

**Nasschemische Aufbringung von
MoS_x-Dünnschichten
über Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate**

Dissertation

zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III -
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

Von

Jörg Pütz

Saarbrücken

2000

Tag des Kolloquiums: 15.12.2000

Der Dekan: Prof. Dr. R. Hempelmann

Die Berichterstatter: Prof. Dr. M. A. Aegerter
Prof. Dr. W. Possart

Meinen Eltern
Monika und Helmut

Bäume und Gesteine
werden Dich das lehren,
was Du niemals von
Meistern lernen kannst.

Bernhard von Clairvaux

Danksagung

Die experimentellen und gedanklichen Grundlagen der vorliegenden Dissertation entstanden zwischen Februar 1997 und April 2000 in der Abteilung Schichttechnologie des Instituts für Neue Materialien - INM in Saarbrücken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Michel A. Aegerter für die Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe und die mir gewährten Freiräume bei der Gestaltung der Dissertation. Herrn Prof. Dr. Wulff Possart danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Schichttechnologie für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft. Eine besonders fruchtbare und motivierende Zeit jedoch verbinde ich mit den „Zinnsoldaten“ Dietmar Ganz, Guido Gasparro und Christian Göbbert.

Für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung und Interpretation von Analysemethoden möchte ich allen Mitarbeitern des INM herzlich danken. Hier sind insbesondere Dr. Thomas Krajewski (HRTEM), Aude Haettich (REM), Rudolf Karos (XRD), Dr. Sabine Heusing (Elektrochemie) und Michael Laval (Tribologie) zu nennen. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Bock vom Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) in Kaiserslautern für die Durchführung der SNMS-Messungen, Dr. Volker Huch vom Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes für sein Engagement bei den Röntgenstrukturanalysen sowie Marianne Reinert und Stefanie Ridder für die Durchführung der zahlreichen CHN-Elementaranalysen am Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes.

Meiner Schwester Michaela möchte ich für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts danken.

Den herzlichsten Dank aber schulde ich meinen Eltern Monika und Helmut Pütz, die mir mein Studium und meine Promotion erst ermöglicht haben und mir auf meinem Weg stets zur Seite standen.

Kurzfassung

Eine nasschemische Methode zur Herstellung von MoS_x -Dünnschichten ($2 \leq x \leq 3$) über die metallo-organische Abscheidung (MOD) von Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten wurde untersucht. Die Precursoren wurden hierbei aus Diamin-Lösungen mittels Spin-coating auf unterschiedlichen Glas-, Metall- und Keramik-Substraten aufgebracht und anschließend an Luft getrocknet und bei Temperaturen von bis zu 1000°C unter inerten Bedingungen thermisch zersetzt. Im Rahmen der Arbeit wurden die Eigenschaften der Precursoren und Lösungen sowie deren Einflüsse auf die Eigenschaften der resultierenden MoS_x -Schichten untersucht. Vor diesem Hintergrund wurden die Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate $(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{MoS}_4$ ($2 \leq n \leq 8$) durch Sulfidierung oder Kationenaustausch synthetisiert und hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und ihres Thermolyseverhaltens charakterisiert. Eine strukturelle Untersuchung der Diamin-Lösungen ergab eine starke intermolekulare Vernetzung, in deren Folge beim Trocknen zusätzliches Diamin eingebunden wird. Ein wesentlicher Punkt bei der Trocknung der aufgetragenen Flüssigfilme ist ein schnelles Aufheizen, um eine Auskristallisation des Precursors zu verhindern. Die erhaltenen MoS_x -Schichten sind metallisch-violett und homogen, besitzen jedoch einen Kohlenstoff-Gehalt von etwa 10-20 Gew.-%, der die Kristallisation des MoS_2 maßgeblich beschränkt. Als Ursache dieser Kohlenstoff-Verunreinigung ist eine Reaktion der organischen Zersetzungsprodukte unter Reduktion des zwischenzeitlich auftretenden MoS_3 zu nennen. Neben der Morphologie und Zusammensetzung der Schichten wurden auch die optischen Eigenschaften, die Gleitreibungseigenschaften sowie die elektrochemische Li-Beladung und die Möglichkeiten zur Konvertierung der Schichten untersucht.

