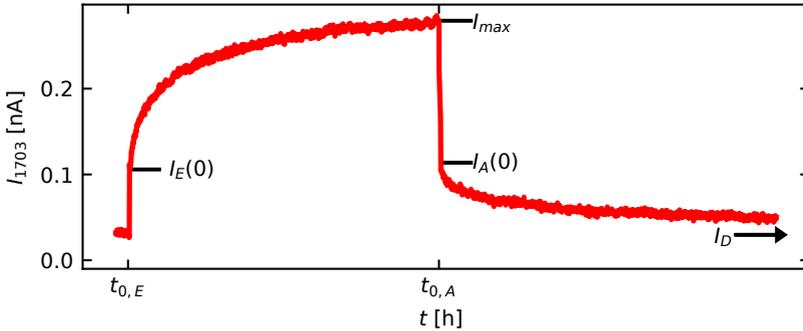
Zunächst wird ein beispielhafter Verlauf des zeitabhängigen Photo-



**Abbildung 7.7.:** Beleuchtungsstärke  $E_v$  der blauen LED bei 1 cm Abstand, normiert auf den Betriebsstrom von 1 mA der LED. Die Beleuchtungsstärke bei  $I_{LED} = 20$  mA beträgt z. B. 25883 lux. Die Beleuchtungsstärke ist fast linear zum Betriebsstrom. Die rote Gerade dient als optische Führung. Gemessen wurde die Beleuchtungsstärke mit dem Umgebungslichtsensor in einem Motorola G5 Plus Smartphone.

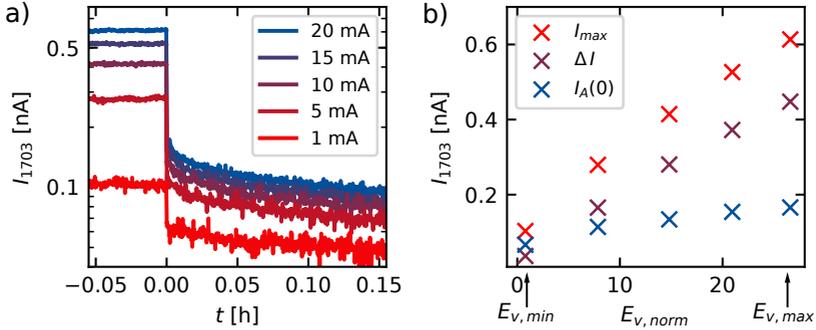
stroms von der Probe  $ZrS_3$ -P03-F1 (19 nm) in [Abbildung 7.8](#) gezeigt. Die kontaktierte Probe wurde mit einer konstanten Spannung betrieben und mit einer blauen LED mit 5 mA Betriebsstrom beleuchtet. Beim Einschaltzeitpunkt  $t_{0,E}$  erfolgt zunächst ein Interbandübergang [139]. Es werden Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt, sodass der Strom sprunghaft auf  $I_E(0)$  ansteigt. Danach nimmt der Strom mit dem typischen Verlauf für die PPC bis auf den Wert  $I_{max}$  zu, der mit Formel 3.45 beschrieben werden kann. Beim Ausschalten der LED am Ausschaltzeitpunkt  $t_{0,A}$  fällt der Strom wegen des Interbandübergangs auf  $I_A(0)$  ab. Der weitere abklingende Verlauf kann mit Formel 3.40 für den typischen PPC-Verlauf beschrieben werden. Bei  $I_D$  handelt es sich um den Dunkelstrom nach langer Zeit ohne Beleuchtung. Dieser wurde durch Mittelung des Stromes in einem 30-Minuten-Zeitintervall am Ende der Messung zur Elimination des Rauschens berechnet.

Zunächst wird auf den Maximalstrom sowie die Stromstärke kurz



**Abbildung 7.8:** Beispiel einer Messung der zeitabhängigen Photoleitfähigkeit der Probe  $ZrS_3$ -P03-F1 zur Erklärung der Normierungsparameter. Die Probe wurde mit einer blauen LED, betrieben mit 5 mA, beleuchtet. Beim Aufladeverhalten ist der Strom nach dem Einschalten der LED  $I_E(0)$  bei der Einschaltzeit  $t_{0,E}$  und der Endstrom  $I_{max}$  für die Aufladeamplitude zu berücksichtigen. Beim Entladestrom wird der Strom kurz nach dem Ausschalten der LED  $I_A(0)$  beim Ausschaltzeitpunkt  $t_{0,A}$  und der Dunkelstrom  $I_D$  berücksichtigt.

nach dem Ausschalten eingegangen. Der Maximalstrom  $I_{max}$  stellt sich nach längerer Beleuchtungszeit ein. Als Beispiel dient die 19 nm dicke Probe  $ZrS_3$ -P03-F1. Das Ausschaltverhalten für verschiedene LED-Ströme ist in [Abbildung 7.9 a\)](#) dargestellt. Bei  $t = 0$  wird die LED ausgeschaltet. Der Maximalstrom  $I_{max}$  kurz vor dem Ausschalten sowie kurz nach dem Ausschalten  $I_A(0)$  sind in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke  $E_{v,norm}$  in [Abbildung 7.9 b\)](#) gezeigt. Die Differenz  $\Delta I = I_{max} - I_A(0)$  ist der schnelle Anteil der Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband ins Valenzband bevor eine dauerhafte, langsam abklingende Leitfähigkeit eintritt. Der maximale Strom nimmt nahezu linear mit der Beleuchtungsstärke zu, was gut mit der Theorie nach [Formel 3.33](#) übereinstimmt. Die gleiche Analyse wurde auch für die 37 nm dicke Probe  $ZrS_3$ -P03-F2 gemacht, die in [Abbildung A.2](#) gezeigt ist. Für die 50 nm dicke Probe  $ZrS_3$ -P01 wurde solch eine Messung, bei der der

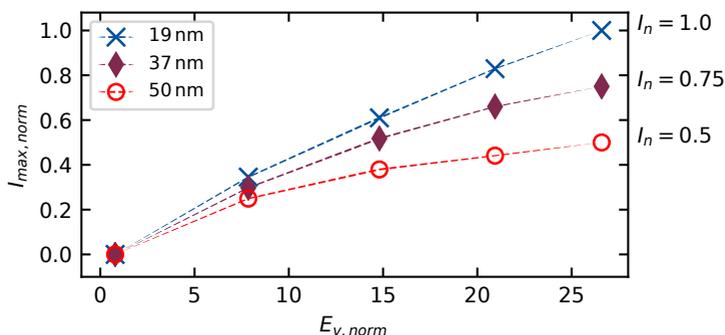


**Abbildung 7.9:** Ausschaltverhalten der 19 nm hohen Probe  $ZrS_3$ -P03-F1 bei Beleuchtung mit einer blauen LED. a) Ausschaltverhalten Maximaler Strom nach längerer Beleuchtung. Beim Ausschalten der LED bei  $t = 0$  fällt der Strom um  $\Delta I$  ab. Danach sinkt er langsamer. b) Vergleich der Ströme vor Ausschalten der LED  $I_{max}$ , nach Ausschalten der LED  $I_A(0)$  und der resultierende Differenzstrom  $\Delta I = I_{max} - I_A(0)$ .

zeitliche Verlauf aufgenommen wurde, nicht durchgeführt. Der maximale Strom kann hier allerdings aus Feldeffektmessungen mit verschiedener Beleuchtungsstärke bei  $U_{BG} = 0$  V extrahiert werden. Für einen Vergleich der drei Proben ist in [Abbildung 7.10](#) der maximale Strom für unterschiedliche Beleuchtungsstärken gezeigt. Der Strom wurde mit

$$I_{max,norm} = I_n \frac{I_{max} - I_{max}(E_{v,min})}{I_{max}(E_{v,max}) - I_{max}(E_{v,min})} \quad (7.1)$$

normiert, wobei  $I_{max}(E_{v,min})$  bzw.  $I_{max}(E_{v,max})$  der Strom bei minimaler und maximaler Beleuchtungsstärke ist. Der Amplitudenfaktor  $I_n$  beträgt 1, 0,75 bzw. 0,5 für die Proben mit der Höhe 19 nm, 37 nm bzw. 50 nm. Es ist zu beobachten, dass die Linearität mit zunehmender Höhe der Probe nachlässt und immer früher eine Sättigung eintritt. Bei der dünnen Probe ist kaum eine Sättigung des maximalen Stromes zu erkennen. Möglicherweise ist das Material so dünn, dass Photonen durch



**Abbildung 7.10.:** Normierter, maximaler Strom  $I_{\max, \text{norm}}$  in  $ZrS_3$  für verschiedene hohe Flakes in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke mit einer blauen LED. Die dünne Probe zeigt nahezu eine lineare Abhängigkeit mit  $E_v$ . Mit zunehmender Dicke der Proben tritt eine stärkere Sättigung ein. Die gestrichelten Linien dienen als optische Führung.

dieses hindurch gehen, ohne absorbiert zu werden. Mit zunehmender Dicke nimmt die Absorption nach dem Absorptionsgesetz exponentiell zu. Dadurch stehen weniger Elektronen für eine Anregung ins Leitungsband zur Verfügung und es kommt zu einer Sättigung.

Weiterhin soll jetzt auf das langsam abklingende Verhalten nach Ausschalten der LED bzw. langsam ansteigende Verhalten während der Beleuchtung näher eingegangen werden. Dieses Phänomen kann mit der dauerhaften Leitfähigkeit beschrieben werden. Bei der dauerhaften Photoleitfähigkeit werden durch Lichteinstrahlung Ladungsträger in leitfähige Zustände angeregt, die auch bei Ausschalten der Lichtquelle dort verharren, da der Übergang an ihren Ursprungsort blockiert ist bzw. nur langsam stattfindet. Zwei unterschiedliche Mechanismen können zur dauerhaften Photoleitfähigkeit beitragen, wie sie in Kapitel 3.3.3 beschrieben sind. Für eine deutlichere Darstellung des Anstiegs- und Abklingverhaltens wird der Strom normiert. Dazu werden die schon in [Abbildung 7.8](#) gezeigten Parameter  $I_E(0)$ ,  $I_{\max}$ ,  $I_A(0)$  und  $I_D$  genutzt. In

Tabelle 7.2 sind diese Parameter für die 3 Proben bei Beleuchtung mit einem LED-Betriebsstrom von 20 mA angegeben.

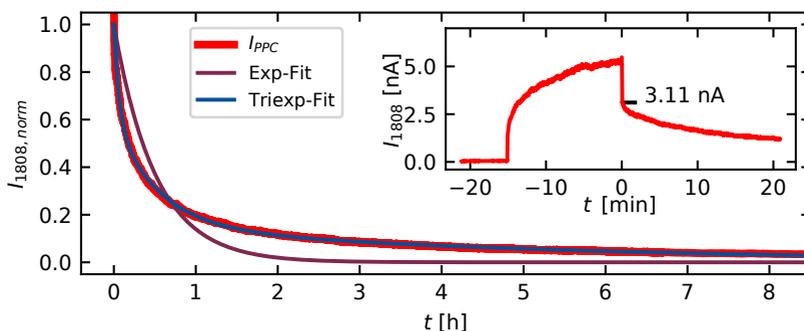
**Tabelle 7.2.:** Normierungsparameter aus [Abbildung 7.8](#) für die 3 Proben bei Beleuchtung mit 20 mA. Der mit "\*" markierte Wert wurde im Fit nicht eingesetzt sondern als zusätzlicher freier Parameter verwendet, da die Beleuchtungszeit zu kurz war um einen nahezu konstanten Strom zu erreichen.

Probe	Höhe	$I_E(0)$	$I_{max}$	$I_A(0)$	$I_D$
ZrS3-P01-F8-1808	50 nm	1.322 nA	5.62 nA *	3.11 nA	0.0357
ZrS3-P03-F2-1509	37 nm	0.53 nA	1.84 nA	0.34 nA	0.0237
ZrS3-P03-F1-1703	19 nm	0.265 nA	0.61 nA	0.17 nA	0.0266

## Abklingverhalten

Im Folgenden wird auf den abklingenden Stromverlauf eingegangen. Das Anstiegsverhalten folgt im nächsten Abschnitt. Als Beispiel dient hier die Probe ZrS<sub>3</sub>-P01-F8 (50 nm). Der normierte Stromverlauf  $I_{PPC}(t) = \frac{I(t) - I_D}{I_A(0) - I_D}$  ist in [Abbildung 7.11](#) gezeigt, mit dem absoluten Verlauf im [Inset](#). Dass es sich nicht um ein einfaches exponentielles Abklingen handelt, zeigt der Fit mit einer einfachen Exponentialfunktion in [Abbildung 7.11](#) (violett). Das Abklingverhalten kann gut mit einer gedehnten Exponentialfunktion (SE) nach Formel [3.41](#) angepasst werden. Die charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{A,SE}$  beträgt 22.34 min und hat den Dehnungskoeffizient  $\beta = 0.44$ . Die gedehnte Exponentialfunktion kann auch aus einer Summe von einfachen Exponentialfunktionen angenähert werden. Eine Funktionsanpassung mit einer Bi-Exponentialfunktion ergab keine gute Anpassung. Die Anpassung mit einer Triple-Exponentialfunktionen (Triexp-Fit in [Abb. 7.11](#), blau) nach Formel [3.38](#) erzielt dabei einen ebenso guten Fit wie die SE mit der folgenden Gleichung (Zeitkonstanten in Minuten angegeben):

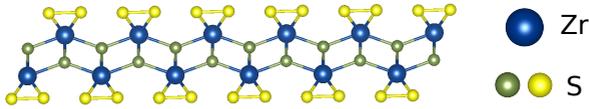
$$I_{PPC}(t) = 0.152 \cdot e^{-t/306} + 0.446 \cdot e^{-t/32.6} + 0.402 \cdot e^{-t/3.95} \quad (7.2)$$



**Abbildung 7.11.:** Abklingstrom der Probe ZrS<sub>3</sub>-P01. Der Strom ist normiert mit  $I_{PPC}(t) = \frac{I(t) - I_D}{I_A(0) - I_D}$ . Der Strom  $I_A(0)$  ist 3.1 nA und der Dunkelstrom  $I_D$  0.036 nA, der am Ende der Messung nach 40 Stunden ermittelt wurde. Zum Vergleich wurden die Daten mit einer einfachen Exponentialfunktion (Exp-Fit) und der Summe von 3 Exponentialfunktionen nach Formel 3.38 (Triexp-Fit) angepasst. Die Zeitkonstanten der summierten Exponentialfunktion sind  $\tau_{A1} = 306$  min,  $\tau_{A2} = 32.6$  min und  $\tau_{A3} = 3.95$  min mit den Vorfaktoren  $k_1 = 0.152$ ,  $k_2 = 0.446$  und  $k_3 = 0.402$ . *Inset:* Absolutwerte auf linearer Skala mit eingezeichnetem  $I_A(0)$ .

Dieses Ergebnis gibt Rückschlüsse darauf, dass an dem abklingenden Verhalten mindestens 3 Mechanismen teil haben.

Wie in Kapitel 3.3.3 beschrieben, können Defektbänder und Störstellen eine Ursache für die PPC sein. Wie EDX-Messungen zeigen, liegt das stöchiometrische Verhältnis von Zr- zu S-Atomen bei 2.96:1. Es ist also ein geringerer Anteil an Schwefelatomen im Material als idealerweise angenommen (3:1). Da es in ZrS<sub>3</sub> zwei verschiedenartige Bindungen der S-Atome gibt, könnten sie zu zwei unterschiedlichen Zeitkonstanten in der dauerhaften Photoleitfähigkeit führen. Die verschiedenen S-Atome sind in [Abbildung 7.12](#) in gelb und grün dargestellt. Außerdem können die S-Atome in den zwei Oxidationsstufen (S<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> und S<sup>2-</sup> vorliegen. Nicht auszuschließen ist, dass einige Schwefelatome auch in der 'falschen' Oxi-



**Abbildung 7.12.:**  $ZrS_3$ -Kristallstruktur einer Einzellege senkrecht zur kristallografischen  $a$ - $c$ -Ebene zur Illustrierung der unterschiedlich gebundenen S-Atome. Blau: Zr-Atome, Gelb und Grün: S-Atome.

dationsstufe in das Material eingebunden werden und so eine geladene Störstelle hervorrufen und Ladungsträger fangen.

Ein weiterer Mechanismus liegt in der Grenzschicht zwischen  $ZrS_3$  und dem Substrat. Wie schon bei  $MoS_2$ , entstehen in der Grenzschicht Ladungsfallen, die eine verlängerte Photoleitfähigkeit verursachen [91, 93, 150]. Dies können Ladungsinjektionen innerhalb der Grenzschicht sein oder ein Ladungstransfer zu benachbarten Adsorbaten wie z. B. Wassermoleküle [150]. Laut [93] werden die kurzen Zeitkonstanten auf flache Fangstellen und lange Zeitkonstanten auf tiefe Fangstellen zurück geführt. Letztere erfordern auch eine längere Zeit, um gefüllt zu werden [93].

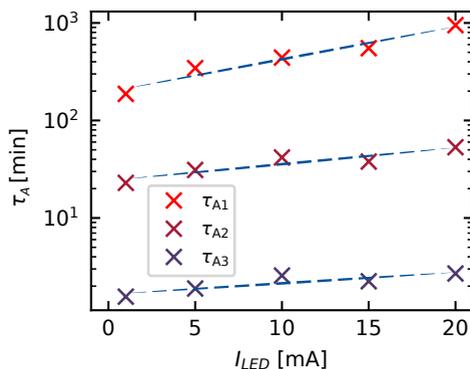
Das abklingende Verhalten wurde in drei verschiedenen Proben gemessen, während bei der 19 nm und 37 nm hohen Probe auch noch die Beleuchtungsstärke über den Betriebsstrom von 20 mA zu 1 mA der LED variiert wurde. Die Ergebnisse für die charakteristischen Zeitkonstanten und Amplituden ( $k_i$ -Werte) sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Es wurde jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung aus den Messungen der unterschiedlichen Beleuchtungsstärken berechnet<sup>2</sup>. Bei der 19 nm hohen Probe beobachtet man eine Abhängigkeit der Zeitkonstanten von der Beleuchtungsstärke. Die Zeitkonstante  $\tau_{A1}$  reduziert sich

<sup>2</sup>Bei der 50 nm hohen Probe aus 2 Messungen mit 20 mA Beleuchtungsstrom. Die vollständigen Zeitkonstanten und  $k$ -Werte aller Messungen können im Anhang in Tabelle A.1 nachgeschlagen werden.

**Tabelle 7.3.:** Mittlere charakteristische Zeitkonstanten  $\tau_A$  und  $k$ -Werte mit ihren Standardabweichungen für den Abklingstrom.

	ZrS <sub>3</sub> -P03-F1 1703 - 19 nm	ZrS <sub>3</sub> -P03-F2 1509 - 37 nm	ZrS <sub>3</sub> -P01-F8 1808 - 50 nm
$\tau_{A1}$ [min]	495 ± 257	447 ± 68	334 ± 28
$\tau_{A2}$ [min]	37 ± 10	50 ± 13	27 ± 6
$\tau_{A3}$ [min]	2.2 ± 0.4	2.9 ± 0.5	3.0 ± 0.98
$k_1$	0.230 ± 0.057	0.247 ± 0.070	0.148 ± 0.0045
$k_2$	0.329 ± 0.018	0.359 ± 0.023	0.462 ± 0.0155
$k_3$	0.441 ± 0.066	0.395 ± 0.078	0.391 ± 0.0115

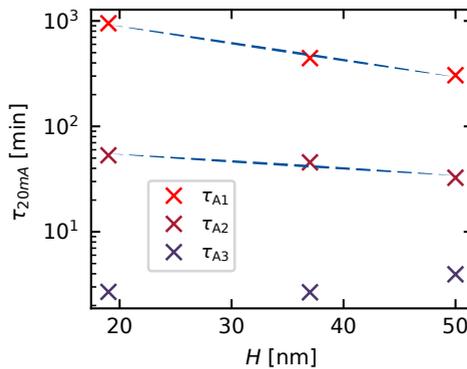
relativ stark von 950 min bei 20 mA LED-Strom auf 187 min bei 1 mA, was zu einer vergleichsweise hohen Standardabweichung führt. Dieser Zusammenhang ist in [Abbildung 7.13](#) zu sehen. Auch bei den Zeitkonstanten  $\tau_{A2}$  und  $\tau_{A3}$  sieht man einen fallenden Trend für kleinere Beleuchtungsstärken.

**Abbildung 7.13.:** Die Zeitkonstanten für die dünnste Probe mit 19 nm steigen bei zunehmender Beleuchtungsstärke. Die gestrichelten blauen Linien sind exponentielle Fits und dienen als optische Führung.

Eine weitere Abhängigkeit der Zeitkonstanten ist zu beobachten, wenn man die Zeitkonstanten bei höchster Beleuchtungsstärke mit  $I_{\text{LED}} = 20 \text{ mA}$  gegenüber der Höhe  $H$  betrachtet. Man sieht einen fallenden Trend der großen und mittleren Zeitkonstanten  $\tau_{A1}$  bzw.  $\tau_{A2}$ , der mit

$$\tau = \tau_0 e^{-\alpha H} \quad (7.3)$$

angenähert werden kann. Es ergibt sich ein  $\tau_0$  mit 1861 min bzw.



**Abbildung 7.14.:** Für die stärkste Beleuchtungsstärke mit  $I_{\text{LED}} = 20 \text{ mA}$  fallen die große und mittlere Zeitkonstante  $\tau_{A1}$  bzw.  $\tau_{A2}$  für dickere Proben, während die kleinste Zeitkonstante  $\tau_{A3}$  nahezu konstant ist und nur für die dickste Probe steigt. Die gestrichelten blauen Linien sind exponentielle Fits nach Formel 7.3.