Abstract

A wet-chemical method for the preparation of MoS_x ($2 \leq x \leq 3$) thin films by the metallo-organic deposition (MOD) of alkyldiammonium-tetrathiomolybdates has been investigated. The precursors were deposited from their diamine solutions by spin-coating on several glass, metal and ceramic substrates and were subsequently dried in air and decomposed under inert N_2 -atmosphere at temperatures up to 1000°C . The thesis describes both the properties of the precursors and the solutions as well as their influence on the properties of the resulting MoS_x thin films. The alkyldiammonium-tetrathiomolybdates $(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{MoS}_4$ ($2 \leq n \leq 8$) hence were synthesised by sulfidation or cation-exchange and characterised in regard to their crystal structure and their thermolytical behaviour. A structural characterisation of the diamine solutions revealed a strong intermolecular cross-linking resulting in an incorporation of additional diamine on drying. An important step during the drying of the liquid film is a fast heating in order to avoid a crystallisation of the precursor. The resulting films are homogenous and exhibit a metallic-purple lustre. However, they contain up to 10-20 wt-% of carbon that substantially restricts the crystallisation of the MoS_2 . The origin of these impurities is to be found in a reaction of the organic decomposition products with the intermediately formed MoS_3 . In addition to the morphology and the composition of the coatings, their optical and tribological properties as well as the electrochemical Li-capacity and their potential conversion were investigated

Inhalt

Häufig gebrauchte Abkürzungen	XV
Häufig gebrauchte Symbole	XVII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Molybdän–Schwefel-Verbindungen.....	3
2.1.1 Molybdändisulfid, MoS ₂	3
2.1.2 Molybdäntrisulfid, MoS ₃	8
2.1.3 Molybdän–Thio-Ionen.....	10
2.1.4 Thermisches Verhalten	12
2.2 Anwendungen der Molybdänsulfide.....	15
2.2.1 Reibungsminderung.....	15
2.2.2 Katalytische Hydrierung.....	15
2.2.3 Li-Intercalation	16
2.2.4 Photoelektrochemie und Photovoltaik.....	17
2.3 MoS _x -Dünnschichten.....	19
2.3.1 Gasphasenabscheidung	20
2.3.2 Flüssigphasenabscheidung.....	21
2.3.3 Flüssigfilm-Beschichtung	22
2.3.4 Chemische Umwandlung (Konvertierung).....	23
2.3.5 Schichten mit Typ II-Struktur.....	24
2.4 Die metallorganische Beschichtung (MOD)	25
2.4.1 Grundlagen der MOD	25
2.4.2 Precursoren der MOD.....	26
2.4.3 Nassbeschichtungs-Verfahren.....	27
2.4.4 Schleuderbeschichtung (Spin-Coating)	28
3 Auswahl des Precursor-Lösemittel-Systems	31
3.1 Tetrathiomolybdate als Precursoren der MOD.....	31
3.2 Lösungsverhalten der Tetrathiomolybdate	31
3.3 Beschichtungsfähigkeit der Lösungen.....	35
4 Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate	37
4.1 Synthese der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate.....	37
4.1.1 Sulfidierung von Molybdat-Lösungen.....	37
4.1.2 Kationenaustausch in Lösung ausgehend von (NH ₄) ₂ MoS ₄	39

4.2	Charakterisierung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate	39
4.2.1	Eigenschaften und Aussehen	39
4.2.2	Spektroskopische Charakterisierung	41
4.2.3	Röntgen-Pulverdiffraktometrie.....	44
4.2.4	Röntgen-Einkristallstrukturanalyse	44
4.3	Thermolyse der Precursoren.....	53
4.3.1	Thermoanalyse des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate	53
4.3.2	Thermoanalyse anderer Tetrathiomolybdate	65
4.3.3	Elementaranalyse.....	70
4.3.4	Pyknometrische Dichte.....	72
4.3.5	DRIFT-Spektroskopie	74
4.3.6	Röntgenographische Untersuchung.....	79
4.3.7	Diskussion - Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate.....	84
4.4	Reduktive thermische Behandlung der Precursoren.....	92
4.5	Schlussfolgerungen - Herstellung und Eigenschaften der Precursoren.....	94
5	Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate	97
5.1	Herstellung der Lösungen	97
5.2	Eigenschaften der Lösungen	98
5.2.1	Vorbetrachtung	98
5.2.2	Beschreibung der Lösungen	101
5.2.3	Pyknometrische Dichte.....	101
5.2.4	Dynamische Viskosität.....	102
5.2.5	Elektrische Leitfähigkeit.....	104
5.3	Spektroskopische Charakterisierung der Lösungen	105
5.3.1	UV-VIS-Spektroskopie	105
5.3.2	Raman-Lösungsspektroskopie.....	107
5.4	Thermisches Verhalten der Lösungen	112
5.5	Diskussion - Zusammensetzung und Struktur der Lösungen.....	114
5.6	Schlussfolgerungen - Eigenschaften der Lösungen.....	116
6	MoS_x-Schichten	117
6.1	Herstellung der Schichten	117
6.1.1	Aufbringung der Precursor-Lösung.....	117
6.1.2	Thermische Behandlung.....	118
6.1.3	Bestimmung thermischer Parameter des Heizprozesses	120
6.1.4	Thermoanalyse der Schichten.....	125
6.2	Zusammensetzung und Aufbau der Schichten	126
6.2.1	Schichtdicke und Schrumpfung.....	126
6.2.2	SNMS-Tiefenprofile.....	135