73.8 min und  $\alpha = 0.037 \frac{1}{\text{nm}}$  bzw.  $0.012 \frac{1}{\text{nm}}$  für die große bzw. mittlere Zeitkonstante. Für  $\tau_{A1}$  passt die Funktion mit  $R^2 = 99\%$  sehr gut überein.  $\tau_{A2}$  kann gut mit einem Bestimmtheitsmaß von 91 % angepasst werden. Für dieses Verhalten könnten die Charge-traps zwischen dem Substrat und dem Material verantwortlich sein, dessen Effekt auf die Photoleitfähigkeit mit zunehmender Höhe subdominant wird. Die langen Zeitkonstanten können einerseits von tiefen Störstellen innerhalb der Bandlücke hervorgerufen werden. Über diese können die Ladungsträger

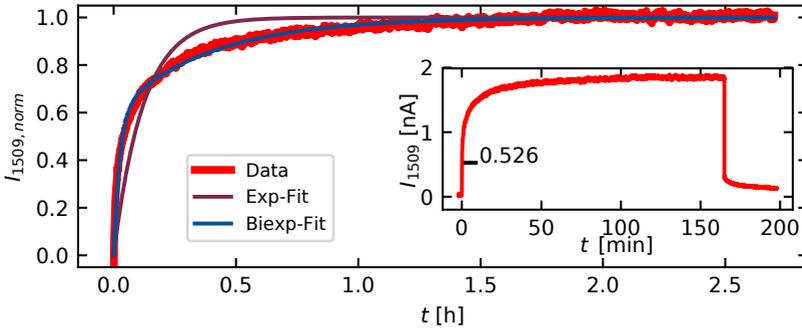
ger über den Shockley-Read-Hall-Mechanismus rekombinieren. Andererseits können DX- bzw. AX-Zentren verantwortlich sein, bei denen eine energetische Einfangbarriere von den Ladungsträgern überwunden werden muss. Kürzere Zeitkonstanten werden eher von flachen Störstellen hervorgerufen, die nahe der Valenz- oder Leitungsbandkante liegen. Da die kurze Zeitkonstante scheinbar nicht von der Höhe abhängig ist, könnten hier die Schwefel-Störstellen verantwortlich sein, die unabhängig von der Höhe auftreten.

### Anstiegsverhalten

Das Anstiegsverhalten während die Probe beleuchtet wird, kann sehr ähnlich wie das Abklingverhalten analysiert werden. Die Normierung folgt der Form  $I_{PPC}(t) = \frac{I(t) - I_E(0)}{I_{max} - I_E(0)}$  und die gedehnte Exponentialfunktion muss von 1 abgezogen werden (siehe Formeln 3.45 und 3.46). Ein Beispiel ist mit Probe  $ZrS_3$ -P03-F2 (37 nm) in [Abbildung 7.15](#) gezeigt. Die LED wurde mit 20 mA betrieben. Hier beträgt die charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{E,SE} = 5.5$  min und der Dehnungskoeffizient  $\beta = 0.5$ . Auch hier ist ein Fit mit einfacher Exponentialfunktion nicht ausreichend um die Kurve zu beschreiben. Der Verlauf lässt sich gut mit einer Summe von drei Exponentialfunktionen nach Formel 3.44 anpassen (Zeitkonstanten in Minuten angeben):

$$I_{PPC}(t) = 0.3 \cdot (1 - e^{-t/28.6}) + 0.36 \cdot (1 - e^{-t/4.7}) + 0.34 \cdot (1 - e^{-t/0.53}) \quad (7.4)$$

Für die beiden Flakes F1 und F2 auf Probe P03 sind die gemittelten charakteristischen Zeitkonstanten und  $k_i$ -Werte in [Tabelle 7.4 a\)](#) zusammengefasst. Im Gegensatz zum Abklingstrom, kann der Anstiegsstrom aber auch mit einer Bi-Exponentialfunktion angepasst werden.



**Abbildung 7.15:** Anstiegstrom der Probe  $ZrS_3$ -P03-F2. Der Strom ist normiert mit  $I_{PPC}(t) = \frac{I(t) - I_E(0)}{I_{max} - I_E(0)}$ . Der Sättigungsstrom  $I_{max}$  ist 1.84 nA und der Startstrom  $I_E(0)$  kurz nach Einschalten der LED ist 0.526 nA. Die charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{E,SE}$  beträgt 5.48 min mit einem Dehnungskoeffizienten  $\beta = 0.5$ . Aus der Bi-Exponentialfunktion lassen sich  $\tau_{E1} = 23.3$  min und  $\tau_{E2} = 1.51$  min mit den Vorfaktoren  $k_1 = 0.4$  und  $k_2 = 0.6$  extrahieren. Inset: Absolutwerte auf linearer Skala mit eingezeichnetem  $I_E(0)$ .

Das Beispiel in [Abbildung 7.15](#) kann mit

$$I_{PPC}(t) = 0.4 \cdot (1 - e^{-t/23.3 \text{ min}}) + 0.6 \cdot (1 - e^{-t/1.51 \text{ min}}) \quad (7.5)$$

beschrieben werden. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  ist hier lediglich minimal kleiner im Vergleich zu der Anpassung mit einer Tri-Exponentialfunktion. Die gemittelten charakteristischen Werte sind in [Tabelle 7.4 b](#)) gezeigt. Die große Zeitkonstante  $\tau_{E1}$  zeigt hier keine große Abweichung zu der vorherigen Anpassung mit 3 Zeitkonstanten.  $\tau_{E2}$  gliedert sich zwischen der mittleren und kleinen Zeitkonstanten mit leichter Tendenz zur mittleren Zeitkonstanten aus der Tri-Exponentialfunktion ein. Der Mechanismus mit der kürzesten Zeitkonstante wird vermutlich aus den anderen beiden Mechanismen überlagert und fällt nicht weiter ins Gewicht. Die Amplitude  $k_1$  in der 19 nm und

**Tabelle 7.4.:** Mittlere charakteristische Zeitkonstanten  $\tau_E$  und  $k$ -Werte mit ihren Standardabweichungen für den Anstiegsstrom. a) Mit einer Tri-Exponentialfunktion. b) Mit einer Bi-Exponentialfunktion.

a)	ZrS <sub>3</sub> -P03-F1 1703 - 19 nm	ZrS <sub>3</sub> -P03-F2 1509 - 36.6 nm	ZrS <sub>3</sub> -P01-F8 1808 - 50 nm
$\tau_{E1}$ [min]	12.1 ± 0.85	33.7 ± 6.87	6.92
$\tau_{E2}$ [min]	1.58 ± 0.34	5.67 ± 1.06	0.58
$\tau_{E3}$ [min]	0.37 ± 0.11	0.56 ± 0.07	0.11
$k_1$	0.582 ± 0.0546	0.249 ± 0.059	0.707
$k_2$	0.298 ± 0.069	0.362 ± 0.019	0.224
$k_3$	0.120 ± 0.045	0.389 ± 0.043	0.069
b)	ZrS <sub>3</sub> -P03-F1 1703 - 19 nm	ZrS <sub>3</sub> -P03-F2 1509 - 36.6 nm	ZrS <sub>3</sub> -P01-F8 1808 - 50 nm
$\tau_{E1}$ [min]	11.83 ± 0.80	24.1 ± 4.62	6.84
$\tau_{E2}$ [min]	1.07 ± 0.22	1.49 ± 0.32	0.42
$k_1$	0.602 ± 0.048	0.378 ± 0.032	0.716
$k_2$	0.398 ± 0.048	0.622 ± 0.032	0.284
R <sup>2</sup> -Vergleich	-0.1 %	-1 %	-0.02 %

50 nm Probe stimmt nahezu überein und  $k_2$  setzt sich aus den beiden Amplituden  $k_2$  und  $k_3$  aus der Tri-Exponentialfunktion zusammen. Die Probe mit 37 nm Höhe zeigt etwas größere Abweichungen. Bei der Probe ZrS<sub>3</sub>-P01-F8 (50 nm) gibt es nur eine Messung, bei der der Anstiegsstrom sinnvoll ausgewertet werden konnte (siehe [Inset](#) in [Abb. 7.11](#)). Da die Dauer der Beleuchtung jedoch recht kurz war, wurde hier noch der maximale Strom  $I_{\max}$  mit als Fitparameter berücksichtigt. Dieser beträgt 5.62 nA.

## Vergleich

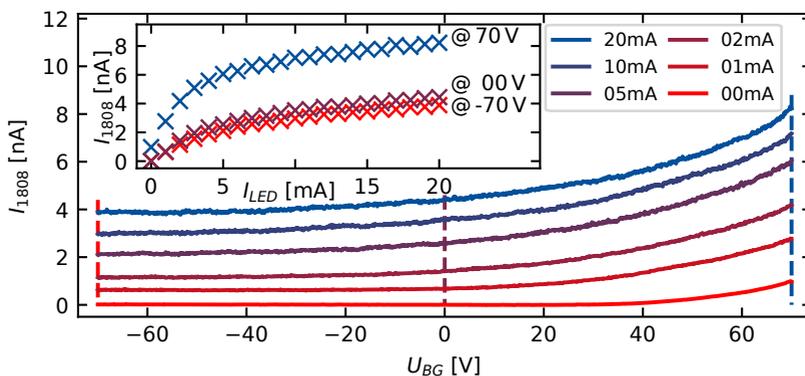
Es konnten für das Ansteigen und das Abklingen des Stromes nach Ein- bzw. Ausschalten einer LED 3 charakteristische Zeitkonstanten durch Kurvenanpassung gefunden werden. Die 3 Zeiten unterscheiden sich jeweils um ca. eine Größenordnung. Das Abklingverhalten ist deutlich länger als das Ansteigen des Stromes. Im Durchschnitt sind die abklingenden Zeitkonstanten  $\tau_{A1}$ ,  $\tau_{A2}$  bzw.  $\tau_{A3}$  24-, 15- und 8-mal größer als die ansteigenden Zeitkonstanten  $\tau_{E1}$ ,  $\tau_{E2}$  bzw.  $\tau_{E3}$ .

Dies kann durch unterschiedliche Mechanismen für das Anregen bzw. Rekombinieren erklärt werden. Im Modell der Defektbänder (siehe Kap. 3.3.3), können Elektronen mit Licht aus ihrer Ladungsfalle ins Leitungsband angeregt werden. Das Zurückspringen aus dem Leitungsband ins Defektband ist durch eine Einfangbarriere  $E_C$ , welche durch thermische Aktivierung überwunden werden kann, verhindert. Das heißt, die Anregungen sind zum einen durch elektromagnetische Strahlung und zum anderen durch thermische Aktivierung verursacht. Dies scheint für die PPC ein typisches Verhalten zu sein. Ein Aufladen und Entladen von Ladungsträgern mit unterschiedlichen Zeitkonstanten konnte auch in  $\text{MoS}_2$  beobachtet werden [151]. Hier beträgt die ansteigende Zeitkonstante  $\tau_E = 4$  s und die Abklingkonstante  $\tau_A = 9$  s. In Graphen-Quanten-Dot-Phototransistoren konnten 2 Zeitkomponenten mit 10 ms und 2 s beobachtet werden [152]. Im n-GaN wurden Zeitkonstanten von  $\tau_E = 140$  s für den Anstiegsstrom und  $\tau_A = 1000$  s für das Abklingverhalten bei 350 K gefunden [131]. Auffallend ist, dass in diesem Material die dauerhafte Photoleitfähigkeit sogar bei Raumtemperatur relativ langsam abklingt. Die Zeitkonstanten sind in Bereichen von bis zu einigen Stunden und es dauert teils mehrere Tage bis der Dunkelstrom erreicht ist. Auch in anderen Materialien, wie z. B. in  $\text{SrTiO}_3$  [132],  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$  [135] oder n-GaN [131], konnte die dauerhafte Photoleitfähigkeit mit langen Zeiten bei Raumtemperatur festgestellt werden.

### 7.3. Feldeffektmessungen von $ZrS_3$

In diesem Abschnitt wird das Material auf die Eigenschaften eines zusätzlichen elektrischen Feldes durch Anlegen einer Spannung am Backgatekontakt untersucht. Bei einer konstanten Betriebsspannung von 500 mV an den Kontakten 08 und 18 der 50 nm dicken Probe  $ZrS_3$ -P01 wurde der Strom gemessen und dabei die Backgatespannung von 70 V zu -70 V gesweept. Zusätzlich wurde die Probe mit einer blauen LED mit variierenden Betriebsströmen zwischen 1 mA und 20 mA beleuchtet.

Durch die Beleuchtung werden Ladungsträger ins Leitungsband angeregt, wie schon in Kapitel 7.1.2 gezeigt. Beim Anlegen einer Backgatespannung können zusätzlich Ladungsträger im Material induziert werden, die dem Stromtransport beitragen. In [Abbildung 7.16](#) sind Feldeffektmessungen für ausgewählte Beleuchtungsstärken dargestellt. Bei



**Abbildung 7.16.:** Backgateabhängigkeit der Probe  $ZrS_3$ -P01 (50 nm) bei ausgewählten Beleuchtungsstärken. *Inset:* Stromstärke bei fixer Backgatespannung von -70 V, 0 V und 70 V, markiert mit den gestrichelten Linien im Hauptdiagramm.

hohen Backgatespannungen ist ein höherer Strom zu verzeichnen als bei niedrigen. Dieses Verhalten ist typisch für einen n-dotierten Halbleiter. Die Probenströme in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke sind im [In-](#)

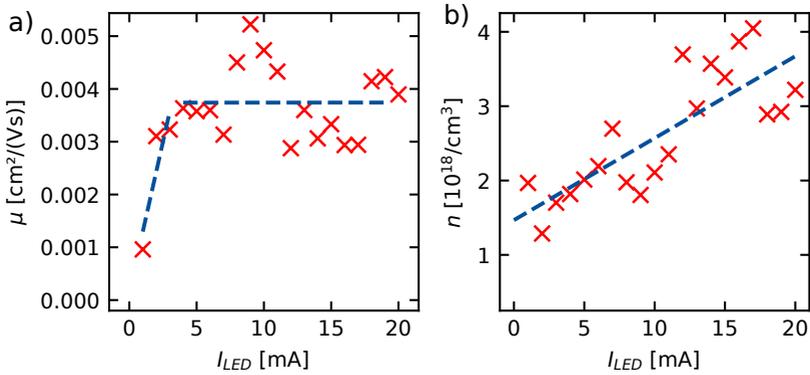
set für die Backgatespannungen  $-70$  V,  $0$  V und  $70$  V gezeigt. Man sieht zunächst einen linearen Anstieg und dann ein Abflachen der Kurven. Nach Formel 3.33 steigt die Ladungsträgerdichte  $n$  linear mit der Beleuchtungsstärke und somit auch der Strom (bei gleichbleibender Mobilität). Da  $n$  nicht direkt ermittelt werden kann, wird mit Hilfe der Transkonduktanz  $g_m$  die Mobilität

$$\mu = \frac{L}{W\alpha_n e} \frac{1}{U_{SD}} g_m; \quad g_m = \frac{\partial I_{SD}}{\partial U_{BG}} \quad (7.6)$$

nach Formel 3.32 mit  $G = I_{SD}/U_{SD}$  aus den Backgatemessungen berechnet. Aus  $\sigma = n e \mu$  lässt sich mit Hilfe des Stromes und der Mobilität die Ladungsträgerdichte

$$n = \frac{\sigma}{e \mu} = \frac{I_{SD}}{U_{SD}} \frac{L}{WH} \frac{1}{e \mu} \quad (7.7)$$

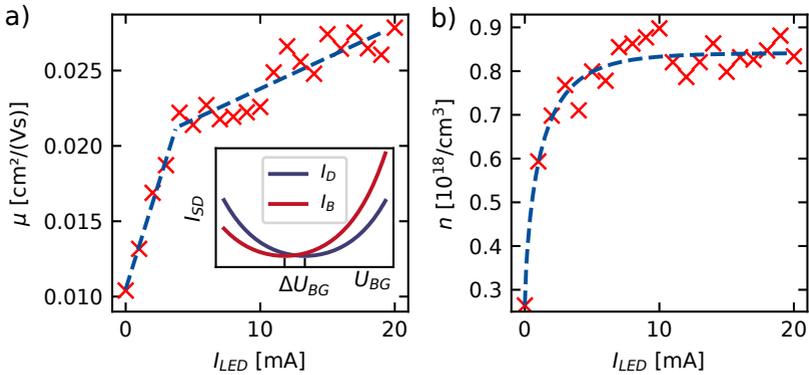
ermitteln. Die Mobilitätsanalyse wurde für Backgatespannungen zwischen  $-5$  V und  $5$  V und im Bereich zwischen  $60$  V und  $70$  V durchgeführt. In den [Abbildungen 7.17](#) und [7.18](#) sind die jeweiligen berechneten Mobilitäten und Ladungsträgerdichten gezeigt. Die Mobilität bei  $U_{BG} = 0$  V steigt zu Beginn an und sättigt bei  $\mu = 0.0037 \cdot \text{cm}^2/(\text{Vs})$ . Die berechnete Ladungsträgerdichte steigt dafür linear von etwa  $1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  auf  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  über den gesamten Bereich der Beleuchtungsstärke an (siehe [Abb. 7.17 b](#))). Die resultierende Mobilität im Bereich zwischen  $60$  V und  $70$  V in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke zeigt [Abbildung 7.18 a](#)). Hier sieht man einen linearen Anstieg bis etwa  $4$  mA des LED-Stroms, gefolgt von einer geringeren Steigerung der Mobilität. Im ersten Teil steigt ebenso die Ladungsträgerdichte an, die ab  $I_{LED} = 4$  mA bei etwa  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu sättigen scheint. Durch die feldinduzierte Stromerhöhung sind schon viele Ladungsträger angeregt, sodass wesentlich weniger Ladungsträger zur Anregung durch Photonen zur Verfügung stehen. So kann eine Sättigung früher eintreffen als bei dem vorherigen Backgate-



**Abbildung 7.17.:** Analyse der backgateabhängigen Messungen der Probe  $ZrS_3$ -P01 bei  $U_{BG} = 0$  V. Gestrichelte Linien dienen als optische Führung. a) Extrahierte Mobilität aus dem linearen Bereich zwischen  $-5$  V und  $5$  V. Zunächst ist ein starker linearer Anstieg und dann eine Sättigung zu vermerken. b) Berechnete Ladungsträgerdichte, die mit zunehmender Beleuchtungsstärke zunimmt.

spannungsbereich um  $0$  V.

Die steigende Mobilität kann mit der Neutralisierung von ionisierten Störstellen erklärt werden. Bei erhöhter Elektronendichte können sich die Elektronen z. B. an positiv geladene Störstellen anheften bzw. diese abschirmen und so die Störstelle neutralisieren. Dadurch kann sich die Streuzeit verlängern und somit die Mobilität erhöhen. Ein anderer Ansatz ist der Photogating-Effekt. Hierbei werden durch Beleuchtung Elektron-Loch-Paare erzeugt und z. B. die Löcher auf Akzeptorstörstellen gefangen. Dadurch wird effektiv die Fermi-Energie verschoben, was sich in den gateabhängigen Messungen durch eine Verschiebung der  $I$ - $U_{BG}$ -Kurve um  $\Delta U_{BG}$  äußert. Dies ist im Inset von [Abbildung 7.18](#) dargestellt. Durch diese Verschiebung kommt es bei hohen Backgatespannungen zu einer Stromerhöhung und die Transkonduktanz  $g_m$ , kann im gleichen Backgatespannungsbereich größer sein. Die zwei Steigungen in der Mobilität können aus zwei unterschiedli-



**Abbildung 7.18:** Analyse der backgateabhängigen Messungen der Probe  $ZrS_3$ -P01 (50 nm). Gestrichelte Linien dienen als optische Führung. **a)** Extrahierte Mobilität aus dem linearen Bereich zwischen 60 V und 70 V. Zunächst ist ein starker linearer Anstieg und dann ein schwacher Anstieg zu vermerken. **Inset:** Photogating-Effekt. Die Dunkelstrom-Kennlinie  $I_D$  verschiebt sich um  $\Delta U_{BG}$  bei Beleuchtung zu  $I_B$ . **b)** Berechnete Ladungsträgerdichte, die zunächst ansteigt und dann bei etwa  $8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  sättigt.

chen Störstellen entstehen. Fraglich ist noch die Größenordnung der Ladungsträgerdichte. Im Backgatespannungsbereich von 70 V sollten theoretisch viel mehr Elektronen angeregt sein, die Berechnungen zeigen aber eine kleinere Ladungsträgerdichte als bei  $U_{BG} = 0 \text{ V}$ . Einerseits sollte dabei beachtet werden, dass es sich nur um analysierte Werte und nicht um reale Messwerte handelt. Aus dem qualitativen Verlauf kann aber über die auftretenden Mechanismen spekuliert werden. Andererseits könnten die freien Ladungsträger tatsächlich reduziert werden, wenn sich angeregte Ladungsträger an ionisierten Störstellen anheften.

## 7.4. Fazit $ZrS_3$

In diesem Kapitel wurden die Eigenschaften des Halbleitermaterials  $ZrS_3$  in Abhängigkeit von Beleuchtung untersucht. Dabei wurden Absorptionmessungen, zeitabhängige Strommessungen und Feldeffektmessungen durchgeführt.

Mithilfe von UV/VIS-Spektroskopie wurde eine indirekte Bandlücke mit einer Energie von 1.81 eV und ein direkter Bandübergang mit einer Energie von 2.33 eV gefunden. Zusätzlich wurde unterhalb der Absorptionskante eine Urbach-Energie von 83 meV festgestellt, die ein Maß für die Unordnung im System darstellt, die die Schwefelfehlstellen verursachen.