6.3	Spektroskopische Charakterisierung	143
6.3.1	IR-Transmission.....	143
6.3.2	Optische Transmission und Reflexion.....	146
6.3.3	Optisches Absorptionsverhalten	150
6.4	Strukturanalyse	156
6.4.1	Röntgenographische Untersuchung	156
6.4.2	Raster-Elektronenmikroskopie (REM).....	170
6.4.3	Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM).....	175
6.5	Diskussion - Zusammensetzung, Morphologie und Aufbau der MoS _x -Schichten	180
6.6	Anwendungsbezogene Eigenschaften	186
6.6.1	Li-Intercalation	186
6.6.2	Tribologische Untersuchung.....	198
6.7	Konvertierungsreaktionen.....	203
6.7.1	Formiergas-Atmosphäre	203
6.7.2	Ammoniak-Atmosphäre.....	207
6.8	Schlussfolgerungen - Herstellung und Eigenschaften der Schichten	208
7	Abschließende Betrachtung	213
Anhang A	Experimentelle Grundlagen	218
A.1	Synthese der Precursoren.....	218
A.1.1	Hinweise zum Arbeiten mit Schwefelwasserstoff (H ₂ S).....	218
A.1.2	Ammonium-tetrathiomolybdat, (NH ₄) ₂ MoS ₄	219
A.1.3	Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate, (H ₃ N-C _n H _{2n} -NH ₃)MoS ₄	219
A.1.4	<i>tert</i> -Butylammonium-tetrathiomolybdat, (tBuNH ₃) ₂ MoS ₄	221
A.1.5	Tetraalkylammonium-tetrathiomolybdate, (R ₄ N) ₂ MoS ₄	222
A.1.6	Tetraphenylphosphonium-tetrathiomolybdat, (Ph ₄ P) ₂ MoS ₄	223
A.1.7	Tris(ethylendiamin)nickel(II)-tetrathiomolybdat, Ni(EDA) ₃ MoS ₄	224
A.2	Schichtherstellung.....	224
A.2.1	Beschichtungslösungen.....	225
A.2.2	Vorbehandlung der Substrate.....	226
A.2.3	Beschichtungsvorgang	227
A.2.4	Temperaturbehandlung	227
A.2.5	Mehrfachbeschichtung.....	228
A.2.6	Bestimmung der Aufheizrate	229
A.3	Methoden der Precursor-Charakterisierung.....	229
A.3.1	CHN-Elementaranalyse	229
A.3.2	ICP-OES	229
A.3.3	Raman-Pulverspektroskopie	230
A.3.4	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	231