Bei der Photoleitfähigkeit konnte durch Widerstandsmessung die direkte Bandlücke verifiziert werden. Dabei sank der Widerstand drastisch wenn die stromdurchflossene Probe mit einer grünen LED mit einer Photonenenergie von 2.38 eV bestrahlt wurde. Es konnte weiterhin eine langanhaltende Photoleitfähigkeit beobachtet werden. Das Abklingverhalten kann auf mindestens drei verschiedene und das Anstiegsverhalten auf zwei Mechanismen zurückgeführt werden. Außerdem wurde eine exponentielle Höhenabhängigkeit für zwei Zeitkonstanten festgestellt, die darauf schließen lässt, dass Charge Traps zwischen dem Substrat und der Probe dafür verantwortlich sind.

Feldeffektmessungen zeigen ein typisches Verhalten eines n-dotierten Halbleiters. Bei 0 V Backgatespannung stellt sich eine konstante Mobilität ein und eine steigende Ladungsträgerdichte ist mit zunehmender Beleuchtung zu beobachten. Bei hohen Backgatespannungen wird ein Photogating-Effekt beobachtet, der eine steigende Mobilität und eine konstante Ladungsträgerdichte verursacht.

# 8

## HfTe<sub>5</sub> - Messungen & Auswertung

In diesem Kapitel werden die Transporteigenschaften von HfTe<sub>5</sub> gezeigt. Es werden mehrere nadelförmige Proben entlang der kristallographischen a-Achse auf ihre Temperaturabhängigkeiten, sowie die Auswirkung elektrischer und magnetischer Felder senkrecht zur Probenebene auf die elektrischen Eigenschaften untersucht.

Da es sich auch hier um Halbleiter handelt, geht die Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen für dünne Proben schnell gegen Null. Deshalb wird hier bei den meisten Proben lediglich der Temperaturbereich zwischen 200 K und 300 K betrachtet und aus diesen Messungen die Energie der Bandlücke bestimmt. Bei der hier hergestellten dicksten Probe ist die Leitfähigkeit auch noch bei tieferen Temperaturen gut messbar und es sind elektronische Besonderheiten zu beobachten. Von einer Widerstandsanomalie, wie sie in der Literatur beschrieben wird (vgl. Kapitel 2.2.3), sind geringe Anzeichen zu erkennen. Zusätzlich wird in den Feldeffektmessungen ein Leitfähigkeitspeak in der Backgateabhängigkeit gesehen, mit dem in der Temperaturabhängigkeit die Lifshitz-Verschiebung beobachtet werden kann.

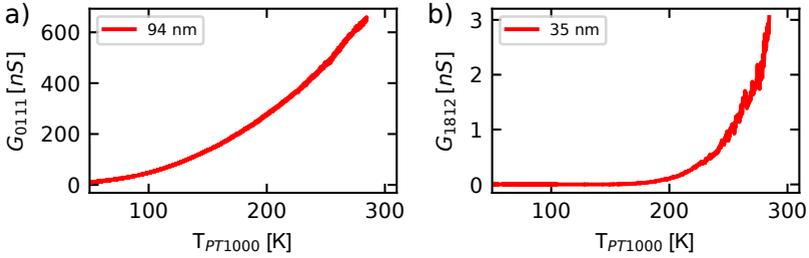
Das Material HfTe<sub>5</sub> zeigt in AFM-Messungen innerhalb eines Zeitraums weniger Tage kaum eine Änderung und scheint in normaler Atmosphäre relativ stabil zu sein. Die Exfoliation fand zur Sicherheit dennoch in der N<sub>2</sub>-Glovebox statt und die Proben wurden schon dort für die SEM-Lithografie belackt. Deshalb wurden sie erst nach dem Kontaktieren zur Höhenbestimmung mittels AFM der normalen Umgebungsluft

ausgesetzt. Nach diesem Schritt wurden sie zügig gebondet und in den Probenstab eingebaut, um die Degradationszeit möglichst gering zu halten.

Die  $\text{HfTe}_5$ -Proben wurden für die elektrischen Messungen in einen  $^4\text{He}$ -Kryostaten eingebaut, in dessen VTI die Temperatur variiert werden konnte. Vor dem Einbau der Proben wurden noch die Kontakte getestet, um direkt nach dem Einbauen die Messungen zu starten. Der Kryostat war beim Einbau auf eine VTI-Temperatur von 300 K aufgeheizt. Die Temperatur während der Messungen wurde von einem Temperaturwiderstand PT1000 ausgelesen. An die Proben wurde eine konstante Spannung angelegt und der Strom gemessen, während die Temperatur variiert wurde. Im ersten Abschnitt werden Proben unterschiedlicher Dicke miteinander verglichen, indem aus den temperaturabhängigen Messungen die Bandlücke bestimmt wird. An der dicksten Probe konnten mittels 4-Punkt-Messungen eine Widerstandsanomalie und eine feldinduzierte Anomalie sowie die Lifshitz-Transition festgestellt werden, die in den weiteren Abschnitten erläutert werden.

### 8.1. Dickenabhängigkeit der Bandlücke

In diesem Abschnitt wird die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet und daraus die Energie der Bandlücke  $E_G$  ermittelt. Alle Proben zeigen zunächst ein für Halbleiter typisches abklingendes Verhalten des Stromes bei sinkender Temperatur. In [Abbildung 8.1](#) ist die resultierende Leitfähigkeit aus 2-Punkt-Messungen exemplarisch für zwei Proben der Dicke 94 nm und 35 nm gezeigt. Die dicke Probe zeigt ein langsames Abklingen, wohingegen die dünne Probe schon bei etwa 200 K fast keine Leitfähigkeit mehr aufweist. Zu beachten sind in [Abbildung 8.1](#) auch die unterschiedlichen Größenordnungen der Leitfähigkeiten, wobei der Geometriefaktor der beiden Proben sehr ähnlich ist. Da es sich um 2-Punkt-Messungen handelt sind noch Kontaktwiderstände



**Abbildung 8.1:** Temperaturabhängigkeit der Probe  $\text{HfTe}_5$ -P08-F02 mit 2 unterschiedlich dicken Flakes F02a (94 nm) und F02b (35 nm). a) Die 94 nm Probe zeigt ein langsames Abklingen der Leitfähigkeit bei sinkender Temperatur mit  $U_{SD} = 200 \text{ mV}$ . b) Die 35 nm Probe fällt im Vergleich sehr schnell und weist unter 200 K nahezu keine Leitfähigkeit mehr auf. Die angelegte Spannung war hier  $U_{SD} = 500 \text{ mV}$ .

vorhanden. Die beiden Proben befinden sich auf dem gleichen Wafer und wurden der gleichen Herstellungsprozedur unterzogen und sind somit besonders gut miteinander vergleichbar.

### Analyse der Temperaturabhängigkeiten

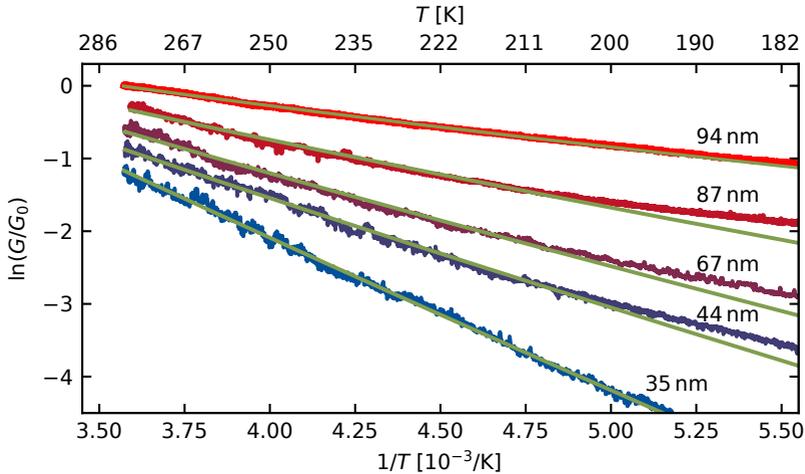
Bei Halbleitern wird die Temperaturabhängigkeit hauptsächlich durch die Ladungsträgerdichte dominiert, die, wie in Formel 3.22 hergeleitet, ein exponentielles Verhalten zeigt. Für kleine Bandlücken gilt:

$$n_i = n_0 \cdot T^{3/2} \cdot e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (8.1)$$

Wenn die Mobilität als konstant angenommen wird, folgt daraus  $G \sim n_i$ . In der Arrhenius-Darstellung nach Formel 3.26 erhält man eine Kurve der Form

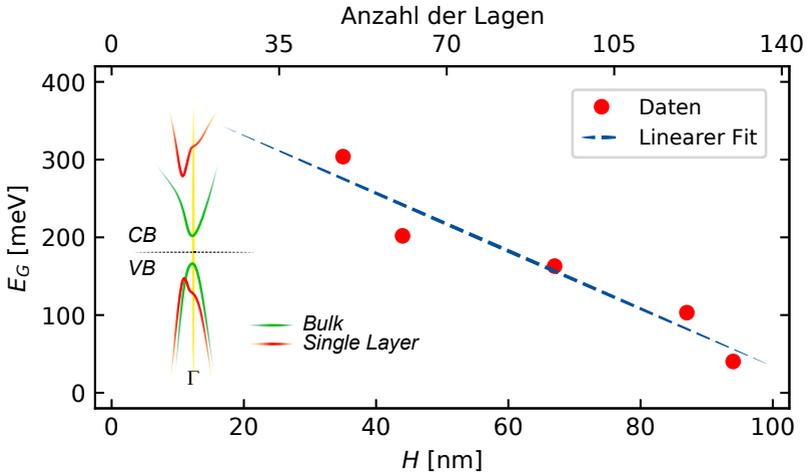
$$\ln(G) = \frac{-E_G}{2k_B} \cdot \frac{1}{T} + \frac{3}{2} \ln(T) + c, \quad (8.2)$$

die als Fitfunktion für den Leitwert dient. [Abbildung 8.2](#) zeigt eine sol-



**Abbildung 8.2.:** Normierte Temperaturabhängigkeit des Leitwertes in Arrhenius-Darstellung für verschiedene Proben.  $G_0$  ist der Startwert bei der höchsten Temperatur. Für bessere Übersichtlichkeit wurde noch ein Offset von jeweils 0.3 abgezogen. Die Fits (grüne Linien) wurden zwischen 280 K und 200 K angepasst und für kleinere Temperaturen extrapoliert.

che Darstellung für verschiedene Proben mit Dicken zwischen 35 nm und 94 nm mit zusätzlicher Temperaturskala auf der oberen horizontalen Achse. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Daten normiert und mit einem Offset versehen. Der Fit-Bereich wurde zwischen 280 K und 200 K festgelegt. Im Temperaturbereich unterhalb von 200 K stimmt die Annäherung nicht mehr gut mit den Messdaten überein. Dies lässt sich durch Springen mit variabler Reichweite (engl.: Variable Range Hopping) begründen, wie es z. B. auch in  $\text{MoS}_2$  beobachtet wurde [90, 153]. Die Energie der Bandlücke  $E_G$  konnte so für die verschiedenen Proben aus den Fit-Parametern nach Formel 8.2 ermittelt werden und ist in [Abbildung 8.3](#) gegen die jeweilige Probenhöhe aufgetragen. Die Bandlücke wird mit kleiner werdender Probendicke  $H$  immer größer und kann hier linear mit  $E_G(H) = -3.715 \frac{\text{meV}}{\text{nm}} \cdot H + 405.4 \text{ meV}$  angenähert



**Abbildung 8.3.:** Energien der Bandlücken in Abhängigkeit der Probendicke  $H$ . Für dünne Proben steigt die Bandlücke nahezu linear an. Eine Extrapolation würde eine Bandlücke von 403 meV für eine Einzellege ergeben. *Inset:* Bändermodell am  $\Gamma$ -Punkt. Die für das Bulkmaterial relativ kleine Bandlücke weitet sich bei dünner werdenden Schichten an diesem Symmetriepunkt sehr stark auf.

werden. Bei Extrapolation erhält man eine Bandlücke von 403 meV für eine Einzellege und dies liegt im Bereich der theoretisch vorhergesagten direkten Bandlücke von 400 meV von Weng et al. [33]. Der Grund für eine ansteigende Bandlücke bei dünnen Proben ist eine Aufspaltung des Valenzbandes und des Leitungsbandes am  $\Gamma$ -Punkt. Eine Veranschaulichung ist gemäß Referenz [33] im *Inset* von *Abbildung 8.3* nachgebildet (vgl. auch *Abb. 2.7*).

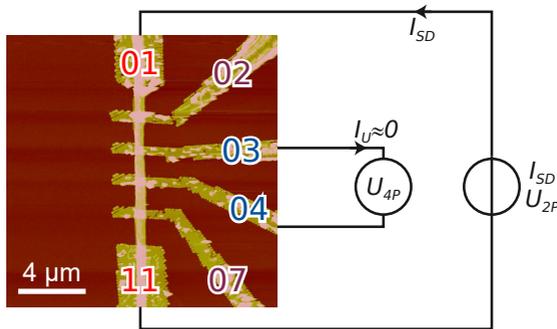
## Diskussion

Besonders auffällig ist die Vergrößerung der Bandlücke auf 800 % von dem Bulkmaterial mit etwa  $E_g = 50$  meV auf  $E_g = 400$  meV für eine Einzellege [33]. Eine Änderung des Absolutwertes in ähnlicher Größenordnung wurde bereits in Übergangsmetallchalkogeniden ent-

deckt. Bei  $\text{MoS}_2$  z. B. ändert sich die Bandlücke von  $E_g = 1.3 \text{ eV}$  zu  $E_g = 1.9 \text{ eV}$  [30]. Dies entspricht einer relativen Änderung von etwa 46 %. Der Grund dafür liegt in einer großen Veränderung der Bandstruktur in  $\text{MoS}_2$  am  $\Gamma$ -Punkt [11, 16, 17, 50, 61, 154, 155]. Für  $\text{HfTe}_5$  zeigen Weng et al. [33] und Qi et al. [103], dass im Wesentlichen die Te-Atome zur Bandstruktur an der Fermi-Kante beitragen. Die Te-Atome befinden sich an den Grenzen jeder einzelnen Schicht der  $\text{HfTe}_5$ -Struktur. Daher besteht eine große Kopplung zwischen den Schichten (engl.: interlayer coupling) und ein Schichtspringen (engl.: interlayer hopping) zwischen den Te- $p_z$ -Orbitalen, ähnlich dem Fall von  $\text{MoS}_2$ , an dem die S-Atome beteiligt sind [155]. In  $\text{HfTe}_5$  beobachten wir eine Änderung über eine Dicke von ungefähr 100 nm, was ungefähr 140 Schichten entspricht, während die drastische Änderung der Bandlücke in  $\text{MoS}_2$  im Bereich von nur wenigen Schichten liegt [30, 50]. In Bezug auf  $\text{MoS}_2$  kann der interlayer coupling Effekt der Te-Atome viel größer sein, da die Pentatelluridverbindung 5 Chalkogenatome enthält, im Gegensatz zu 2 Chalkogenatomen in  $\text{MoS}_2$ . Die größeren Te-5p-Orbitale könnten somit einen weitreichenderen Einfluss zu benachbarten  $\text{HfTe}_5$ -Schichten haben.

## 8.2. Widerstands-anomalie

In diesem Kapitel wird auf die in diesem Material typische Widerstands-anomalie eingegangen. Diese Anomalie zeigt in vielen Veröffentlichungen beim Durchfahren der Temperatur einen Widerstandsspeak [97, 99–105]. Hier ist diese Anomalie allerdings nur in der 94 nm dicken Probe  $\text{HfTe}_5$ -P08-F02a bei 4-Punkt-Messungen in abgeschwächter Form zu beobachten. Die kontaktierte Probe ist in [Abbildung 8.4](#) gezeigt. Sie besitzt zwei äußere Kontakte 01 und 11, sowie vier innere Kontakte, von denen nur 03 und 04 funktionieren. Für eine 4-Punkt-Messung wird an den Kontakten 03 und 04 die Spannung  $U_{4P}$  abgegriffen. Die Probe hat eine durchschnittliche Höhe  $H$  von 94 nm und eine durchschnittliche Breite  $W$  von 595 nm. Die Länge zwischen den Kontakten 01 und 11 beträgt  $9.2 \mu\text{m}$ . Der Abstand zwischen den inneren Kontakten 03 und 04 ist  $1.2 \mu\text{m}$ .



**Abbildung 8.4:** Messaufbau der 94 nm dicken Probe  $\text{HfTe}_5$ -P08-F02a. Die Strom-Spannungsquelle wurde an den äußeren Kontakten 01 und 11 angeschlossen. An den inneren Kontakten 03 und 04 wurde die 4-Punkt-Spannung abgegriffen. Kontakt 02 und 07 sind defekt.

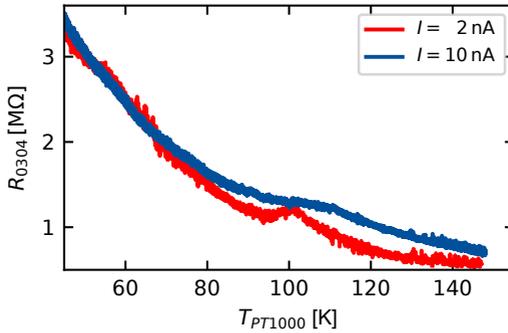
Beim Sweepon der Temperatur an der Probe wurde eine Widerstands-anomalie beobachtet, die zur Verifizierung mehrmals aufgenommen wurde. Dazu wurden auch sowohl verschiedene konstante Spannungen,

als auch konstante Ströme angelegt. Die im Folgenden gezeigten Messkurven zeigen jeweils die Messungen beim Aufwärmen der Probe, da hier der Temperatursweep besser kontrollierbar war.

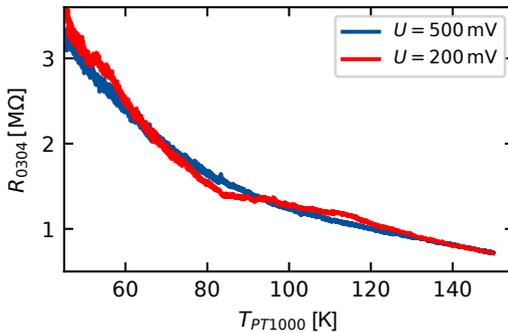
1. Konstanter Strom: [Abbildung 8.5](#) zeigt den Temperaturverlauf des Widerstands zwischen 50 K und 150 K bei konstant angelegten Sourceströmen von  $I_{\text{SD}} = 2 \text{ nA}$  und  $10 \text{ nA}$ . In der 4-Punkt-Messung mit Spannungsabgriff  $U_{4\text{P}}$  an den inneren Kontakten 03 und 04 ist bei  $I_{\text{SD}} = 10 \text{ nA}$  eine Erhebung bei  $T = 110 \text{ K}$  zu sehen. Ein deutlicher Peak zeichnet sich bei der Messung mit  $I_{\text{SD}} = 2 \text{ nA}$  bei  $T = 100 \text{ K}$  ab, wobei der Widerstand bei Temperaturen unter  $95 \text{ K}$  wieder ansteigt.

2. Konstante Spannung: [Abbildung 8.6](#) zeigt den Temperaturverlauf des Widerstands zwischen 50 K und 150 K bei konstanter Spannungsversorgung mit  $U_{\text{SD}} = 200 \text{ mV}$  und  $U_{\text{SD}} = 500 \text{ mV}$ . Die 4-Punkt-Messung zeigt bei kleiner konstanter Versorgungsspannung von  $200 \text{ mV}$  eine leichte Erhöhung des Widerstandes  $R_{0304}$ , ähnlich der  $10 \text{ nA}$ -Messung. Bei  $500 \text{ mV}$  ist dieser Effekt nicht sichtbar. Die Ströme sind hier in der Größenordnung mehrerer  $100 \text{ nA}$  deutlich größer im Vergleich zu den Konstantstrommessungen.

Eventuell hängt die Anomalie von der Stromdichte ab. Für eine genauere Analyse darüber wären jedoch weitere Experimente erforderlich. Im Vergleich zu der in der Literatur beschriebenen Widerstandsanomalie (vgl. [Abb. 2.5](#)) ist dieser Effekt hier nur schwach ausgeprägt. Der Widerstand steigt bei tieferen Temperaturen weiterhin an. Dieses Verhalten soll im nächsten Abschnitt genauer betrachtet werden.



**Abbildung 8.5.:** 4-Punkt-Messung der 94 nm dicken Probe  $\text{HfTe}_5\text{-P08-F2b}$  mit verschiedenen konstanten Strömen. Mit 2 nA ist ein Peak bei etwa 100 K zu sehen. Eine leichte Erhebung ist bei etwa 110 K mit einem Strom von 10 nA zu beobachten. Dies ist ein Anzeichen der aus der Literatur bekannten Anomalie, jedoch nicht so ausgeprägt wie dort beschrieben. Außerdem steigt hier der Widerstand bei tieferen Temperaturen weiter an.



**Abbildung 8.6.:** 4-Punkt-Messung der 94 nm dicken Probe  $\text{HfTe}_5\text{-P08-F2b}$  mit verschiedenen konstanten Spannungen. Mit 200 mV ist eine breite Erhebung bei etwa 100 K zu sehen. Bei konstanter Spannung von 500 mV ist ein normales Halbleiterverhalten zu erkennen.