A.3.5	Röntgen-Einkristallstrukturanalyse	233
A.3.6	Thermoanalyse.....	233
A.3.7	DRIFT-Spektroskopie	234
A.3.8	Dichtebestimmung.....	234
A.4	Methoden der Lösungs-Charakterisierung	234
A.4.1	Viskositätsmessung	234
A.4.2	Dichtebestimmung.....	235
A.4.3	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.....	235
A.4.4	UV-VIS-Spektroskopie	235
A.4.5	Raman-Lösungsspektroskopie.....	236
A.4.6	Thermoanalyse der Lösungsrückstände.....	236
A.5	Methoden der Dünnschichtanalyse	236
A.5.1	Schichtdickenbestimmung.....	236
A.5.2	Thermoanalyse des Schichtmaterials.....	237
A.5.3	IR-Transmissionspektroskopie.....	237
A.5.4	Optische Spektroskopie	237
A.5.5	Streifende Röntgenbeugung (GXRD)	239
A.5.6	Lichtmikroskopie.....	239
A.5.7	REM.....	239
A.5.8	HRTEM	240
A.5.9	Elektronenbeugung (ED).....	240
A.5.10	SNMS-Tiefenprofil-Analyse	240
A.5.11	Elektrochemische Li-Beladung	241
A.5.12	Reibungskoeffizient.....	242
Anhang B	Liste der Chemikalien und Substrate	243
Anhang C	Geräteverzeichnis	244
Anhang D	DTA-TG	245
Anhang E	Raman-Pulverspektren	247
Anhang F	Röntgen-Pulverdiffraktogramme	249
Anhang G	Röntgen-Einkristallstrukturdaten	254
	Literaturverzeichnis	257
	Publikationen und Präsentationen im Rahmen der Dissertation	267

Häufig gebrauchte Abkürzungen

12PDA	1,2-Diaminopropan (Propylendiamin)
13PDA	1,3-Diaminopropan (Trimethylendiamin)
14BDA	1,4-Diaminobutan (Putrescin)
15PMDA	1,5-Diamino-2-methylpentan
16HDA	1,6-Diaminohexan (Hexamethylendiamin)
18ODA	1,8-Diaminooctan
a.u.	willkürliche Einheiten (<i>arbitrary units</i>)
Abb.	Abbildung
Abschn.	Abschnitt
ARE	Aktiviert reaktive Bedampfung (<i>activated reactive evaporation</i>)
ber.	berechnet
Bu	Butyl, $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
bzw.	beziehungsweise
CBD	Chemische Badabscheidung (<i>chemical bath deposition</i>)
CHN-	Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- (Elementaranalyse)
CA	Chronoamperometrie (<i>chronoamperometry</i>)
CE	Chronopotentiometrie (<i>chronopotentiometry</i>)
CV	Cyclovoltammetrie (<i>cyclic voltammetry</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>chemical vapour deposition</i>)
DA	Diamin (Alkyldiamin)
DIN	Deutsche Industrie-Norm
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTA	Differenz-Thermoanalyse (<i>differential thermo analysis</i>)
ECD	Elektrochemische Abscheidung (<i>electrochemical deposition</i>)
ED	Elektronenbeugung (<i>electron diffraction</i>)
EDA	1,2-Diaminoethan (Ethylendiamin)
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
ESCA	Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (<i>electron spectroscopy for chemical analysis</i>)
et al.	<i>et alii</i> (und andere)
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
GXRD	Streifende Röntgenbeugung (<i>grazing incidence X-ray diffraction</i>)
h	Stunde(n)
HB	Wasserstoffbindung (<i>hydrogen bond, hydrogen bonding</i>)
HDN	Hydrodenitrogenierung
HDS	Hydrodesulfurierung

XVI *Häufig gebrauchte Abkürzungen*

HRTEM	Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (<i>high resolution transmission electron microscopy</i>)
IBAD	Ionenstrahlunterstützte Abscheidung (<i>ion-beam assisted deposition</i>)
ICP-OES	Optische Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>inductively coupled plasma optical emission spectroscopy</i>)
IR	Infraroter Spektralbereich (<i>infrared</i>)
ITO	Zinn-dotiertes Indiumoxid (<i>indium tin oxide</i>)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
KW	Kohlenwasserstoff
lg	dekadischer Logarithmus
Lit.	Literatur
LM	Lösemittel
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
min	Minute(n)
MOCVD	Metallorganische chemische Gasphasenabscheidung (<i>metal-organic chemical vapour deposition</i>)
MOD	Metallorganische Abscheidung (<i>metal(lo)-organic deposition</i>)
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode (<i>normal hydrogen electrode</i>)
NIR	Nahes Infrarot (<i>near infrared</i>)
PC	Propylencarbonat
PEC	photoelektrochemisch / Photoelektrochemie (<i>photoelectrochemistry</i>)
Ph	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
PV	Photovoltaik
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>physical vapour deposition</i>)
Q	Chalkogen (S, Se, Te)
R	Alkyl-Rest
REM	Raster-Elektronenmikroskopie
s. / s.a.	siehe / siehe auch
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (<i>secondary neutral mass spectrometry</i>)
tBu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie (<i>thermo gravimetry</i>)
UV	Ultravioletter Spektralbereich (<i>ultraviolet</i>)
vdWE	van-der-Waals-Epitaxie
vdWR	van-der-Waals-Rheotaxie
VIS	Sichtbarer Spektralbereich (<i>visible</i>)
vgl.	vergleiche
vs.	versus (gegen)
XRD	Röntgenbeugung, Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)