## Diskussion

Eine Widerstands anomalie, wie sie in der Literatur für Bulkmaterialien beschrieben wurde (vgl. [Kapitel 2.2.3](#)), konnte bei keiner der hier hergestellten Proben beobachtet werden. Um die gezeigten elektrischen Eigenschaften von dünnem  $\text{HfTe}_5$  zu beschreiben und zu verstehen, kann dieses Material mit seinem Schwestermaterial  $\text{ZrTe}_5$  verglichen werden, das in chemischer Struktur und elektronischer Bandstruktur sehr ähnlich ist [[33](#)]. Qiu et al. [[94](#)], Niu et al. [[110](#)] und Lu et al. [[111](#)] kontaktierten dünne Schichten von  $\text{ZrTe}_5$  unterschiedlicher Dicke und fanden eine große Temperaturverschiebung für den anomalen Widerstandspeak, bis der Peak verschwand. Bei Proben zwischen 160 nm und 40 nm verschiebt sich die Peaktemperatur zu niedrigeren Werten und aus dem Hall-Widerstand konnten mehrere Bänder festgestellt werden, die zur Leitfähigkeit beitragen [[111](#)]. Unterhalb von 40 nm verschiebt sich die Peaktemperatur wieder zu höheren Werten, was auch von Niu et al. [[110](#)] für Proben unterhalb von 65 nm beobachtet wurde. In diesen dünnen Proben wurde nur noch Signaturen von einem Band beobachtet, welches zur Leitfähigkeit beiträgt. Auch in unserer dicksten  $\text{HfTe}_5$  Probe beobachten wir einen leicht erhöhten Widerstandspeak bei etwa 100 K, jedoch mit einem weiteren Halbleiterverhalten unterhalb dieser Temperatur. Shahi et al. [[109](#)] konnten in  $\text{ZrTe}_5$  und Lv et al. [[108](#)] in  $\text{HfTe}_5$  zeigen, dass die Anomalie mit zunehmender Qualität, also weniger Te-Fehlstellen im Kristall, nahezu verschwindet und das Material halbleitendes Verhalten zeigt, bis bei tiefen Temperaturen eine Sättigung eintritt. Außerdem haben Shahi et al. berechnet, dass bei zunehmender p- oder n-Dotierung die Anomalie abflacht und sich der Peak zu höheren Temperaturen verschiebt. Im undotierten Material würde die Anomalie sogar verschwinden und der Widerstand bei sinkender Temperatur stetig ansteigen [[109](#)].

Weng et al. [[33](#)] berechneten die Bandstruktur ohne Spin-Bahn-Kopplung (SOC, engl.: Spin-Orbit-Coupling) und sahen ein metallisches

Band in der Bandstruktur, die unter Berücksichtigung der SOC verschwand. Aufgrund der höheren Atommasse von Hf ist die SOC größer, was zu einer höheren Wahrscheinlichkeit für ein Halbleiterverhalten in der  $\text{HfTe}_5$ -Verbindung führt. Dies könnte ein Grund sein, warum wir einen solchen Widerstandspeak für die dünnen  $\text{HfTe}_5$  Proben nicht beobachten können.

Außerdem können kleine Volumenänderungen große Auswirkungen auf die Bandstruktur haben [33, 96], was bei verschiedenen hergestellten Proben zu unterschiedlichen Eigenschaften führen kann. Dadurch kann es in der Literatur zu einer großen Variation an unterschiedlichen Ergebnissen kommen.

In der Einführung in Kapitel 2.2.3 wurden schon einige Einflüsse auf das Material aufgeführt, die dessen elektrischen Eigenschaften verändern. Während sich das stöchiometrische Verhältnis, die Dotierung und die Höhe der Probe bei Temperaturänderung nicht ändern sollten, könnte es sein, dass es durch unterschiedliche Dehnungskoeffizienten des Substrats, der Kontakte und des Materials zu Verspannungen in der Probe kommt. Diese könnten in einer dünnen Probe größere Auswirkungen haben als in einem Bulk-Kristall und dort auch das Volumen der Einheitszelle mit koinzidierenden Bandstrukturänderungen variieren. Das Auftreten der Widerstandsanomalie ist immer noch Thema aktueller Forschung und der Ursprung steht weiterhin zur Debatte.

Eine gute Erklärung findet sich mit der experimentell beobachteten Lifshitz-Transition, bei der sich das Material bei fallender Temperatur von einem p-Typ Halbmetall zu einem Halbleiter und weiter zu einem n-Typ Halbmetall ändert [112–114]. Hier wird jedoch gezeigt, dass die Bandlücke mit abnehmender Schichtdicke zunimmt. Daher könnte in einem dünneren Material mit einer größeren Bandlücke dieser Übergang fehlen.

### 8.3. Feldinduzierte Anomalie

Nachdem die 94 nm dicke Probe HfTe<sub>5</sub>-P08-F02a ausgebaut und ein paar Tage später erneut in das Messsystem eingebaut wurde, wurde die Temperatur nicht kontinuierlich wie zuvor innerhalb von einer Messung geändert, sondern sukzessive verringert. Bei einer stabilen Temperatur wurden dann I-U-Kennlinien aufgenommen und Feldeffektmessungen durchgeführt. Aus den I-U-Kennlinien wurden durch lineare Fits innerhalb eines kleinen Spannungsbereich um den Nullpunkt die Leitwerte  $G$  mit der Formel

$$I_{SD}(U_{4P}) = G \cdot U_{4P} + I_{Offset} \quad (8.3)$$

mit dem Source-Drain-Strom  $I_{SD}$  und der zusätzlichen 4-Punkt Spannung  $U_{4P}$  bestimmt. Mit diesem Verfahren kann der Offsetstrom  $I_{Offset}$  der Messgeräte eliminiert werden, was zu einer genauen Leitwertsbestimmung führt. Mit Hilfe des Geometriefaktors  $\beta$  kann anschließend die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma = G \cdot \beta$  berechnet werden. Aus den Feldeffektmessungen mit angelegter Backgatespannung  $U_{BG}$  kann in einem linearen Bereich der  $G$ - $U_{BG}$ -Kennlinien die Ladungsträgermobilität ermittelt werden. Hierzu wird die in Kapitel 3.3.2 hergeleitete Formel 3.32

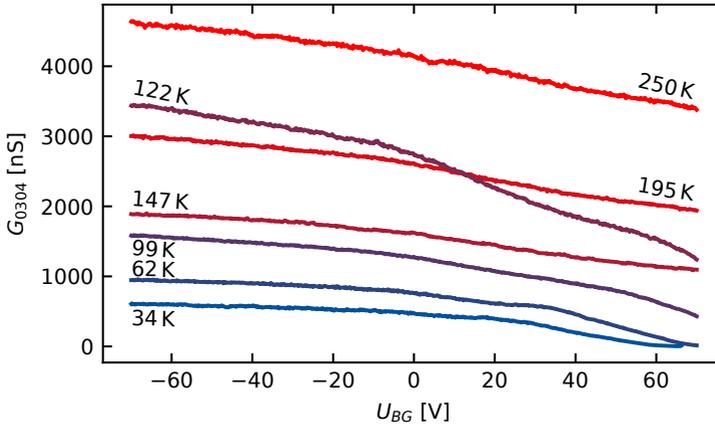
$$\mu = \frac{L}{W\alpha_n e} g_m \quad \text{mit} \quad g_m = \frac{\partial G}{\partial U_{BG}} \quad (8.4)$$

genutzt. Im Folgenden werden zunächst die Feldeffektmessungen zur Bestimmung der Mobilität und anschließend die Strom-Spannungsmessungen zur Bestimmung der Leitfähigkeit behandelt.

#### Feldeffektmessungen

Bei den Feldeffektmessungen wird die Backgatespannung  $U_{BG}$  von +70 V zu -70 V gesweept. Der resultierende Leitwert  $G_{0304}$ , berechnet aus

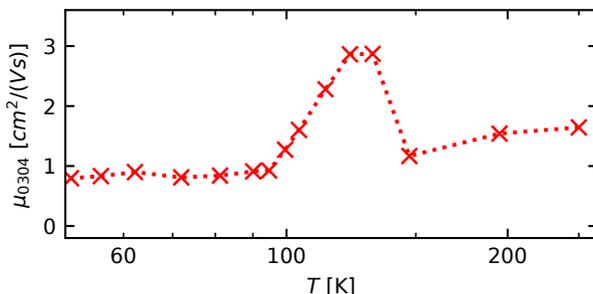
dem Sourcestrom  $I_{0111}$  und der 4-Punkt-Spannung  $U_{0304}$ , ist in Abhängigkeit der Backgatespannung für ausgewählte Temperaturen in [Abbildung 8.7](#) dargestellt. Die Leitwerte zeigen beim Sweepen der Backga-



**Abbildung 8.7.:** Feldeffekt der 4-Punkt-Messungen. Leitwerte bei ausgewählten Temperaturen von 250 K bis 34 K. Für alle Temperaturen ist eine p-Dotierung zu erkennen. Die Leitwerte werden bei sinkender Temperatur bis 147 K kleiner. Bei 122 K ist eine starke Erhöhung des Leitwertes zu beobachten. Dieser übersteigt den Leitwert der 147 K-Messung und sogar den der 195 K-Messung bei Backgatespannungen  $U_{BG} < 12$  V.

tespannung steigende Leitwerte bei sinkender Spannung an, was ein p-dotiertes Halbleiterverhalten darstellt. Bei negativen  $U_{BG}$  ist eine leichte Sättigung der Leitwerte zu erkennen. Für den Temperaturbereich zwischen 250 K und 147 K nimmt außerdem die Leitfähigkeit ab. Doch mit weiter sinkender Temperatur ist der Leitwert bei der beispielhaft gezeigten 122 K-Messung über den gesamten Backgatespannungsbereich größer als bei 147 K und übersteigt bei Backgatespannungen  $U_{BG} < 12$  V sogar die Leitwerte der 194 K-Messung. Einen ähnlichen Verlauf zeigen die Messungen im Temperaturbereich zwischen 131 K und 99 K (hier aus Übersichtlichkeitsgründen repräsentativ nur

die 122 K Messung gezeigt). Dies führt in der Ableitung  $\frac{\partial G}{\partial U_{\text{BG}}}$  im Bereich von -10 V bis 10 V zu einer deutlich höheren Transkonduktanz  $g_m$  bzw. Mobilität  $\mu_{0304}$ . Daraus folgt im Mobilität-Temperatur-Verlauf in [Abbildung 8.8](#) ein Peak im mittleren Temperaturbereich. Außerhalb des

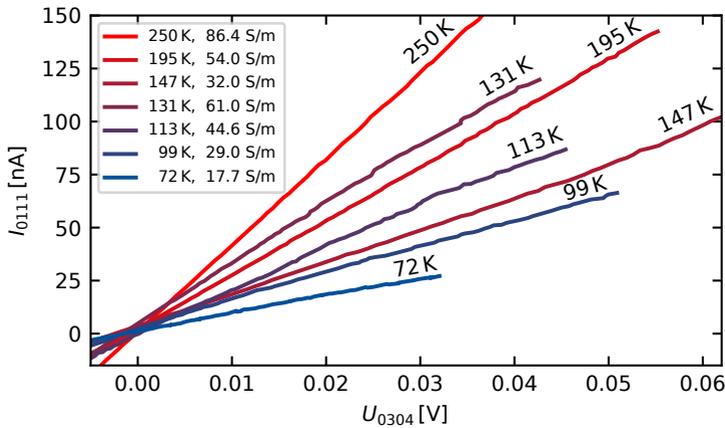


**Abbildung 8.8:** Temperaturabhängigkeit der Mobilität. Bestimmung der Mobilität aus den 4-Punkt-Feldeffektmessungen der  $G$ - $U_{\text{BG}}$ -Kennlinien aus [Abbildung 8.7](#) in einem Spannungsbereich von -10 V bis +10 V. Es ist ein deutlicher Peak bei etwa 120 K zu erkennen.

Peaks ist die Mobilität zwischen 50 K und 100 K sowie zwischen 150 K und 250 K nahezu konstant mit ca.  $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ .

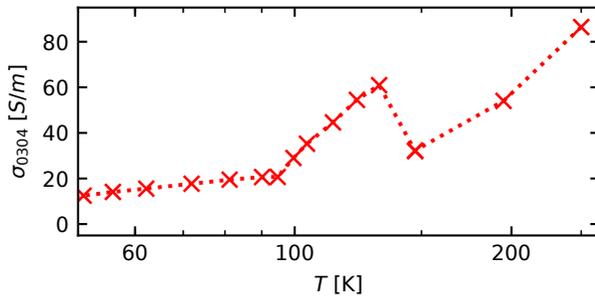
### Strom-Spannungs-Messungen

Bei diesen Messungen wurde an den Kontakten 01 und 11 eine Source-Spannung  $U_{0111}$  bei Temperaturen über 190 K in einem Bereich von  $\pm 500$  mV und bei niedrigeren Temperaturen bis  $\pm 1$  V gesweept. Zusätzlich wurde eine 4-Punkt-Spannung an den inneren Kontakten 03 und 04 abgegriffen um den Leitwert ohne Leitungs- und Kontaktwiderstand nach Formel [8.3](#) zu bestimmen. Eine Auswahl an I-U-Kennlinien ist in [Abbildung 8.9](#) zu sehen. Auch hier sieht man, dass der Strom im Temperaturbereich zwischen 250 K und 147 K kleiner wird. Bei weiter fallender Temperatur kann man einen steigenden Strom beobachten, wie es zum



**Abbildung 8.9.:** Ausgewählte I-U-Kennlinien der 4-Punkt-Messungen für verschiedene Temperaturen. Aus den Steigungen wird die Leitfähigkeit berechnet, die zusätzlich in der Legende angegeben ist. Man beachte den Anstieg der Leitfähigkeit bei 131 K, die anschließend wieder fällt.

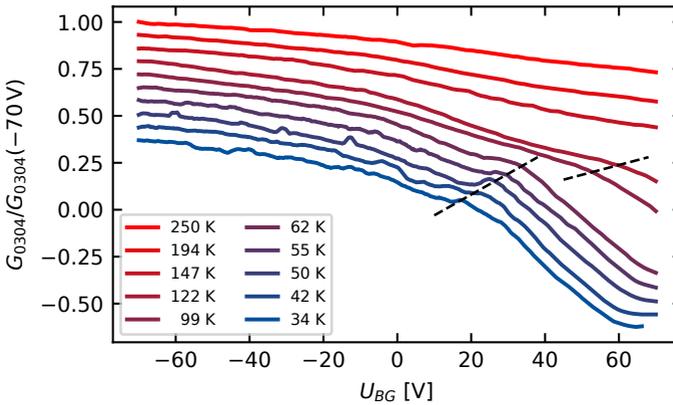
Beispiel die 131 K-Messung zeigt. Aus der Steigung werden die Leitfähigkeiten im linearen Bereich zwischen  $-25$  mV und  $+25$  mV bestimmt und sind für die gezeigten Messungen in der Legende vermerkt. In [Abbildung 8.10](#) ist die ermittelte Leitfähigkeit  $\sigma_{0304}$  über die Temperatur aufgetragen. Man sieht im Temperaturbereich zwischen 250 K und 147 K ein Sinken der Leitfähigkeit; ein typisches Halbleiterverhalten. Die Energie der Bandlücke kann zwischen 250 K und 147 K zu  $E_G = 11.5$  meV ermittelt werden. Bei tieferen Temperaturen im Bereich zwischen 147 K und 99 K bildet sich ein zur Mobilität korrespondierender Peak.



**Abbildung 8.10.:** Bestimmung der Leitfähigkeit aus den 4-Punkt-Messungen der I-U-Kennlinien. Die Leitfähigkeit zeigt über  $T = 147 \text{ K}$  halbleitertypisches Verhalten. Zwischen 95 K und 147 K ist eine erhöhte Leitfähigkeit zu beobachten und zeigt einen zur Mobilität korrespondieren Peak.

## 8.4. Lifshitz-Verschiebung

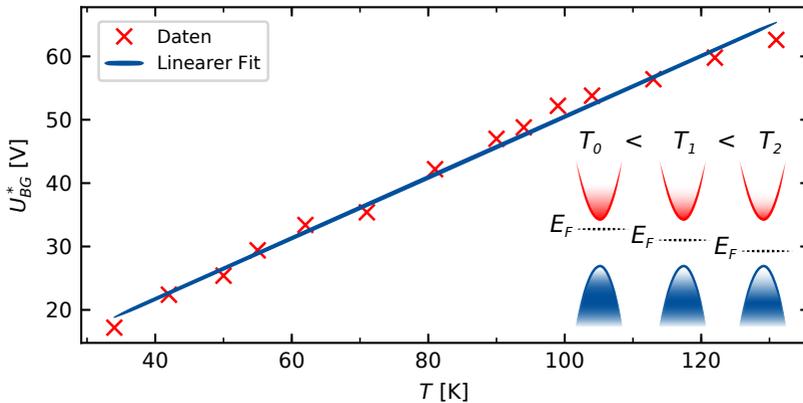
Aus den Feldeffektmessungen aus [Abbildung 8.7](#) lässt sich noch ein besonderes Merkmal erkennen. Für eine bessere Sichtbarkeit werden die Leitwerte normiert in [Abbildung 8.11](#) dargestellt. Oberhalb von  $U_{BG} = 20$  V ist ein Peak in den  $G-U_{BG}$ -Kennlinien zu beobachten. Die-



**Abbildung 8.11.:** Feldeffektmessungen aus [Abbildung 8.7](#) für ausgewählte Temperaturen von 250 K bis 34 K, mit einem normiertem Leitwert  $G/G(-70\text{ V})$  für eine bessere Vergleichbarkeit und einem Offset um je 0,07 um Überschneidungen zu vermeiden. Man kann hier entlang der gestrichelten Linien Leitwertpeaks erkennen, die sich bei höheren Temperaturen zu höheren Backgatespannungen  $U_{BG}^*$  verschieben.

ser verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu höheren Backgatespannungen entlang der eingezeichneten gestrichelten Linien und scheint sich mit höherer Temperatur zu verbreitern. Durch Subtraktion des Hintergrundes wurde die Backgatespannung  $U_{BG}^*$  an der Position des Peaks ermittelt.  $U_{BG}^*$  ist in [Abbildung 8.12](#) als Funktion der Temperatur im Bereich von 34 K bis 131 K abgebildet und zeigt eine lineare Abhängigkeit. Dieser Effekt lässt sich erklären, wenn man die Lifshitz-Verschiebung

berücksichtigt (vgl. Abb. 2.6). Diese verschiebt die Fermi-Energie  $E_F$  bei steigender Temperatur zu niedrigeren Energien und wird durch die Verschiebung der Fermi-Energie zu höheren Energien durch eine erhöhte Backgatespannung kompensiert.



**Abbildung 8.12.:** Temperaturabhängige Position der Backgatespannung des Leitwertpeaks  $U_{BG}^*$ . Die Position ändert sich linear mit der Temperatur, da sich die Fermi-Energie durch die Lifshitz-Verschiebung ändert und durch die Verschiebung mit der Backgatespannung kompensiert wird. *Inset:* Illustration der Lifshitz-Verschiebung. Die Fermi-Energie wird bei niedrigeren Temperaturen effektiv zum Leitungsband geschoben (vgl. Abb. 2.6).

## Diskussion

Die Lifshitz-Verschiebung wurde mittlerweile in  $\text{ZrTe}_5$  und  $\text{HfTe}_5$  experimentell festgestellt und ist eine gute Erklärung für die Verschiebung des Leitwertpeaks in den Feldeffektmessungen. Der Ursprung dieses Peaks in den Feldeffektmessungen ist bisher unbekannt und ist bislang unerklärt. Eine mögliche Ursache könnte mit dem Zusammenspiel der Bandstruktur und der Zustandsdichte einhergehen. Betrachtet man die Bandstruktur, sieht man, dass am  $\Gamma$ -Punkt keine einfache paraboli-

sche Dispersion vorliegt. Bei zunehmender Energie ändert sich schnell die Krümmung der Dispersion, was Auswirkungen auf die effektive Masse hat. In der Zustandsdichte erkennt man ein starkes Ansteigen der DOS für Elektronen, während die Löcher-DOS nur langsam steigt. Wird die Fermi-Energie nun von positiver zu negativer Energie durch das Backgate geändert, ist es möglich, dass die Elektronendichte schneller sinkt als die Löcherdichte zunimmt und es so zu einem Minimum in der Leitfähigkeit kommt. Shahi et al. haben die Transportfunktion  $\sigma/\tau$ , mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  und der Streuzzeit  $\tau$ , aus der Bandstruktur und DOS berechnet und sehen flache Oszillationen der Transportfunktion bei Variation der Ladungsträgerdichte [109]. Eine einfache Simulation, bei der die zweite Ableitung aus der Bandstruktur und die Summe der Zustände aus der DOS berücksichtigt sind, weist solch einen Peak auf und wird im Anhang in [Abbildung A.5](#) näher erläutert.

## 8.5. Fazit $\text{HfTe}_5$

In diesem Kapitel wurde das Material  $\text{HfTe}_5$  auf seine elektrischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden einige Proben unterschiedlicher Dicke hergestellt und in Abhängigkeit von Temperatur, Magnetfeld, Stromdichte und Backgatespannung vermessen.

Über die Temperaturabhängigkeit konnte beobachtet werden, dass mit zunehmender Höhe der Proben die Bandlücke kleiner wird. Dies beruht auf einer Wechselwirkung der  $\text{HfTe}_5$ -Schichten, die die Bandstruktur am  $\Gamma$ -Punkt stark verändert.

Eine Anomalie im temperaturabhängigen Widerstand konnte in Form eines Peaks bei ca.  $T = 100 \text{ K}$  beobachtet werden. Dieser flacht mit zunehmender Stromdichte ab und verschwindet schließlich. Weiterhin konnte aus Feldeffektmessungen eine erhöhte Mobilität zwischen 100 K und 150 K gefunden werden, die eine erhöhte Leitfähigkeit zur Folge hat.

Schließlich konnte durch einen Peak in den Feldeffektmessungen, dessen Position sich in der Backgateabhängigkeit mit der Temperatur verschiebt, die Lifshitz-Transition beobachtet werden.

# 9

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Degradations-, optische Absorptions- und Transportmessungen an dünnen Schichten ausgewählter Übergangsmetallchalkogeniden untersucht. Dafür wurden die Materialien  $\text{HfSe}_2$ ,  $\text{ZrS}_3$  und  $\text{HfTe}_5$  präpariert und untersucht. Sie besitzen eine Schichtstruktur und wurden mittels mechanischer Exfoliation zu 2-dimensionalen Lagen ausgedünnt und auf Silizium/Siliziumdioxid-Wafern abgelegt, kontaktiert und dann im elektrischen Transport vermessen.

Zunächst konnte bei  $\text{HfSe}_2$  unter Normalbedingungen eine Degradation in Form von Punktbildung auf der Oberfläche mittels optischer Mikroskopie festgestellt werden. Eine Kontrastanalyse ergab eine deutliche Reduzierung der relativen Rotverschiebung, die durch eine Änderung der optischen Konstanten auf eine Oxidation vom Halbleiter zum Isolator und so eine Reduzierung des Ursprungsmaterials hinweist. Mittels EDX-Messungen wurde festgestellt, dass sich Sauerstoff ins Material einlagert und die Degradation auf eine Oxidation zurückzuführen ist. Mit AFM-Messungen konnte ein Höhenzuwachs des Materials beobachtet werden, der zeitlich mit einer Wurzelfunktion beschrieben werden kann und auf einen Diffusionsprozess des Sauerstoffs durch das Oxid schließen lässt. Eine analoge Zeitabhängigkeit konnte auch bei Widerstandsmessungen gezeigt werden. Zusätzlich konnte mit Feldeffektmessungen eine p-Dotierung aufgrund der Sauerstoffeinlagerung festgestellt werden. Aufgrund der schnellen Veränderung dieses Übergangs-

metalldichalkogenids lässt sich dieses Material weniger gut handhaben, sodass spezielle Präparationsmethoden entwickelt wurden. Damit ist es hier gelungen einige Messungen zu realisieren und die Veränderung *in situ* auf mehrere Arten zu messen. Dieses Material dient als Beispiel für die Sensibilität von dünnen 2D Kristallen. Dies kann sich beispielsweise bei sensiblen Detektoren zu Nutze gemacht werden, beispielsweise ein ultrasensibler Feuchtigkeitssensor in besonders anfälligen Umgebungen in technischen oder vakuumierten Geräten. Für weiterführende Untersuchungen kommen Handhabung unter Schutzgas sowie eine Einkapselung mit beispielsweise hexagonalen Bornitrid in Frage.

In dem Zirkoniumverbund  $\text{ZrS}_3$  wurden physikalische Eigenschaften durch optoelektronische Untersuchungen ermittelt. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie wurden aus Absorptionsmessungen am Bulkmaterial eine indirekte Bandlücke mit  $E_G = 1.81 \text{ eV}$  ermittelt und damit konnte die theoretisch berechnete Bandlücke bestätigt werden [14]. Die hier gemessene direkte Bandlücke konnte einer Energie mit  $E_G = 2.33 \text{ eV}$  zugeordnet werden. Bei Widerstandsmessungen dünner Schichten konnte mit LEDs verschiedener Wellenlänge eine Widerstandsreduzierung bei der grünen LED beobachtet werden. Deren Energie konnte mit  $2.38 \text{ eV}$  dem direkten Bandübergang zugeordnet werden. Bei zeitabhängigen Messungen unter Beleuchtung konnte aus dynamischen Strommessungen ein dauerhafter Photoeffekt festgestellt werden. Dieser konnte auf mindestens 3 Mechanismen mit verschiedenen charakteristischen Zeitkonstanten von 2 Minuten bis hin zu über 3 Stunden zurückgeführt werden. Eine exponentielle Höhenabhängigkeit zweier Zeitkonstanten lässt auf Störmechanismen am Interface zwischen Substrat und  $\text{ZrS}_3$  schließen. Außerdem wurde mit der Urbach-Energie  $E_U = 86 \text{ meV}$  ein Maß für die Unordnung des Systems bestimmt. Aus Feldeffektmessungen lässt sich eine konstante Mobilität und eine steigende Ladungsträgerdichte mit zunehmender Beleuchtungsstärke beobachten. Bei großen Feldern ( $U_{BG} = 70 \text{ V}$ ) in Abhängigkeit der Be-

---

leuchtungsstärke lässt sich ein Photogating-Effekt aus zwei verschiedenen Störstellen in der Bandlücke beobachten. Dieses Material hat Potential für optoelektronische Anwendungen wie die Photosensorik und kann in Zukunft in der integrierten Optik in Verbindung mit integrierten Schaltungen eine Rolle spielen.

Bei dem Übergangsmetallpentachalkogenid  $\text{HfTe}_5$  konnte aus den backgateabhängigen Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen die Lifshitz-Verschiebung durch eine Kompensation der Fermi-Energie durch die Backgatespannung nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde bei den Feldeffektmessungen eine deutliche Erhöhung der Mobilität zwischen 100 K und 150 K festgestellt. Diese Erhöhung korrespondiert mit einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit, die aus Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelt wurde. In Abhängigkeit der Dicke des Materials konnte eine drastische Änderung der Energie der Bandlücke erstmals gezeigt werden. Über temperaturabhängige Leitwertmessungen wurden für Proben von 94 nm bis 35 nm Dicke Energien von 40 meV bis 304 meV ermittelt. Dies ist von großer Bedeutung für praktische Anwendungen wie der Realisierung des Quanten-Spin-Hall-Isolators bei Raumtemperatur und auch Bandlücken-Konstruktion (*Bandgap-Engineering*) zur gezielten Einstellung einer bestimmten Bandlücke zur Bauelementgestaltung. So ist es z. B. denkbar, einen dickeren Kristall großflächig mit beispielsweise einem CVD Verfahren auf einem Wafer herzustellen und dann gezielt Flächen mit Lithografieverfahren zu verdünnen und so lokal die Bandstruktur des Systems zu verändern. Dieses Vorgehen erzeugt einen neuen Gestaltungsspielraum für Designmöglichkeiten in opto-elektronischen Anwendungen.

Anhand der drei Systeme konnten grundlegende Probleme und auch Möglichkeiten der 2D-Kristalle untersucht und herausgearbeitet werden. Mögliche Anwendungsideen gibt es viele, wie z. B. Sensoren, Transistoren, Quantenbauelemente oder Modelumgebung für physikalische Grundlagenforschung der neuen gestapelten Kristallsysteme, zu deren

Machbarkeit und Herstellung sicherlich noch viele Jahre gearbeitet werden wird. Es ist klar, dass das Verständnis für definierte niederdimensionale Bauelemente sich noch weiter entwickeln wird und muss. Dieses relativ junge Feld ist gerade dabei den Kinderschuhen zu entwachsen, dennoch kann man die nahe und ferne Zukunft für 2D-Physik und deren Anwendung positiv bewerten.



## Ergänzende Messungen

In diesem Kapitel werden weitere Messungen und Messergebnisse gezeigt:

[Abb. A.1:](#) ZrS<sub>3</sub>-P01-F1 Zeitabhängige Höhe

[Abb. A.2:](#) ZrS<sub>3</sub>-P03-F2 Ausschaltverhalten

[Tab. A.1:](#) ZrS<sub>3</sub> Zeitkonstanten und Amplituden Abklingverhalten

[Tab. A.2:](#) ZrS<sub>3</sub> Zeitkonstanten und Amplituden Anstiegsverhalten

[Tab. A.3:](#) ZrS<sub>3</sub> Zeitkonstanten und Amplituden Anstiegsverhalten 2

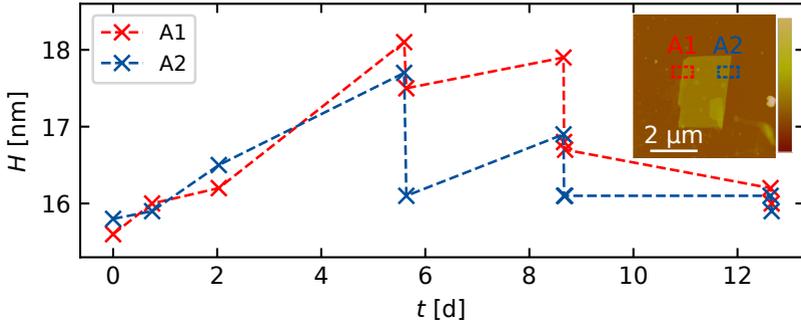
[Abb. A.3:](#) HfTe<sub>5</sub>-P08-F02a E<sub>G</sub>-Abhängigkeit von der Backgatespannung

[Abb. A.4:](#) HfTe<sub>5</sub>-P08-F02a Magnetfeldabhängigkeit

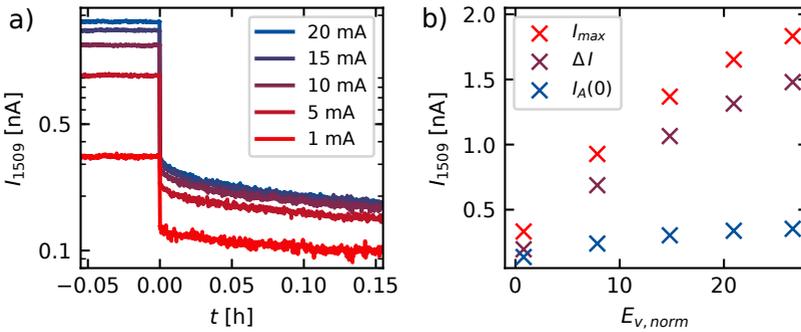
[Abb. A.5:](#) HfTe<sub>5</sub> Simulierte Leitfähigkeit in Abhängigkeit von E<sub>F</sub>

[Abb. A.6:](#) HfTe<sub>5</sub> Datenextraktion mit *ScanIt*

### A.1. Ergänzende Messungen ZrS<sub>3</sub>



**Abbildung A.1:** Zeitabhängige Höhen der Probe ZrS<sub>3</sub>-P01-F1, bestimmt durch AFM-Messungen und Höhenauswertung an 2 verschiedenen Bereichen A1 und A2. *Inset:* Testprobe mit eingezeichneten Messbereichen A1 und A2.



**Abbildung A.2:** Ausschaltverhalten der 37 nm hohen Probe ZrS<sub>3</sub>-P03-F2 bei Beleuchtung mit einer blauen LED. *a)* Ausschaltverhalten Maximaler Strom nach längerer Beleuchtung. Beim Ausschalten der LED bei  $t = 0$  fällt der Strom um  $\Delta I$  ab. Danach sinkt er langsamer. *b)* Vergleich der Ströme vor Ausschalten der LED  $I_{\max}$ , nach Ausschalten der LED  $I_A(0)$  und der resultierende Differenzstrom  $\Delta I = I_{\max} - I_A(0)$ .

**Table A.1:** Zeitkonstanten  $\tau_A$  und Amplituden  $k$  des Abklingverhalten für die a) 19 nm Probe, b) 37 nm Probe und c) 50 nm Probe bei einer Anpassung mit einer Tri-Exponentialfunktion.

a) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$\tau_3$ [min]	$k_1$	$k_2$	$k_3$
20	950	53.2	2.69	0.185	0.319	0.496
15	551	37.9	2.24	0.210	0.304	0.486
10	442	41.8	2.57	0.199	0.323	0.478
5	344	31.1	1.89	0.213	0.358	0.429
1	187	22.9	1.56	0.341	0.342	0.317
b) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$\tau_3$ [min]	$k_1$	$k_2$	$k_3$
20	444	45.6	2.67	0.208	0.331	0.461
15	377	45.1	2.58	0.236	0.336	0.428
10	546	55.5	3.19	0.210	0.360	0.430
5	495	72.8	3.79	0.196	0.392	0.412
1	371	32.3	2.24	0.383	0.375	0.242
c) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$\tau_3$ [min]	$k_1$	$k_2$	$k_3$
20	362	20.6	1.99	0.143	0.477	0.379
20	306	32.6	3.95	0.152	0.446	0.402

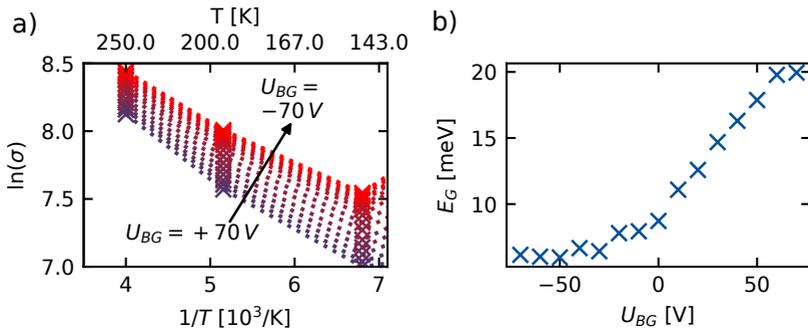
**Table A.2.:** Zeitkonstanten  $\tau_E$  und Amplituden  $k$  des Anstiegsverhalten für die a) 19 nm Probe, b) 37 nm Probe und c) 50 nm Probe bei einer Anpassung mit einer Tri-Exponentialfunktion.

a) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$\tau_3$ [min]	$k_1$	$k_2$	$k_3$
20	11.496	1.728	0.492	0.517	0.387	0.096
15	11.742	1.89	0.438	0.527	0.3	0.172
10	12.09	1.242	0.168	0.606	0.349	0.045
5	13.752	1.938	0.414	0.596	0.269	0.135
1	11.514	1.104	0.336	0.664	0.186	0.15
b) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$\tau_3$ [min]	$k_1$	$k_2$	$k_3$
20	28.584	4.728	0.528	0.302	0.361	0.337
15	39.726	6.138	0.552	0.185	0.384	0.43
10	35.742	6.684	0.606	0.173	0.384	0.443
5	23.172	4.116	0.45	0.312	0.345	0.343
1	41.352	6.696	0.642	0.273	0.337	0.39
c) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$\tau_3$ [min]	$k_1$	$k_2$	$k_3$
20	6.918	0.576	0.108	0.707	0.224	0.069

**Table A.3.:** Zeitkonstanten  $\tau_E$  und Amplituden  $k$  des Anstiegsverhalten für die a) 19 nm Probe, b) 37 nm Probe und c) 50 nm Probe bei einer Anpassung mit einer Bi-Exponentialfunktion.

a) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$k_1$	$k_2$
20	11.232	1.348332	0.536	0.464
15	11.22456	1.08408	0.564	0.436
10	11.9904	1.06566	0.613	0.387
5	13.3362	1.168764	0.622	0.378
1	11.38456	0.663266	0.674	0.326
b) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$k_1$	$k_2$
20	23.3415	1.510999	0.4	0.6
15	25.362	1.41294	0.327	0.673
10	20.78763	1.270553	0.36	0.64
5	18.78996	1.19656	0.418	0.582
1	32.178	2.0925	0.384	0.616
c) LED [mA]	$\tau_1$ [min]	$\tau_2$ [min]	$k_1$	$k_2$
20	6.6294	0.404679	0.72	0.28

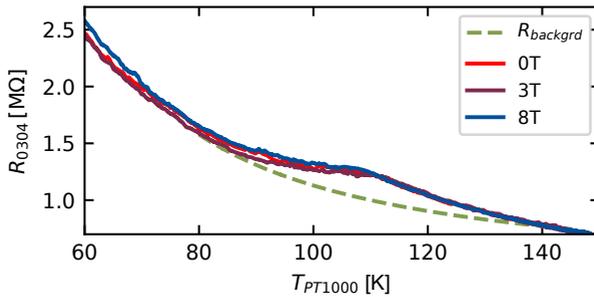
## A.2. Ergänzende Messungen HfTe<sub>5</sub>



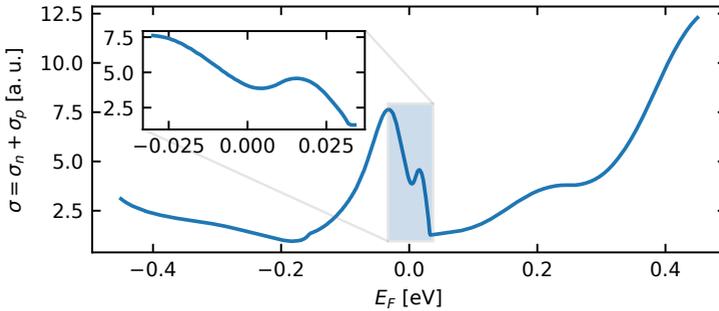
**Abbildung A.3.:** a) HfTe<sub>5</sub>-Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für verschiedene Backgatespannungen in Arrhenius-Darstellung. b) Die aus a) ermittelten Bandlückenenergien in Abhängigkeit der Backgatespannungen nach Formel 3.22.

## Magnetfeldabhängigkeit von $\text{HfTe}_5$

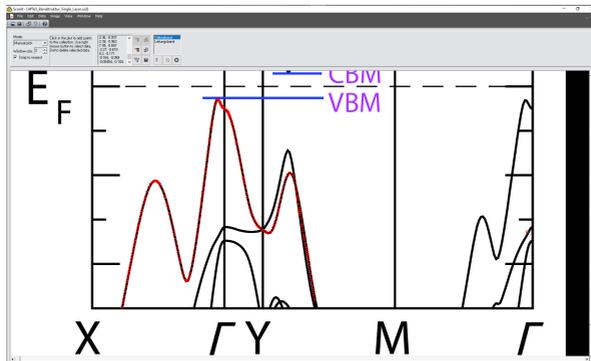
Abbildung A.4 zeigt die 4-Punkt-Messung bei konstantem Strom  $I_{\text{SD}} = 10 \text{ nA}$  mit zusätzlichen Magnetfeldern von 3 T und 8 T. Für eine bessere Sichtbarkeit der Anomalie wurde der Hintergrund  $R_{\text{backgrd}}$  mit eingezeichnet (grüne gestrichelte Linie). Dafür wurde ein Fit zwischen den Temperaturen 60 K und 90 K sowie zwischen 140 K und 150 K mit der Funktion  $R_{\text{backgrd}} = a \cdot e^{b/T} + c$  angepasst. Eine systematische Änderung mit steigendem Magnetfeld ist nicht zu erkennen. In der aus der Literatur bekannten Anomalie wächst der Widerstandsspeak mit zunehmendem Magnetfeld um ein Vielfaches an und verschiebt sich leicht zu höheren Temperaturen [101, 109, 118].



**Abbildung A.4.:** Magnetfeldabhängigkeit der Widerstands-anomalie der Probe P08 mit angenähertem Hintergrund  $R_{\text{backgrd}}$  als optische Hilfslinie. Eine systematische Änderung in Magnetfeldern von 3 T und 8 T ist nicht zu erkennen. Das Magnetfeld war senkrecht zur  $a$ - $c$ -Ebene angelegt.



**Abbildung A.5.:** Simulierte Leitfähigkeit in  $\text{HfTe}_5$  in Abhängigkeit der Fermi-Energie. Aus der Bandstruktur am  $\Gamma$ -Punkt wurde die Krümmung  $\frac{\partial^2 E_i}{\partial k^2}$  bestimmt, die proportional zur Mobilität  $\mu$  ist. Die proportionale Ladungsträgerdichte kann aus der Zustandsdichte ermittelt werden. Die Leitfähigkeit ist dann  $\sigma/\tau \sim \sum_i \frac{\partial^2 E_i}{\partial k^2} \cdot \text{DOS}(E_i)$ , wobei über ein bestimmtes Energiefenster  $\Delta E$  um die Fermi-Energie  $E_F$  herum summiert wurde. Dies wurde dann für verschiedene Fermi-Energien gemacht. Die Daten für die DOS und die Bandstruktur wurden aus der Veröffentlichung von Weng et al. für eine Einzelle ZrTe<sub>5</sub> entnommen. Für  $\text{HfTe}_5$  ist zwar auch die Bandstruktur veröffentlicht, es fehlt aber die DOS. Nur für die ZrTe<sub>5</sub>-Einzelle sind DOS und Bandstruktur veröffentlicht [33]. Die Grafiken wurden mit dem Daten-Digitalisierer ScanIt extrahiert.



**Abbildung A.6.:** Beispiel Extrahierte Daten für das Valenzband aus Referenz [33] mit dem Datendigitalisierungsprogramm ScanIt.