Häufig gebrauchte Symbole

1 <i>T</i> -	vgl. Ramsdell-Notation (s. ² , S. 4)
2 <i>H</i> -	vgl. Ramsdell-Notation (s. ² , S. 4)
3 <i>R</i> -	vgl. Ramsdell-Notation (s. ² , S. 4)
α	Absorptionskoeffizient, cm^{-1}
α_{550}	Absorptionskoeffizient bei 550 nm, cm^{-1}
β_{hkl}	Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität, $^{\circ}$
δ	<i>in-plane</i> Deformationsschwingung
δ_s	symmetrische Deformationsschwingung (<i>bending</i>)
δ_{as}	asymmetrische Deformationsschwingung (<i>bending</i>)
ϵ	molarer Extinktionskoeffizient, $1000 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
ϵ_r	Relative Dielektrizitätskonstante, ϵ/ϵ_0
η	dynamische Viskosität, $\text{mPa} \cdot \text{s}$
η_{max}	maximaler Wirkungsgrad (PV, PEC)
Θ	Beugungswinkel, $^{\circ}$
μ	Reibungskoeffizient
μ	verbrückender Ligand
μ_3	dreifach-verbrückender Ligand
ν	Frequenz elektromagnetischer Wellen, s^{-1}
	kinematische Viskosität, mm^2/s
	Streckschwingung
ν_s	symmetrische Streckschwingung
ν_{as}	asymmetrische Streckschwingung
ρ	Dichte, g/cm^3
ω	Bezeichnung der endständigen Stellung in der Alkyl-Kette
ω	Winkelgeschwindigkeit, s^{-1}
	Kippschwingung (<i>wagging</i>)
<i>a</i>	amorph
A_1	Exciton des MoS_2 , Anfangsglied einer Rydberg-Serie
B_1	Exciton des MoS_2 , Anfangsglied einer Rydberg-Serie
<i>c</i>	Stoffmengenkonzentration, mol/l
<i>C</i>	Basiszentriertes Gitter, Raumgruppensymbol nach Hermann-Mauguin
	Exciton des MoS_2
<i>d</i>	Schichtdicke, nm
	Orbitalsymbol
d_0	Schichtdicke nach Trocknung, nm
<i>D</i>	Exciton des MoS_2
D_{hkl}	Mittlere Kristallitgröße senkrecht zur (<i>hkl</i>)-Ebene, nm
<i>e</i>	Verdampfungsrate beim Spin-Coating
<i>E, E₁, E₂</i>	Potential, V

XVIII *Häufig gebrauchte Symbole*

E	Exciton des MoS ₂
$E, E(\lambda)$	Extinktion
E_g	Bandlücke, eV
E_T^N	Empirischer, normalisierter Parameter der Lösemittelpolarität nach Reichardt
F	Exciton des MoS ₂
h	Plancksches Wirkungsquantum, $h = 6.62608 \times 10^{-34}$ Js
i	Stromdichte, A/cm ²
i.p.	<i>in-plane</i> (in der Ebene)
k	Formfaktor der Scherrer-Gleichung
m	Masse, kg
M	Molmasse, g/mol
n	Stoffmenge, mol
n	stöchiometrischer Koeffizient
n-	n-halbleitend
p-	p-halbleitend
P	Primitives Gitter, Raumgruppensymbol nach Hermann-Mauguin
q	Ladungsdichte, C/cm ²
R	Reflexion, Reflexionsgrad
R_{\square}	Flächenwiderstand, Ω_{\square}
s	Lineare Schrumpfung
T	Transmission, Transmissionsgrad
t	Zeit, s
	Torsionsschwingung (<i>twisting</i>)
U/min	Umdrehungen pro Minute
z	Ladungszahl (Massenspektrometrie)
Z	Bandübergang des MoS ₂