# B

## Weitere Probenbilder

In diesem Kapitel werden weitere Bilder von Proben gezeigt:

[Abb. B.1:](#) HfSe<sub>2</sub>-PT03-F1 Dunkelfeldmikroskopie zu Beginn

[Abb. B.2:](#) HfSe<sub>2</sub>-PT03-F1 Dunkelfeldmikroskopie nach 56 Tage

[Abb. B.3:](#) HfSe<sub>2</sub>-PEDX03-F1 für EDX zu Beginn

[Abb. B.4:](#) HfSe<sub>2</sub>-PEDX02-F1 für EDX nach 4 Tagen

[Abb. B.5:](#) HfSe<sub>2</sub>-P03-F1 im Acetonbad

[Abb. B.6:](#) HfSe<sub>2</sub>-P05-F1 im Acetonbad

[Abb. B.7:](#) ZrS<sub>3</sub>-P03-F1 Mikroskopie und Höhenprofil

[Abb. B.8:](#) ZrS<sub>3</sub>-P03-F2 Mikroskopie und Höhenprofil

[Abb. B.9:](#) HfTe<sub>5</sub>-P03-F03a Mikroskopie und AFM-Bild

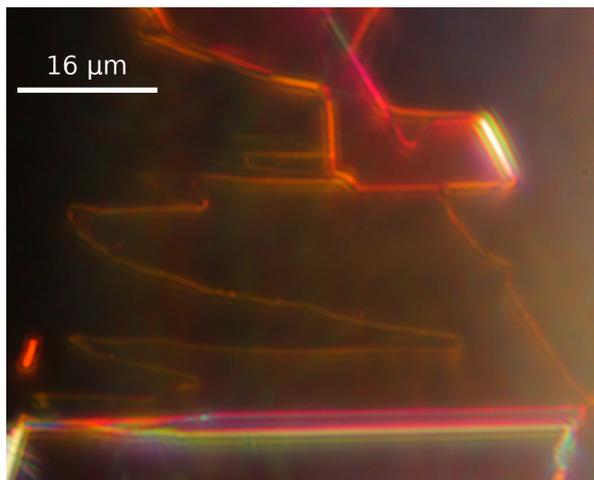
[Abb. B.10:](#) HfTe<sub>5</sub>-P08-F02a Mikroskopie und AFM-Bild

[Abb. B.11:](#) HfTe<sub>5</sub>-P08-F02b Mikroskopie und AFM-Bild

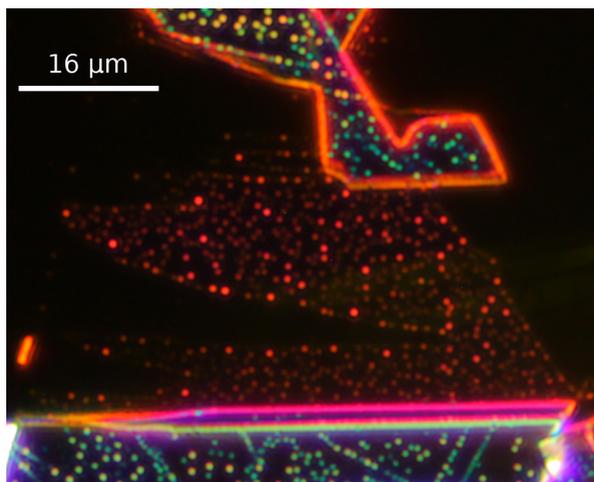
[Abb. B.12:](#) HfTe<sub>5</sub>-P09-F01b Mikroskopie und AFM-Bild

[Abb. B.13:](#) HfTe<sub>5</sub>-P10-F01b Mikroskopie und AFM-Bild

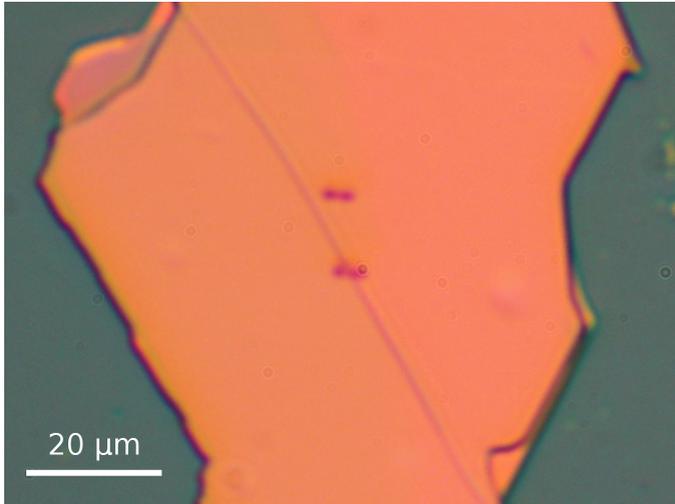
## B.1. HfSe<sub>2</sub> - Proben



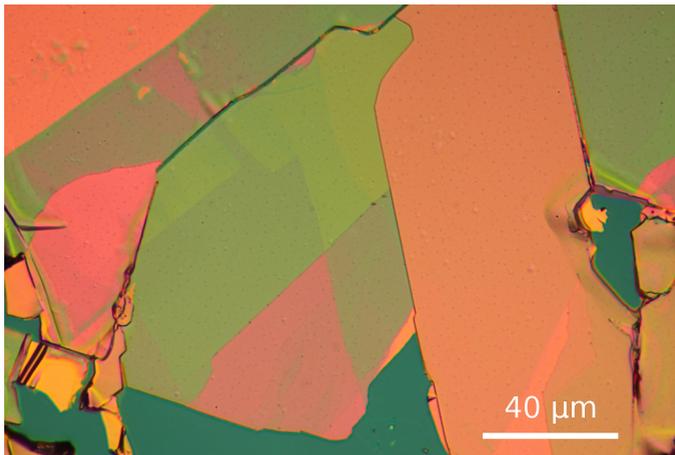
*Abbildung B.1.:* Probe HfSe<sub>2</sub>-PT03-F1 mit Dunkelfeldmikroskopie zu Beginn.



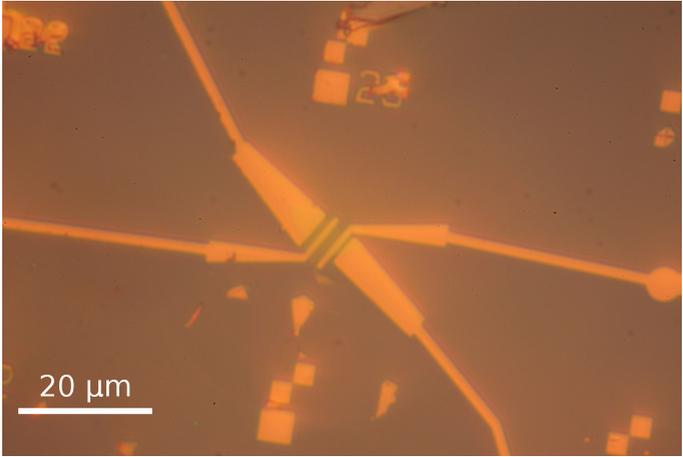
*Abbildung B.2.:* Probe HfSe<sub>2</sub>-PT03-F1 mit Dunkelfeldmikroskopie nach 56 Tagen.



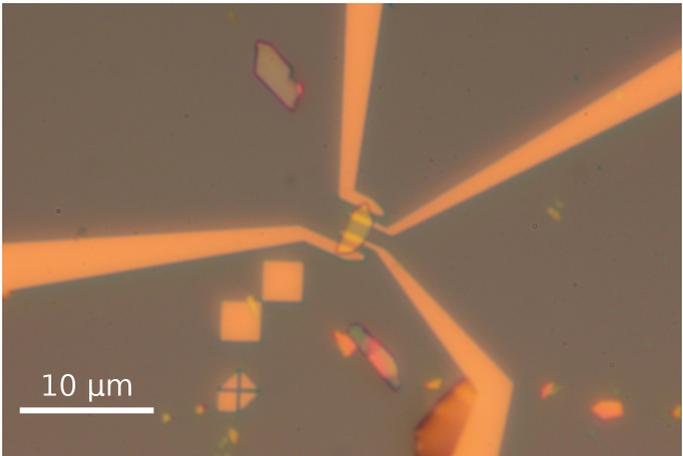
*Abbildung B.3.: Probe  $\text{HfSe}_2$ -PEDX03-F1 für EDX Messung zu Beginn (0 Tage).*



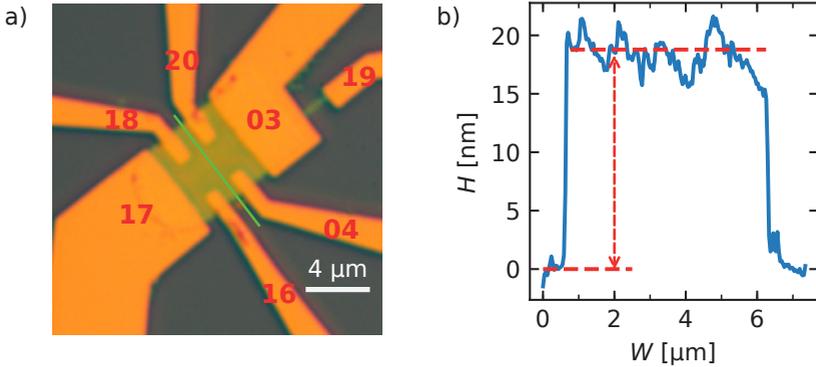
*Abbildung B.4.: Probe  $\text{HfSe}_2$ -PEDX02-F1 für EDX Messung 4 Tage.*



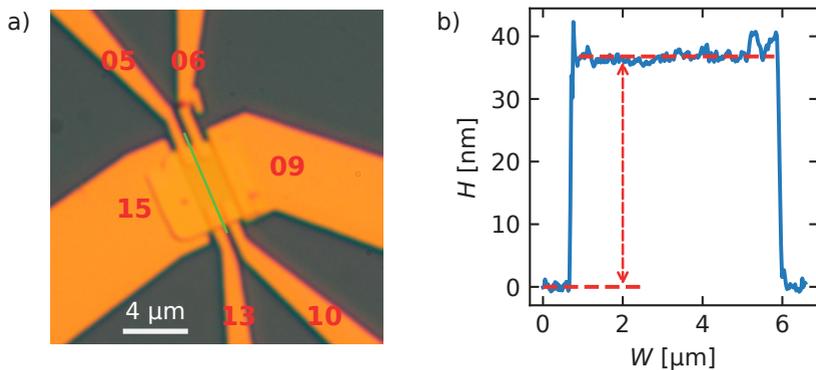
**Abbildung B.5.:** Kontaktierte Probe  $\text{HfSe}_2\text{-P03-F1}$  nach dem Lift-Off im Acetonbad als Schutz vor Oxidation. Nach den elektrischen Messungen ergaben AFM-Messungen eine Höhe von 4.9 nm des Flakes.



**Abbildung B.6.:** Kontaktierte Probe  $\text{HfSe}_2\text{-P05-F1}$  nach dem Lift-Off im Acetonbad als Schutz vor Oxidation. Nach den elektrischen Messungen ergaben AFM-Messungen eine Höhe von 90 nm des Flakes.

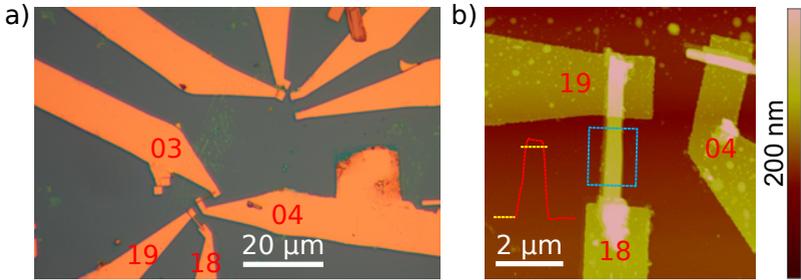
B.2. ZrS<sub>3</sub> - Proben

**Abbildung B.7.:** Kontaktierte Probe ZrS<sub>3</sub>-P03-F1. *a)* Optische Mikroskopaufnahme. *b)* Höhenprofil aus AFM-Messungen im grün markierten Bereich in *a)* aus einem Stufenprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 19 nm.

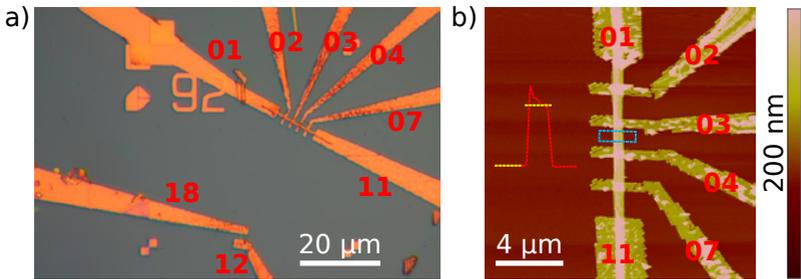


**Abbildung B.8.:** Kontaktierte Probe ZrS<sub>3</sub>-P03-F2. *a)* Optische Mikroskopaufnahme. *b)* Höhenprofil aus AFM-Messungen im grün markierten Bereich in *a)* aus einem einfachen Querschnittprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 37 nm.

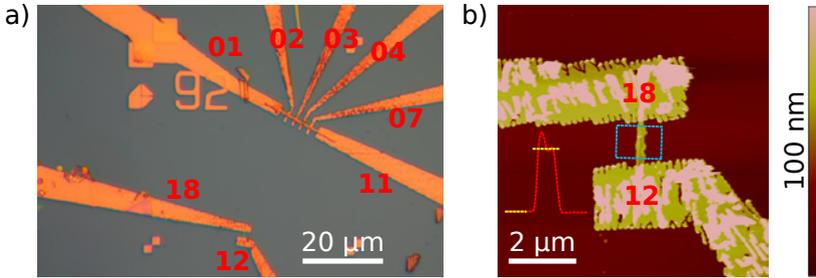
### B.3. HfTe<sub>5</sub> - Proben



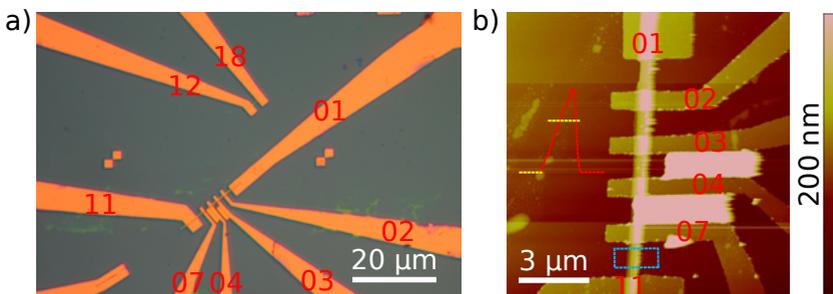
**Abbildung B.9.:** Kontaktierte Probe HfTe<sub>5</sub>-P03-F03a. a) Optische Mikroskopaufnahme. b) AFM-Messungen. *Inset:* Querschnittprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 67 nm und die Breite 504 nm.



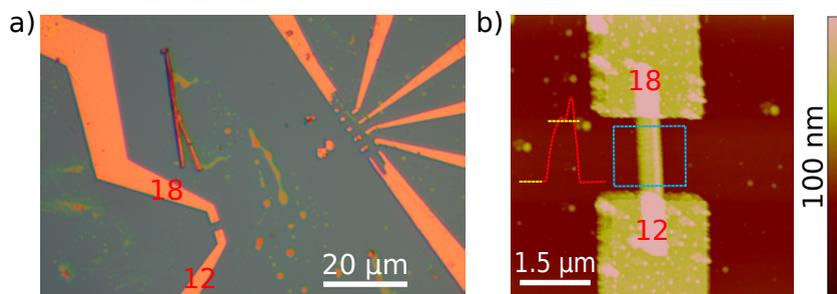
**Abbildung B.10.:** Kontaktierte Probe HfTe<sub>5</sub>-P08-F02a. a) Optische Mikroskopaufnahme. b) AFM-Messungen. *Inset:* Querschnittprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 94 nm und die Breite 595 nm.



**Abbildung B.11.:** Kontaktierte Probe  $\text{HfTe}_5$ -P08-F02b. a) Optische Mikroskopaufnahme. b) AFM-Messungen. *Inset:* Querschnittprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 35 nm und die Breite 274 nm.



**Abbildung B.12.:** Kontaktierte Probe  $\text{HfTe}_5$ -P09-F01b. a) Optische Mikroskopaufnahme. b) AFM-Messungen. *Inset:* Querschnittprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 87 nm und die Breite 663 nm.



**Abbildung B.13.:** Kontaktierte Probe  $\text{HfTe}_5\text{-P10-F01b}$ . a) Optische Mikroskopaufnahme. b) AFM-Messungen. *Inset:* Querschnittprofil. Die durchschnittliche Höhe beträgt ca. 44 nm und die Breite 370 nm.

# C

## Diverses

In diesem Kapitel werden Diverse Sachen aufgelistet:

[Abschnitt C.1: Leitungswiderstände](#)

[Abschnitt C.2: Herleitung Widerstandsnaherung bei Oxidation](#)

## C.1. Leitungswiderstände

Diverse Leitungen sind zwischen den Messgeräten und der Probe zwischengeschaltet, die in [Abbildung 4.8 c](#)) dargestellt sind. Von den Messgeräten zum Schalterbrett (engl.: Switchboard) führen i. d. R. BNC-Kabel mit Widerständen kleiner als  $1 \Omega$ . Vom Switchboard zur Filterbox führt ein Helukabel vom Typ RE-2Y(St)Yv-fl PiMF 12x2x1,3 mit einer Spezifikation von  $14.2 \Omega/\text{km}$ . Das entspricht einem geringen Widerstand von etwa  $0.02 \Omega$  bei einer kurzen Strecke von etwa 1.5 m. Von der Filterbox zum Probenhalter führen paarweise verdrehte (engl.: Twisted Pairs) Konstantan-Adern, die einen gemessenen Widerstand von etwa  $120 \Omega$  haben. Zum Probenhalter sind Bonddrähte aus Gold mit einem Durchmesser von  $30 \mu\text{m}$  zum Wafer gespannt. Bei einer maximalen Länge von 4 mm folgt mit einem spezifischen Widerstand von  $2.198 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  für Gold ein Widerstand von  $0.124 \Omega$ . Von den Bondpads zur Probe wird es etwas komplizierter, denn hier werden mit Hilfe von Lithografie und Aufdampf-Verfahren Chrom/Gold-Kontakte hergestellt, die aus einem inneren und einen äußeren Teil bestehen. Das Chrom mit einer Dicke von 7 nm bildet mit dem Gold mit einer Mindestdicke von 30 nm eine Parallelschaltung. Die äußeren Kontakte sind mindestens  $10 \mu\text{m}$  breit und höchstens 1 mm lang. Die inneren Kontakte laufen konisch von den  $10 \mu\text{m}$  auf etwa  $1 \mu\text{m}$  zusammen und werden hier mit einer Breite von  $5 \mu\text{m}$  gemittelt. Die Länge beträgt weniger als  $200 \mu\text{m}$ . Mit dem spezifischen Widerstand von  $12.71 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$  für Chrom folgt ein maximaler Widerstand von  $98.6 \Omega$  für die Kontakte auf dem Wafer<sup>1</sup>. Der hier ermittelte gesamte Leitungswiderstand

$$R_W = \sum R_{W_i} \quad (\text{C.1})$$

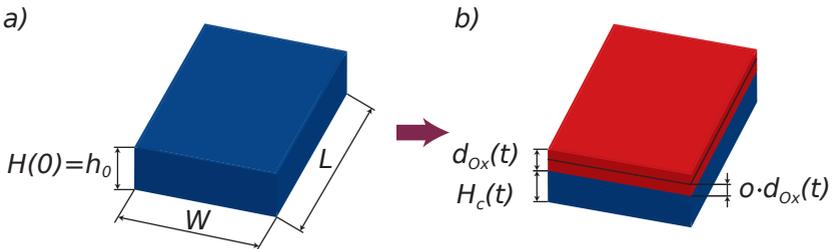
beträgt bei Raumtemperatur somit  $R_W \approx 220 \Omega$ .

---

<sup>1</sup>Die tatsächlichen spezifischen Widerstände könnten durch inhomogene Verteilung der Metalle beim Aufdampfen von den Literaturwerten abweichen.

## C.2. Herleitung Widerstandsnaherung bei Oxidation

Bei Oxidation eines Materials reduziert sich die leitfähige Höhe eines Materials wie in [Abbildung C.1](#) abgebildet und in Kapitel 3.4 beschrieben.



**Abbildung C.1:** Oxidwachstum. *a)* Oxidationsfreies Material mit einer Initialhöhe  $h_0$ , Breite  $W$  und Länge  $L$ . *b)* Bei Oxidation wächst das Material durch Einbringen von Sauerstoff in die Höhe, aber auch ins Material hinein. Die Oxiddicke  $d_{Ox}$  die ins Material hineinwächst, kann mit dem Oxidationsfaktor  $o$  beschrieben werden. Es bleibt eine verbleibende Höhe  $H_c$  des ursprünglichen Materials, das zur Leitfähigkeit beiträgt.

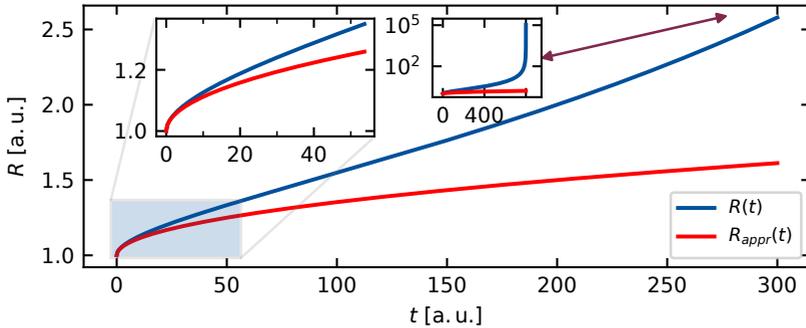
Hier wird eine Näherung der Formel

$$R = \frac{\rho \cdot L}{W \cdot (h_0 - o \cdot f \cdot \sqrt{t})} \quad (C.2)$$

zu der von Cohn et al. [79] vorgeschlagenen Formel

$$R = R_0 + \epsilon \cdot \sqrt{t} \quad (C.3)$$

hergeleitet. Der Verlauf beider Formeln ist in [Abbildung C.2](#) gezeigt. Beispielwerte sind hier:  $\rho = 20$ ,  $L = 4$ ,  $W = 4$ ,  $h_0 = 20$ ,  $o = 0.5$ ,  $f = \sqrt{2}$ . Bei  $t = 800$  divergiert  $R$  gegen unendlich.



**Abbildung C.2.:** Widerstandsabhaengigkeit beim Oxidwachstum über die Zeit  $t$  nach Formel 3.59 ( $R(t)$ ). Für kleine Zeiten kann der Verlauf mit einer Wurzelfunktion nach Formel C.4 approximiert werden ( $R_{\text{appr}}(t)$ , siehe auch das Inset links). Für große Zeiten, wenn das Material komplett oxidiert ist, divergiert der Widerstand (siehe Inset rechts).

Formel 3.59 kann mit einer Puiseux Reihenentwicklung<sup>1</sup> angenähert werden:

$$R = \frac{\rho \cdot L}{W \cdot (h_0 - o \cdot f \cdot \sqrt{t})} \rightarrow \frac{\rho \cdot L}{W \cdot h_0} + \frac{\rho \cdot L \cdot o \cdot f}{W \cdot h_0^2} \sqrt{t} \quad (\text{C.4})$$

Mit dieser Umformung bekommen wir die beiden Parameter  $R_0$  und  $\epsilon$  wie folgt:

$$R_0 = \frac{\rho \cdot L}{W \cdot h_0} \rightarrow \rho = R_0 \frac{W \cdot h_0}{L} \quad (\text{C.5})$$

$$\epsilon = \frac{\rho \cdot o \cdot L \cdot f}{W \cdot h_0^2}. \quad (\text{C.6})$$

Man sieht, dass Formel C.5 identisch ist mit Formel 3.7 für das Material ohne Oxidation. Durch Einsetzen von Formel C.5 in C.6 kann die

<sup>1</sup>Die Annäherung für kleine  $t$  wurde mit der „computational knowledge engine“ auf [www.wolframalpha.com](http://www.wolframalpha.com) berechnet.  $\frac{a}{b-c\sqrt{t}} \xrightarrow{t \rightarrow 0} \frac{a}{b} + \frac{ac\sqrt{t}}{b^2}$

parabolische Ratenkonstante

$$f = \sqrt{B_{P,EL}} = \frac{\epsilon \cdot h_0}{R_0 \cdot o} \quad (C.7)$$

berechnet werden, welche von den Fitparameter  $R_0$  und  $\epsilon$  und der Anfangshöhe  $h_0$  abhängig ist.



# Symbolverzeichnis

$A$	Fläche
$A_L$	Lineare Ratenkonstante
$\alpha_n$	Ladungsträgerdichtekoeffizient
$\alpha$	Absorptionsvermögen
$B$	Magnetische Flussdichte
$\beta$	Geometriefaktor
$B_P$	Parabolische Ratenkonstante
$C$	Kapazität
$d$	Dicke des Dielektrikums
$D_c(E)$	Zustandsdichte der Elektronen
$D_v(E)$	Zustandsdichte der Löcher
$e$	Elementarladung, $1,6022 \cdot 10^{-19}$ As
$E$	Elektrisches Feld
$E_C$	Einfangbarriere
$E_{CB}$	Energie Leitungsband
$E_F$	Fermi-Energie
$E_G$	Energie der Bandlücke, Gapenergie

$E_B$	Bindungsenergie
$\epsilon_0$	Permittivität im Vakuum, $8.8542 \cdot 10^{-12} \text{ As/(Vm)}$
$\epsilon_r$	Relative Permittivität
$\epsilon$	Fitparameter
$E_v$	Beleuchtungsstärke
$E_{VB}$	Energie Valenzband
$f$	Quadratwurzel der parabolischen Ratenkonstanten $B_p$
$G$	Elektrischer Leitwert
$\gamma$	Fitparameter
$g_m$	Transkonduktanz
$H$	Höhe des Flakes
$h$	Plancksches Wirkungsquantum, $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$\hbar$	Reduziertes Planck. Wirkungsq., $1.054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
$H_c$	Leitfähige Höhe
$I$	Strom
$I_{SD}$	Source-Drain-Strom
$I_U$	Strom durch Spannungsmessgerät
$I_v$	Lichtstärke
$J$	Stromdichte

$K_F$	Farbwert des Flakes
$K_S$	Farbwert des Substrats
$L$	Länge des Flakes
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit/Mobilität
$n$	Ladungsträgerdichte allgemein
$N$	Ganze Zahl
$n_\alpha$	Absorptionspotenz
$n_c$	Ladungsträgerdichte der Elektronen
$n_i$	Intrinsische Ladungsträgerdichte
$\nu$	Frequenz von Photonen
$o$	Oxidationsfaktor
$p_v$	Ladungsträgerdichte der Löcher
$\Phi_\nu$	Lichtstrom
$R$	Widerstand
$R_\alpha$	Reflektanz
$R_{BG}$	Reihenwiderstand am Backgate
$\rho$	Spezifischer Widerstand
$S$	Seebeck-Koeffizient
$\sigma$	Spezifische elektrische Leitfähigkeit

$T$	Temperatur
$\tau_s$	Streuzeit der Ladungsträger
$\tau$	Charakteristische Zeitkonstante
$\tau_A$	Charakteristische Zeitkonstante LED Aus
$\tau_E$	Charakteristische Zeitkonstante LED Ein
$T_C$	Sprungtemperatur eines Supraleiters
$T_P$	Temperatur des Widerstandsmaximums
$U_{2P}$	2-Punkt-Spannung
$U_{4P}$	4-Punkt-Spannung
$U_{BG}$	Backgatespannung
$U_{SD}$	Source-Drain-Spannung
$V$	Volumen
$v_F$	Fermi-Geschwindigkeit
$W$	Breite des Flakes

# Symbolverzeichnis chemischer Elemente und Verbindungen

Z	Ordnungszahl des chemischen Elements
Au	Elementsymbol für Gold, $Z = 79$
Cr	Elementsymbol für Chrom, $Z = 24$
H	Elementsymbol für Wasserstoff, $Z = 1$
He	Elementsymbol für Helium, $Z = 2$
Hf	Elementsymbol für Hafnium, $Z = 72$
Mo	Elementsymbol für Molybdän, $Z = 42$
N	Elementsymbol für Stickstoff, $Z = 7$
O	Elementsymbol für Sauerstoff, $Z = 8$
S	Elementsymbol für Schwefel, $Z = 16$
Se	Elementsymbol für Selen, $Z = 34$
Si	Elementsymbol für Silizium, $Z = 14$
Te	Elementsymbol für Tellur, $Z = 52$
Ti	Elementsymbol für Titan, $Z = 22$
W	Elementsymbol für Wolfram, $Z = 74$
Zr	Elementsymbol für Zirkonium, $Z = 40$

$\text{H}_2\text{O}$	Dihydrogenmonoxid (flüssig)
$\text{HfSe}_2$	Hafniumdiselenid (fest)
$\text{HfTe}_5$	Hafniumpentatellurid (fest)
$\text{N}_2$	Stickstoff (gasförmig)
$\text{O}_2$	Sauerstoff (gasförmig)
$\text{SiO}_2$	Siliziumdioxid (fest)
$\text{ZrS}_3$	Zirkoniumtriselenid (fest)

# Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl.: Atomic Force Microscope)
CB	Leitungsband (engl.: Conduction Band)
IC	Integrierter Schaltkreis (engl.: Integrated Circuit)
INLENS	Detektor für Sekundärelektronen, oben
IVC	Innere Vakuumkammer (engl.: Inner Vacuum Chamber)
OVC	Äußere Vakuumkammer (engl.: Outer Vacuum Chamber)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPE	Persistenter Photoeffekt
PPC	Persistent Photoconductivity
RGS	Relative Grünverschiebung (engl.: Relative Green Shift)
RRS	Relative Rotverschiebung (engl.: Relative Red Shift)
SE	Gedehnte Exponentialfunktion (engl.: Stretched Exponential)
SE2	Detektor für Sekundärelektronen, seitlich
SEM	Rasterelektronenmikroskop (engl.: Scanning Electron Microscope)
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl.: Spin-Orbit-Coupling)

UV/VIS	Elektronenabsorptionsspektroskopie (engl.: Ultraviolet/Visible Spectroscopy)
VB	Valenzband
VTI	Variabler Temperatureinsatz (engl.: Variable Temperature Inset)

# Literatur

1. T. A. Bither *et al.* New transition metal dichalcogenides formed at high pressure. *Solid State Communications* **4**, 533–535 (1966).
2. K. S. Novoselov *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306**, 666–9 (2004).
3. M. Taghioskoui. Trends in graphene research. *Materials Today* **12**, 34–37 (2009).
4. P. H. Lv *et al.* Bibliometric trend analysis on global graphene research. *Scientometrics* **88**, 399–419 (2011).
5. E. Huss & F. All. The Nobel Prize in Physics 2010, Abgerufen am 26.08.2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/summary/>.
6. K. Zhang *et al.* Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 11992–12022 (2017).
7. S. P. Koenig *et al.* Electric field effect in ultrathin black phosphorus. *Applied Physics Letters* **104**, 103106 (2014).
8. K. S. Novoselov *et al.* Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **102**, 10451–10453 (2005).
9. T. Heine. Transition Metal Chalcogenides: Ultrathin Inorganic Materials with Tunable Electronic Properties. *Accounts of Chemical Research* **48**, 65–72 (2015).
10. S. K. Srivastava & B. N. Avasthi. Preparation, structure and properties of transition metal trichalcogenides. *Journal of Materials Science* **27**, 3693–3705 (1992).

11. Q. H. Wang *et al.* Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology* **7**, 699–712 (2012).
12. M. Chhowalla *et al.* The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry* **5**, 263–275 (2013).
13. F. A. Rasmussen & K. S. Thygesen. Computational 2D Materials Database: Electronic Structure of Transition-Metal Dichalcogenides and Oxides. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 13169–13183 (2015).
14. Y. Jin, X. Li & J. Yang. Single layer of  $\text{MX}_3$  ( $\text{M} = \text{Ti, Zr}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ): a new platform for nano-electronics and optics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 18665–18669 (2015).
15. A. K. Geim & I. V. Grigorieva. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
16. H. Schmidt, F. Giustiniano & G. Eda. Electronic transport properties of transition metal dichalcogenide field-effect devices: surface and interface effects. *Chemical Society Reviews* **44**, 7715–7736 (2015).
17. G. B. Liu *et al.* Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews* **44**, 2643–2663 (2015).
18. J. Dai, M. Li & X. C. Zeng. Group IVB transition metal trichalcogenides: a new class of 2D layered materials beyond graphene. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **6**, 211–222 (2016).
19. J. O. Island *et al.* Electronics and optoelectronics of quasi-1D layered transition metal trichalcogenides. *2D Materials* **4**, 022003 (2017).

20. Y. Jeon. Samsung Newsroom, Abgerufen am 26.11.2020. <https://news.samsung.com/global/editorial-making-semiconductor-history-contextualizing-samsungs-latest-transistor-technology>.
21. SamsungSemiUS. Samsung Youtube Channel, Abgerufen am 26.11.2020. <https://www.youtube.com/watch?v=3otqUu-7WUQ>.
22. A. H. Castro Neto *et al.* The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109–162 (2009).
23. P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review* **71**, 622–634 (1947).
24. D. Hodul & M. J. Sienko. Solid State Studies of  $\text{HfSe}_{2-x}\text{Te}_x$  and  $\text{HfTe}_{2-x}$ . *Physica* **99**, 215–218 (1980).
25. A. S. Hassanien & A. A. Akl. Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide  $\text{CdSSe}$  thin films. *Superlattices and Microstructures* **89**, 153–169 (2016).
26. H. Fang *et al.* Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **111**, 6198–6202 (2014).
27. C. Zhang *et al.* Interlayer couplings, Moiré patterns, and 2D electronic superlattices in  $\text{MoS}_2/\text{WSe}_2$  hetero-bilayers. *Science Advances* **3**, 1–7 (2017).
28. S. Carr *et al.* Twistronics: Manipulating the electronic properties of two-dimensional layered structures through their twist angle. *Physical Review B* **95**, 1–6 (2017).
29. Merck KGaA. Merck PSE (Version 2.1.0.19046) [Mobile App] (2018), Google Play. <https://play.google.com/store/apps/details?id=de.merck.pt&gl=DE>.
30. K. F. Mak *et al.* Atomically thin  $\text{MoS}_2$ : A new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters* **105**, 2–5 (2010).

31. E. Flores *et al.* Synthesis and characterization of a family of layered trichalcogenides for assisted hydrogen photogeneration. *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* **10**, 802–806 (2016).
32. Y. Saeed, A. Kachmar & M. A. Carignano. First-principles study of the transport properties in bulk and monolayer  $\text{MX}_3$  (M = Ti, Zr, Hf and X = S, Se) Compounds. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 1399–1403 (2017).
33. H. Weng, X. Dai & Z. Fang. Transition-Metal Pentatelluride  $\text{ZrTe}_5$  and  $\text{HfTe}_5$ : A Paradigm for Large-Gap Quantum Spin Hall Insulators. *Physical Review X* **4**, 011002 (2014).
34. H. Liu *et al.* Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. *ACS Nano* **8**, 4033–4041 (2014).
35. S. Zhang *et al.* Atomically Thin Arsenene and Antimonene.. Semimetal-Semiconductor and Indirect-Direct Band-Gap Transitions. *Angewandte Chemie* **127**, 3155–3158 (2015).
36. J. Ji *et al.* Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy. *Nature Communications* **7**, 1–9 (2016).
37. S. Zhang *et al.* Semiconducting Group 15 Monolayers.. A Broad Range of Band Gaps and High Carrier Mobilities. *Angewandte Chemie* **128**, 1698–1701 (2016).
38. P. Vogt *et al.* Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical Review Letters* **108**, 1–5 (2012).
39. L. Li *et al.* Buckled germanene formation on Pt(111). *Advanced Materials* **26**, 4820–4824 (2014).
40. V. Kochat *et al.* Atomically thin gallium layers from solid-melt exfoliation. *Science Advances* **4**, 1–12 (2018).
41. R. Wu *et al.* Large-area single-crystal sheets of borophene on Cu(111) surfaces. *Nature Nanotechnology* **14**, 44–49 (2019).

42. Z. Zhu *et al.* Multivalency-Driven Formation of Te-Based Monolayer Materials: A Combined First-Principles and Experimental study. *Physical Review Letters* **119**, 1–5 (2017).
43. G. Hodes. Perovskite-Based Solar Cells. *Science* **342**, 317–318 (2013).
44. M. Liu, M. B. Johnston & H. J. Snaith. Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition. *Nature* **501**, 395–398 (2013).
45. C. Gong *et al.* Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. *Nature* **546**, 265–269 (2017).
46. W. Ding *et al.* Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in  $\text{In}_2\text{Se}_3$  and other  $\text{III}_2\text{-VI}_3$  van der Waals materials. *Nature Communications* **8**, 1–8 (2017).
47. A. Lodesani *et al.* Graphene as an Ideal Buffer Layer for the Growth of High-Quality Ultrathin  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Layers on Ni(111). *ACS Nano* **13**, 4361–4367 (2019).
48. B. Huang *et al.* Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. *Nature* **546**, 270–273 (2017).
49. A. Chaves *et al.* Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials. *npj 2D Materials and Applications* **4**, 1–21 (2020).
50. A. Kuc, N. Zibouche & T. Heine. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $\text{TS}_2$ . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **83**, 245213 (2011).
51. S. S. Kim *et al.* Tunable Bandgap Narrowing Induced by Controlled Molecular Thickness in 2D Mica Nanosheets. *Chemistry of Materials* **27**, 4222–4228 (2015).

52. S. Tongay *et al.* Monolayer behaviour in bulk ReS<sub>2</sub> due to electronic and vibrational decoupling. *Nature Communications* **5**, 1–6 (2014).
53. B. Jariwala *et al.* Synthesis and Characterization of ReS<sub>2</sub> and ReSe<sub>2</sub> Layered Chalcogenide Single Crystals. *Chemistry of Materials* **28**, 3352–3359 (2016).
54. I. Taguchi. Electrical resistivity and Hall effect in the mixed system Ti<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **14**, 3221–3229 (1981).
55. T. Hirahara *et al.* Interfacing 2D and 3D Topological Insulators: Bi(111) Bilayer on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. *Physical Review Letters* **107**, 166801 (2011).
56. Y.-Y. Lv *et al.* Microstructure, growth mechanism and anisotropic resistivity of quasi-one-dimensional ZrTe<sub>5</sub> crystal. *Journal of Crystal Growth* **457**, 250–254 (2017).
57. Z. Wu & J. Hao. Electrical transport properties in group-V elemental ultrathin 2D layers. *npj 2D Materials and Applications* **4**, 1–13 (2020).
58. S. Okada *et al.* Negative Evidences for Charge/Spin Density Wave in ZrTe<sub>5</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan* **51**, 460–467 (1982).
59. M. Chu *et al.* Strain: A solution for higher carrier mobility in nanoscale mosfets. *Annual Review of Materials Research* **39**, 203–229 (2009).
60. Y. Gong *et al.* Spatially controlled doping of two-dimensional SnS<sub>2</sub> through intercalation for electronics. *Nature Nanotechnology* **13**, 294–299 (2018).
61. A. Splendiani *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters* **10**, 1271–1275 (2010).

62. H. Kroemer. Quasi-Electric Fields and Band Offsets: Teaching Electrons New Tricks. *Reviews of Modern Physics* **73**, 783 (2001).
63. L. Esaki & R. Tsu. Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductor. *IBM Journal of Research and Development* **14**, 61–65 (1970).
64. (Hrsg. P. Villars & K. Cenzual) *HfSe<sub>2</sub> Crystal Structure: Datasheet from PAULING FILE Multinaries Edition – in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0525737](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0525737)) (2012), Abgerufen am 8.8.2019*
65. (Hrsg. P. Villars & K. Cenzual) *ZrS<sub>3</sub> Crystal Structure: Datasheet from PAULING FILE Multinaries Edition – in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0381260](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0381260)) (2012), Abgerufen am 8.8.2019*
66. (Hrsg. P. Villars & K. Cenzual) *HfTe<sub>5</sub> Crystal Structure: Datasheet from PAULING FILE Multinaries Edition – in SpringerMaterials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0457012](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0457012)) (2012), Abgerufen am 8.8.2019*
67. M. Kang *et al.* Electrical characterization of multilayer HfSe<sub>2</sub> field-effect transistors on SiO<sub>2</sub> substrate. *Applied Physics Letters* **106**, 143108 (2015).
68. R. Yue *et al.* HfSe<sub>2</sub> thin films: 2D transition metal dichalcogenides grown by molecular beam epitaxy. *ACS Nano* **9**, 474–480 (2015).
69. W. Zhang *et al.* Two-dimensional semiconductors with possible high room temperature mobility. *Nano Research* **7**, 1731–1737 (2014).
70. D. Greenaway & R. Nitsche. Preparation and optical properties of group IV–VI<sub>2</sub> chalcogenides having the CdI<sub>2</sub> structure. *J. Phys. Chem. Solids* **26**, 1445–1458 (1965).

71. M. Abramovich & H. Tributsch. Photoelectrochemistry of HfSe<sub>2</sub> Involving Two Conduction Bands. *J. Electroanal. Chem* **138**, 121–129 (1982).
72. C. Gaiser *et al.* Band-gap engineering with HfS<sub>x</sub>Se<sub>2-x</sub>. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **69**, 1–5 (2004).
73. C. Gong *et al.* Band alignment of two-dimensional transition metal dichalcogenides: Application in tunnel field effect transistors. *Applied Physics Letters* **103** (2013).
74. A. Jain *et al.* Electronic Structure Calculations, Abgerufen am 16.05.2020. <https://docs.materialsproject.org/methodology/electronic-structure/#accuracy-of-band-structures>.
75. M. K. Chan & G. Ceder. Efficient band gap prediction for solids. *Physical Review Letters* **105**, 5–8 (2010).
76. L. Leppert, T. Rangel & J. B. Neaton. Towards predictive band gaps for halide perovskites: Lessons from one-shot and eigenvalue self-consistent GW. *Physical Review Materials* **3**, 103803 (2019).
77. Hafnium und seine Verbindungen. *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe* **28**, 1–8 (1999).
78. G. Mirabelli *et al.* Air sensitivity of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, MoTe<sub>2</sub>, HfS<sub>2</sub>, and HfSe<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics* **120**, 125102 (2016).
79. J. L. Cohn & C. Uher. Electrical resistance and the time-dependent oxidation of semicontinuous bismuth films. *Journal of Applied Physics* **66**, 2045–2048 (1989).
80. J. Gao *et al.* Aging of Transition Metal Dichalcogenide Monolayers. *ACS Nano* **10**, 2628–2635 (2016).
81. R. Duffy *et al.* Structural and Electrical Investigation of MoS<sub>2</sub> Thin Films Formed by Thermal Assisted Conversion of Mo Metal. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* **5**, Q3016–Q3020 (2016).