1 Einleitung und Zielsetzung

Die moderne Dünnschichttechnologie entwickelt sich zunehmend zu einer Schlüsseltechnologie der Materialentwicklung. Dünne Schichten dienen nicht mehr allein der Dekoration oder dem Schutz des Trägers, sondern übernehmen mehr und mehr eigenständige Aufgaben im Bereich elektrischer, optischer und magnetischer Anwendungen. Derartige Funktionsschichten vereinen die hochspezifischen Eigenschaften des Schichtmaterials mit den bewährten Eigenschaften traditioneller Trägermaterialien wie Gläsern, Metallen und in zunehmendem Maße auch Kunststoffen und tragen somit wesentlich zur Wertschöpfung bei. Eine maßgeschneiderte Anpassung von Werkstoffeigenschaften wird möglich.

Die wachsenden Anforderungen an Funktionsschichten machen den Einsatz neuer und zunehmend komplexer Schichtmaterialien erforderlich. Eine erhebliche Bedeutung haben die Chalkogenide¹ erlangt, die als Verbindungshalbleiter neue Anwendungsfelder in der Photovoltaik und Photoelektrochemie [1, 2], der Thermoelektrizität [3] und der Optoelektronik [4] erschließen helfen sollen. In den letzten Jahren hat hier das Molybdändisulfid (MoS_2) aus der Gruppe der Übergangsmetall-Dichalkogenide vermehrt Aufmerksamkeit auf sich gezogen. So besitzt es bereits eine hohe technologische Bedeutung als Trockenschmierstoff zur Reibungs- und Verschleißminderung vor allem im Bereich der Luft- und Raumfahrt [5] sowie als Katalysator in der Petrochemie (Hydrodesulfurierung) [6]. Seine halbleitenden Eigenschaften haben dieses Material zudem zu einem Hoffnungsträger für die Photovoltaik und Photoelektrochemie gemacht [2]. Der Einsatz entsprechender Funktionsschichten scheitert bisher jedoch vielfach an einer geeigneten Beschichtungstechnologie.

Die Vielfalt der Anwendungen und die zum Teil sehr unterschiedlichen Eigenschaften der Chalkogenide erfordern eine sehr breit gefächerte Auswahl an Beschichtungsverfahren zur Aufbringung der Schichten. Die Wahl des jeweiligen Verfahrens richtet sich hierbei zum einen nach den geforderten Schichteigenschaften wie etwa der Schichtdicke, Homogenität und Kristallinität, zum anderen nach dem zu verwendenden Substrat, durch dessen Größe, Form und maximale Verarbeitungstemperatur Vorgaben gemacht werden. Nicht zuletzt spielen jedoch auch die Investitions- und Betriebskosten des Verfahrens eine maßgebliche Rolle. Neben der physikalischen Dampfphasenabscheidung (PVD) kommt der chemischen Dampfphasenabscheidung (CVD) aufgrund der niedrigen Abscheidetemperatur und der flexiblen Substratgeometrie eine steigende Bedeutung zu. Insbesondere im Bereich der Photovoltaik, bei der die großflächige und kostengünstige Produktion im Vordergrund steht, werden vermehrt nasschemische Methoden wie die chemische Badabscheidung (CBD) und

¹ In Anlehnung an die angelsächsische Literatur werden unter dem Begriff der Chalkogenide die Sulfide, Selenide und Telluride zusammengefasst, wohingegen die Oxide als eigenständig betrachtet werden. Die Gruppenbezeichnung Chalkogene (\equiv Erzbildner) für die Elemente der VI. Hauptgruppe rührt dabei von der maßgeblichen Beteiligung am Aufbau der natürlichen Erze in Form der Oxide und Sulfide her.

die elektrochemische Abscheidung (ECD) eingesetzt [7, 8]. Dagegen sind bisher nur wenige Untersuchungen zur Aufbringung von Chalkogeniden über die Verfahren der Flüssigfilm-Abscheidung beschrieben, wie sie bei den oxidischen Materialien basierend auf dem *Sol-Gel-Prozess* [9] oder der *metallorganischen Abscheidung* (MOD) [10, 11] zur Verfügung stehen. Mit Hilfe dieser Methoden könnten die hohe Flexibilität und die niedrigen Prozesskosten der Flüssigfilm-Beschichtungsverfahren und verwandter Druckverfahren auch für die Chalkogenide erschlossen werden. Eine Übertragung des Sol-Gel-Prozesses auf die Gruppe der Chalkogenide ist bisher jedoch nur bedingt gelungen [12-16], da die betreffenden HQ- und RQ-Gruppen ($Q = S, Se, Te$) eine deutlich geringere Kondensationstendenz besitzen als die entsprechenden Sauerstoff-Verbindungen.

Vor diesem Hintergrund untersucht die vorliegende Arbeit die Möglichkeiten zur Herstellung dünner MoS_x -Schichten ($2 \leq x \leq 3$) über die metallorganische Abscheidung (MOD), bei der ein *Precursor* (eine stoffliche Vorstufe) als flüssiger Lösungsfilm auf dem Substrat aufgebracht wird und anschließend unter thermischer Zersetzung das gewünschte Material bildet. Als grundlegendes Precursor-System sollen hierzu die Tetrathiomolybdate (MoS_4^{2-}) eingesetzt werden, deren thermische Zersetzung vielfach zur Synthese von MoS_3 und MoS_2 genutzt wird [17].

Ein Schwerpunkt der Arbeiten wird auf der Entwicklung und Untersuchung eines geeigneten Precursor-Lösemittel-Systems zur metallorganischen Abscheidung sowie dessen Anwendung in der Beschichtung liegen. Die erhaltenen Schichten sollen anschließend auf ihre Struktur und Zusammensetzung aber auch auf anwendungsspezifische Eigenschaften hin charakterisiert werden. Eine zentrale Aufgabe wird hierbei sein, die Einflüsse der Thermolyse und der Struktur der eingesetzten Precursoren und Lösungen auf die Zusammensetzung und Morphologie der hieraus abgeschiedenen Schichten zu untersuchen.

Die Strukturierung der Arbeit folgt im Wesentlichen der experimentellen Vorgehensweise bei der Beschichtung. Kapitel 2 behandelt zunächst einige wesentliche Grundlagen zu den Molybdän-Schwefel-Verbindungen und den MoS_x -Dünnschichten. Vor dem Hintergrund der Zielsetzung der Arbeit wird hier zudem auf die metallorganische Abscheidung sowie die Flüssigfilm-Beschichtungsverfahren eingegangen. Hieran schließt sich die Darstellung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse an, in der zunächst die Auswahl geeigneter Precursoren und Lösemittel für die MOD (Kapitel 3) beschrieben wird. Ein eigenes Kapitel ist jeweils der Herstellung und Charakterisierung der eingesetzten Precursoren (Kapitel 4), deren Lösungen (Kapitel 5) sowie der hieraus aufgetragenen Schichten (Kapitel 6) gewidmet. Eine abschließende Betrachtung und ein Ausblick auf die Perspektiven der MOD in Kapitel 7 schließen den Hauptteil ab. Die experimentelle Beschreibung der durchgeführten Synthesen und Charakterisierungsmethoden ist - soweit sie für das Verständnis des Hauptteils nicht erforderlich ist - im Anhang A dokumentiert.

2 Grundlagen

2.1 Molybdän-Schwefel-Verbindungen

In der Literatur werden zahlreiche binäre Molybdänsulfide beschrieben, deren Existenz jedoch nicht in allen Fällen gesichert ist [17, 18]. Neben MoS_2 und Mo_2S_3 , die als einzige Phasen im Mo–S-System auftreten und direkt aus den Elementen darstellbar sind, ist insbesondere MoS_3 untersucht worden. Eine amorphe Phase der Zusammensetzung Mo_2S_5 wurde beschrieben [19, 20] und steht vermutlich mit dem ebenfalls amorphen MoS_3 in Verbindung [17]. Mo_3S_4 (Mo_6S_8) wurde durch Auslaugen von Chevrel-Phasen erhalten [17].

Aufgrund der Bedeutung der strukturellen und thermischen Eigenschaften von MoS_2 und MoS_3 für die Herstellung dünner Filme, werden die beiden Verbindungen in den nachfolgenden Abschnitten eingehend behandelt. Im Anschluss daran erfolgt eine Beschreibung der mit den Sulfiden eng verbundenen Molybdän–Thio-Ionen, die als Ausgangsstoffe für die Synthese der Sulfide dienen können.