82. M. J. Mleczko *et al.* HfSe<sub>2</sub> and ZrSe<sub>2</sub>: Two-dimensional semiconductors with native high- $\kappa$  oxides. *Science Advances* **3**, 1700481 (2017).
83. A. Ait-Ouali & S. Jandl. Photoluminescence study of the one-dimensional material and its solid soluti. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **53**, 9852–9858 (1996).
84. L. Brattas & A. Kjekshus. On the Properties of Compounds with the ZrSe<sub>3</sub> Type Structure. *Acta Chemica Scandinavica* **26**, 3441–3449 (1972).
85. W. Schairer & M. W. Shafer. Growth and optical absorption spectra of the layer-type trichalcogenides ZrS<sub>3</sub> and HfS<sub>3</sub>. *Physica Status Solidi (a)* **17**, 181–184 (1973).
86. Y. R. Tao, X. C. Wu & W. W. Xiong. Flexible visible-light photo-detectors with broad photoresponse based on ZrS<sub>3</sub> nanobelt films. *Small* **10**, 4905–4911 (2014).
87. G. Perluzzo, S. Jandl & P. E. Girard. Optical spectra of ZrS<sub>3</sub>. *Can. J. Phys.* **58**, 143–145 (1980).
88. M. Li, J. Dai & X. C. Zeng. Tuning the electronic properties of transition-metal trichalcogenides via tensile strain. *Nanoscale* **7**, 15385–15391 (2015).
89. A. Pant *et al.* Strong dichroic emission in the pseudo one dimensional material ZrS<sub>3</sub>. *Nanoscale* **8**, 16259–16265 (2016).
90. H. Qiu *et al.* Hopping transport through defect-induced localized states in molybdenum disulphide. *Nature Communications* **4**, 3–8 (2013).
91. M. M. Furchi *et al.* Mechanisms of photoconductivity in atomically thin MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters* **14**, 6165–6170 (2014).

92. Y. R. Tao, X. C. Wu & W. W. Xiong. Flexible visible-light photo-detectors with broad photoresponse based on  $\text{ZrS}_3$  nanobelt films. *Small* **10**, 4905–4911 (2014).
93. A. Di Bartolomeo *et al.* Electrical transport and persistent photo-conductivity in monolayer  $\text{MoS}_2$  phototransistors. *Nanotechnology* **28**, 214002 (2017).
94. G. Qiu *et al.* Observation of Optical and Electrical In-Plane Anisotropy in High-Mobility Few-Layer  $\text{ZrTe}_5$ . *Nano Letters* **16**, 7364–7369 (2016).
95. H. Fjellvåg & A. Kjekshus. Structural properties of  $\text{ZrTe}_5$  and  $\text{HfTe}_5$  as seen by powder diffraction. *Solid State Communications* **60**, 91–93 (1986).
96. Z. Fan *et al.* Transition between strong and weak topological insulator in  $\text{ZrTe}_5$  and  $\text{HfTe}_5$ . *Scientific Reports* **7**, 45667 (2017).
97. M. Izumi, K. Uchinokura & E. Matsuura. Anomalous electrical resistivity in  $\text{HfTe}_5$ . *Solid State Communications* **37**, 641–642 (1981).
98. S. A. Cotton & F. A. Hart. *The Heavy Transition Elements*. 283 (1975).
99. S. Okada, T. Sambongi & M. Ido. Giant Resistivity Anomaly in  $\text{ZrTe}_5$ . *Journal of the Physical Society of Japan* **49**, 839–840 (1980).
100. F. J. DiSalvo, R. M. Fleming & J. V. Waszczak. Possible phase transition in the quasi-one-dimensional materials  $\text{ZrTe}_5$  or  $\text{HfTe}_5$ . *Physical Review B* **24**, 2935–2939 (1981).
101. T. M. Tritt *et al.* Large enhancement of the resistive anomaly in the pentatelluride materials  $\text{HfTe}_5$  and  $\text{ZrTe}_5$  with applied magnetic field. *Physical Review B* **60**, 7816–7819 (1999).
102. H. Wang *et al.* Chiral anomaly and ultrahigh mobility in crystalline  $\text{HfTe}_5$ . *Physical Review B* **93**, 165127 (2016).

103. Y. Qi *et al.* Pressure-driven superconductivity in the transition-metal pentatelluride HfTe<sub>5</sub>. *Physical Review B* **94**, 054517 (2016).
104. Y. Liu *et al.* Superconductivity in HfTe<sub>5</sub> across weak to strong topological insulator transition induced via pressures. *Scientific Reports* **7**, 44367 (2017).
105. W. Wang *et al.* The metal-insulator transition in ZrTe<sub>5</sub> induced by temperature. *AIP Advances* **8**, 125110 (2018).
106. E. Skelton *et al.* Giant resistivity and X-ray diffraction anomalies in low-dimensional ZrTe<sub>5</sub> and HfTe<sub>5</sub>. *Solid State Communications* **42**, 1–3 (1982).
107. L. X. Zhao *et al.* Topological Critical Point and Resistivity Anomaly in HfTe<sub>5</sub>. *ArXiv:1512.07360*, 1–23 (2015).
108. Y.-Y. Lv *et al.* Tunable Resistance or Magnetoresistance Cusp and Extremely Large Magnetoresistance in Defect-Engineered HfTe<sub>5- $\delta$</sub>  Single Crystals. *Physical Review Applied* **9**, 054049 (2018).
109. P. Shahi *et al.* Bipolar Conduction as the Possible Origin of the Electronic Transition in Pentatellurides: Metallic vs Semiconducting Behavior. *Physical Review X* **8**, 021055 (2018).
110. J. Niu *et al.* Electrical transport in nanothick ZrTe<sub>5</sub> sheets: From three to two dimensions. *Physical Review B* **95**, 1–7 (2017).
111. J. Lu *et al.* Thickness-tuned transition of band topology in ZrTe<sub>5</sub> nanosheets. *Physical Review B* **95**, 3–6 (2017).
112. H. Chi *et al.* Lifshitz transition mediated electronic transport anomaly in bulk ZrTe<sub>5</sub>. *New Journal of Physics* **19**, 015005 (2017).
113. Y. Zhang *et al.* Electronic evidence of temperature-induced Lifshitz transition and topological nature in ZrTe<sub>5</sub>. *Nature Communications* **8**, 15512 (2017).

114. Y. Zhang *et al.* Temperature-induced Lifshitz transition in topological insulator candidate HfTe<sub>5</sub>. *Science Bulletin* **62**, 950–956 (2017).
115. S. A. Miller *et al.* Polycrystalline ZrTe<sub>5</sub> Parametrized as a Narrow-Band-Gap Semiconductor for Thermoelectric Performance. *Physical Review Applied* **9**, 1–11 (2018).
116. G. Qiu *et al.* SI - Observation of Optical and Electrical In-Plane Anisotropy in High-Mobility Few-Layer ZrTe<sub>5</sub>. *Nano Letters* **16**, 7364–7369 (2016).
117. T. Liang *et al.* Anomalous Hall effect in ZrTe<sub>5</sub>. *Nature Physics* **14**, 451–455 (2018).
118. L. X. Zhao *et al.* Anomalous Magneto-Transport Behavior in Transition Metal Pentatelluride HfTe<sub>5</sub>. *Chinese Physics Letters* **34**, 037102 (2017).
119. S. Liu *et al.* Experimental observation of conductive edge states in weak topological insulator candidate HfTe<sub>5</sub>. *APL Materials* **6**, 121111 (2018).
120. X.-B. Li *et al.* Experimental Observation of Topological Edge States at the Surface Step Edge of the Topological Insulator ZrTe<sub>5</sub>. *Physical Review Letters* **116**, 176803 (2016).
121. D. Meschede. *Gerthsen Physik* 23. (Hrsg. D. Meschede) 1162 (Meschede, Dieter, Berlin, 2006).
122. D. Meschede. in *Gerthsen Physik* (Hrsg. D. Meschede) 23. Aufl., 884–963 (Meschede, Dieter, Berlin, 2006).
123. R. Gross & A. Marx. *Festkörperphysik* 2. (Hrsg. R. Gross & A. Marx) 1025 (Gross, Rudolf, Berlin, 2014).
124. R. Gross & A. Marx. in *Festkörperphysik* (Hrsg. R. Gross & A. Marx) 2., 315–366 (Gross, Rudolf, Berlin, 2014).

125. R. Gross & A. Marx. in *Festkörperphysik* (Hrsg. R. Gross & A. Marx) 2., 469–574 (Gross, Rudolf, Berlin, 2014).
126. T. Ihn. in *Semiconductor Nanostructures* (Hrsg. T. Ihn) 1. Aufl., 1–10 (Oxford University Press Inc., Zürich, 2012).
127. J. Robertson. High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, 265–291 (2004).
128. R. Gross. Lecture Notes of Prof. Gross to the Lectures Physics 3, Abgerufen am 30.10.2020. [https://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/Physik3/Gross\\_Physik\\_III\\_Kap\\_10.pdf](https://www.wmi.badw.de/teaching/Lecturenotes/Physik3/Gross_Physik_III_Kap_10.pdf).
129. D. V. Lang & R. A. Logan. Large-Lattice-Relaxation Model for Persistent Photoconductivity in Compound Semiconductors. *Physical Review Letters* **39**, 635–639 (1977).
130. R. J. Nelson. Long-lifetime photoconductivity effect in n-type GaAlAs. *Appl. Phys. Lett* **31**, 1–4 (1977).
131. M. T. Hirsch *et al.* Persistent photoconductivity in n-type GaN. *Appl. Phys. Lett* **1098**, 1–4 (2012).
132. M. C. Tarun, F. A. Selim & M. D. McCluskey. Persistent photoconductivity in strontium titanate. *Physical Review Letters* **111**, 1–5 (2013).
133. H. J. Queisser. Persistent Photoconductivity in Semiconductors. In: Chadi J.D., Harrison W.A. (eds) *Proceedings of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors*, 1303–1308 (1985).
134. P. M. Mooney. Deep donor levels (DX centers) in III-V semiconductors. *Journal of Applied Physics* **67**, R1–R26 (1990).
135. J. Z. Li *et al.* Persistent photoconductivity in  $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}$ . *Applied Physics Letters* **75**, 1899–1901 (1999).

136. D. V. Lang, R. A. Logan & M. Jaros. Trapping characteristics and a donor-complex (DX) model for the persistent-photoconductivity trapping center in Te-doped  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ . *Physical Review B* **19**, 1015–1030 (1979).
137. D. Redfield & R. H. Bube. *Photoinduced Defects in Semiconductors*. 39 (Cambridge, 1996).
138. V. S. Lysenko *et al.* Transport and photoelectric effects in structures with Ge and SiGe nanoclusters grown on oxidized Si (001). *Advanced Materials Research* **854**, 11–19 (2014).
139. Y. C. Wu *et al.* Extrinsic Origin of Persistent Photoconductivity in Monolayer  $\text{MoS}_2$  Field Effect Transistors. *Scientific Reports* **5**, 1–10 (2015).
140. I. J. Ferrer *et al.* Optical properties of titanium trisulphide ( $\text{TiS}_3$ ) thin films. *Thin Solid Films* **535**, 398–401 (2013).
141. I. Studenyak, M. Kranj & M. Kurik. Urbach Rule in Solid State Physics. *International Journal of Optics and Applications* **4**, 76–83 (2014).
142. B. E. Deal & A. S. Grove. General relationship for the thermal oxidation of silicon. *Journal of Applied Physics* **36**, 3770–3778 (1965).
143. Jeol. Energy table for EDS analysis, Abgerufen am 13.10.2020. <https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf>.
144. T. B. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams* Vol. 1 (Scott, W. W., 1992).
145. M. Schmidt. Schwefel, Abgerufen am 28.10.2020. [https://www.cumschmidt.de/sm\\_schwefel.htm](https://www.cumschmidt.de/sm_schwefel.htm).
146. G. D. Wilk, R. M. Wallace & J. M. Anthony. High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics* **89**, 5243–5275 (2001).

147. S. Tan *et al.* Enhancing the Oxidation of Toluene with External Electric Fields: A Reactive Molecular Dynamics Study. *Scientific Reports* **7**, 1–11 (2017).
148. S. Wang *et al.* Effect of oxygen and ozone on p-type doping of ultra-thin WSe<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> field effect transistors. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 4304–4309 (2016).
149. A. Piazza *et al.* Graphene p-Type Doping and Stability by Thermal Treatments in Molecular Oxygen Controlled Atmosphere. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 22718–22723 (2015).
150. D. J. Late *et al.* Hysteresis in single-layer MoS<sub>2</sub> field effect transistors. *ACS Nano* **6**, 5635–5641 (2012).
151. O. Lopez-Sanchez *et al.* Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nature Nanotechnology* **8**, 497–501 (2013).
152. G. Konstantatos *et al.* Hybrid graphene quantum dot phototransistors with ultrahigh gain. *Nature Nanotechnology* **7**, 363–368 (2012).
153. J. Wu *et al.* Large thermoelectricity via variable range hopping in chemical vapor deposition grown single-layer MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters* **14**, 2730–2734 (2014).
154. T. Li & G. Galli. Electronic properties of MoS<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 16192–16196 (2007).
155. E. Cappelluti *et al.* Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **88**, 075409 (2013).
156. T. Reichel. Studienscheiss, Abgerufen am 15.11.2020. <https://www.studienscheiss.de/zitate-wissenschaftlerinnen/>.



# Lebenslauf

**Name:** Christopher Belke  
**Geburtstag:** 09. Oktober 1985  
**Geburtsort:** Meschede

- seit 2014** Vorbereitung der *Dissertation* am  
Institut für Festkörperphysik der  
Leibniz Universität Hannover,  
unter Anleitung von Prof. Dr. Rolf Haug
- 2008 - 2014** Bachelorstudium *Physik* sowie  
Masterstudium *Technische Physik* an der  
Leibniz Universität Hannover,
- 2006 - 2008** *Abitur* am Berufskolleg Olsberg
- 2002 - 2006** Ausbildung als *Energieelektroniker* bei  
Fa. Holzwerkstoffe Egger Brilon
- 1996 - 2002** Realschule Olsberg
- 1992 - 1996** Grundschule Siedlinghausen

# Publikationen

Teile der Arbeit werden veröffentlicht:

- **Thickness-Dependent Gap Energies in Thin Layers of HfTe<sub>5</sub>**,  
C. Belke, S. Locmelis, L. Thole, H. Schmidt, P. Behrens, & R. J. Haug,  
Eingereicht
- **Electronic Transport and Oxidation of Atomically Thin HfSe<sub>2</sub> under Ambient Conditions**,  
C. Belke, H. Schmidt, B. Brechtken, D. Smirnov, J. C. Rode & R. J. Haug,  
In Bearbeitung

Weitere Publikationen:

- **Linking interlayer twist angle to geometrical parameters of self-assembled folded graphene structures**,  
J. C. Rode, D. Zhai, C. Belke, S. J. Hong, H. Schmidt, N. Sandler, and  
R. J. Haug, *2D Materials* **6**(1), 015021 (2019).
- **Giant magnetoresistance in gapless HgCdTe with Kane fermions**,  
G. Yu. Vasileva, Yu. B. Vasilyev, A. A. Greshnov, N. N. Mikhailov,  
A. A. Usikova, C. Belke & R. J. Haug, *EPL* **128**(4), 47001 (2019).
- **Disorder induced helical-edge transport near  $\nu = 0$  of monolayer graphene**,  
S. J. Hong, C. Belke, J. C. Rode, B. Brechtken and R. J. Haug,  
*arXiv:1908.02420* (2019).
- **Graphene-like metal-organic frameworks: morphology control, optimization of thin film electrical conductivity and fast sensing applications**,  
B. Hoppe, K. D. J. Hindricks, D. P. Warwas, H. A. Schulze, A. Mohmeyer,  
T. J. Pinkvos, S. Zailskas, M. R. Krey, C. Belke, S. König, M. Fröba,  
R. J. Haug & P. Behrens, *CRYSTENGGCOMM* **20**(41), 6458-6471 (2018).
- **Twisted Bilayer Graphene: Interlayer Configuration and Magnetotransport Signatures**,  
J. C. Rode, D. Smirnov, C. Belke, H. Schmidt, & R. J. Haug, *Annalen der Physik* **529**(11), 1700025 (2017).

- **Mixing of edge states at a bipolar graphene junction,**  
H. Schmidt, J. C. Rode, C. Belke, D. Smirnov, & R. J. Haug, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **88**(1), 075418 (2013).



# Konferenz- und Seminarbeiträge

- *21st International Winterschool on New Developments in Solid State Physics*, 2020 in Mauterndorf/Österreich (**Poster**)
- *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 2013-2019 in Regensburg & Dresden & Berlin (**Poster/Vortrag**)
- *NanoDay des Laboratorium für Nano- und Quantenengineering*, 2015-2019 in Hannover (**Poster**)
- *Internationaler Workshop der NTH School for Contacts in Nanosystems*, 2013/2015/2017/2018 in Hannover & Goslar (**Poster**)
- *20th International Winterschool on New Developments in Solid State Physics*, 2018 in Mauterndorf/Österreich (**Poster**)
- *Internationaler Workshop der NTH School for Contacts in Nanosystems*, 2017 in Goslar (**Poster**)
- *Scientific Cooperation between Israel and Lower Saxony - Spring Meeting*, 2017/2019 in Hannover (**Poster**)
- *3. SPP Workshop - DFG Schwerpunktprogramm 1459 Graphene*, 2015 in Berlin (**Poster**)



# Danksagung

Zuletzt gilt es meinen Dank an die Leute auszusprechen, die mich während dieser Arbeit auf diversen Wegen unterstützt haben. Besonders bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Rolf J. Haug, der mir die Ausübung der Doktorarbeit ermöglicht hat, immer für Fragen zur Verfügung stand und einen großen Forschungsspielraum gegeben hat, um viele Dinge auszuprobieren und zu erlernen.

Bei Prof. Dr. Peter Behrens möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats und die lockere Atmosphäre in unseren diskussionsreichen *Behrens-Haug-Meetings* bedanken.

Weiterhin möchte ich auch Prof. Dr. Tobias Korn, der sich vielleicht noch an eine Posterdiskussion in Mauterdorf (2018) erinnern kann, für die Übernahme des Korreferats danken.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meinen damaligen Betreuer Dr. Hennrik Schmidt, der mich selbst im fernen Osten immer noch unterstützt und für Fragen zur Verfügung steht. Auch meinen anderen Kollegen möchte ich danken, ohne die diese Arbeitsgruppe nicht das wäre was sie ist :). Danke vor allem an Dr. Hennrik Schmidt, Dr. Dmitri Smirnov, Dr. Johannes C. Rode, Lars Thole, Johannes Bayer, Gunnar Schneider, Dr. Jan Kühne, Benedikt Brechtken, Marvin Dzinnik, Felix Opiela, Dr. Timo Wagner, Dr. Lina Bockhorn, Ronny Hüther, Dr. Nandhavel Sethubalasubramanian, Pavel Sterin, Dr. Ramin Dabashi, Dr. Hendrik Kuhn, Magnus Neumann, Dr. Julia S. Wiegand, Dr. Michael Beck, Dr. Sung Ju Hong, Xiao Xiao, Benjamin Gajeufski. Sei es auf ein Feierabendbier, Zusammenarbeit, Konferenzgesellschaft oder Diskussionen, es hat Spaß gemacht mit euch zusammen zu arbeiten.

Für technische und bürokratische Unterstützung und Problemlösungen danke ich Ronny Hüther, Yvonne Griep, Anna Braun, Mirja Griga und Klara Wernecke.

Für die chemische Unterstützung danke ich vor allem Sonja Locmelis (CVT), Dennes Nettelroth (EDX), Hans-Christoph Schwarz (Gase) und Bastian Hoppe (UV/VIS). Bei euch hat die Chemie gestimmt ;).

Damit diese Arbeit auch gut lesbar geworden ist, danke ich den Korrigierenden Lars, Max, Britta, Anne, Issi, Hendrik, Steffen, Maria, Hubertus, Friedebald, Ursula, Marvin, Gunnar, Lars, Joe und Jan.

Ich danke auch meiner Mensa Crew Issi, Hendrik, Thorsten, Julia, Katharina, Felix, Max und Steffen für ein fast wöchentliches Treffen in der Mensa.

Bei meiner Familie Steffen, Maria und Hubertus möchte ich mich für die Unterstützung und Motivation bedanken. Besonders meiner Katze Tequila, die sich immer riesig gefreut hat, wenn ich in die Heimat kam. Ruhe in Frieden Tequila. Mein herzlichster Dank gilt der lieben Britta, die mich vor allem in den letzten Monaten des Zusammenschreibens mit vollstem Verständnis unterstützt und versorgt hat.

Dann sind da noch meine Kommilitonen und Freunde, ohne die das Studium nicht so viel Wert gewesen wäre, danke an meine Studium-Crew: Ronja, Nik, Lars, Christian, Felix, Max, Julia, Emilie, Steffen, Fabian, Kepler, Anne, Kati, Mira, Nicoletta, Thomas, Thomas, Stephan, Christin, Andre, Chris und Monique. Für das gelegentliche Feierabendbier bei Onkel Olli danke ich Gunnar, Jan, Lars, Johannes, Johannes, Marvin, Felix, Fabian, Andreas, Ina, Marcus, Hannah, Reini, Franzi und zu guter Letzt natürlich auch Onkel Olli.

Weiterhin danke ich meinen Bürokollegen Benedikt Brechtken, Johannes Bayer, Johannes C. Rode, Felix Opiela und Lars Thole für die nette Atmosphäre im Büro.

Auch meinen Freunden aus der Heimat aus dem Hochsauerland danke ich, die ständig nachfragen wann ich fertig bin und was man damit machen kann. Danke an Basti, Sven, Otto, Jakob, Hoschi, Sören, Tini, Robin, Katti, Christian, Simon, Andre, Nico, Ina, Sandra, Cathi, Konstantin, Felix, Parker, Andre und allen anderen die mir gerade nicht einfallen.

Für gelegentliche Wochendenausflüge und Ablenkung danke ich zu guter Letzt den großartigen *Bad Nenndorf Boys* Tscho, Benito, Lukas, Dennis, Georg und Hauke.

*Die Wissenschaft geht nicht immer vorwärts. Es ist ein bisschen wie ein Zauberwürfel. Manchmal musst du mit einem Zauberwürfel mehr Chaos anrichten, bevor du es richtig machen kannst.*

Jocelyn Bell Burnell (Radioastronomin) [156]