2.1.1 Molybdändisulfid, MoS_2

Gewinnung und Darstellung

Molybdändisulfid (MoS_2) kommt in großen Mengen natürlich als Molybdänit vor, aus dem es durch Flotation gewonnen wird. Das Mineral stellt nicht nur die wichtigste Quelle für technisches MoS_2 dar, sondern ist auch eine bedeutende Ausgangsverbindung zur Gewinnung von Molybdänmetall und dessen Verbindungen [5]. Trotz der wechselnden Reinheit des natürlichen Produktes spielt synthetisches MoS_2 bisher nur eine untergeordnete Rolle. Lediglich für den Einsatz in der Katalyse oder als Halbleiter wird auf die synthetische Herstellung zurückgegriffen, die meist auf der Sulfidierung von Mo oder MoO_3 oder der Zersetzung von Tetrathiomolybdaten (s.a. Abschn. 2.1.4) beruht. Daneben lässt sich MoS_2 elektrochemisch durch kathodische Reduktion schwefelhaltiger Mo(VI)-Lösungen herstellen (s. Abschn. 2.3.2).

Physikalische Eigenschaften

MoS_2 ist ein dunkelblau-grauer bis schwarzer, kristalliner Feststoff mit einem graphitartigen Aussehen und halbleitenden Eigenschaften. Es ist hydrophob und fühlt sich zwischen den Fingern zerrieben fettig an. Seine grundlegenden physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengefasst.

Tab. 1: Physikalische Eigenschaften von MoS₂ [1317-33-5] [17].

Molmasse	160.06 g/mol	
Farbe	blau-grau bis schwarz	
Dichte	4.8-5.0 g/cm ³	
Kristallstruktur ²	hexagonal	rhomboedrisch
	2H-MoS ₂	3R-MoS ₂
	Raumgruppe $P 6_3 / mmc, D_{6h}^4$	Raumgruppe $R 3m, C_{3v}^5$
	a = 3.16 Å, c = 12.29 Å	a = 3.17 Å, c = 18.38 Å
Mohssche Härte	1.0-1.5 (Kristallflächen) 7-8 (Kristallenden) [5]	
Natürliches Vorkommen	Molybdänit (2H- bzw. 3R-MoS ₂) Jordisit (amorphes MoS ₂)	
α_{550}	10^5 - 10^6 cm ⁻¹	
E_g	~ 1.2 eV (1040 nm) (indirekt) ~ 1.8 eV (690 nm) (direkt)	
Thermisches Verhalten	Vakuum: ab 1250°C Sublimation Stickstoff: ab 1600°C inkongruentes Schmelzen Luft: ab 390°C Oxidation zu MoO ₃	

Struktur

Kristallines MoS₂ besitzt eine *Schichtenstruktur*, die sich aus der Stapelung von SMOs-Lagen ergibt (Abb. 1). Die Schwefel-Atome bilden hierin hexagonale Lagen kantenverknüpfter trigonaler Prismen, in deren Zentrum sich das Molybdän-Atom befindet. Während innerhalb der Lagen kovalente Mo–S-Bindungen vorliegen, besteht zwischen Schwefel-Atomen benachbarter Lagen nur ein schwacher Zusammenhalt durch van der Waals-Kräfte. Die MoS₂-Lagen lassen sich dadurch leicht gegenseitig verschieben, woraus sich eine leichte Spaltbarkeit der MoS₂-Kristalle entlang der c-Achse ergibt. In dieser sogenannten van der Waals-Lücke existieren oktaedrische und tetraedrische Zwischengitterplätze, die von Fremdatomen unter Bildung von Einlagerungsverbindungen besetzt werden können (s. Abschn. 2.2.3).

Die Dicke der SMOs-Lage beträgt 3.17 Å mit einem Mo–Mo-Abstand von 3.16 Å (Gitterkonstante *a*). Für den Abstand der Lagenmittelpunkte ergibt sich ein Wert von 6.16 Å, für den Abstand der Mo-Atome zweier Lagen 6.49 Å. Der van der Waals-Abstand zwischen den SMOs-Lagen beträgt somit etwa 2.98 Å.

² Die Ramsdell-Notation zur Beschreibung schichtartiger Strukturen gibt die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle an, gefolgt von der grundlegenden Kristallstruktur abgekürzt als Großbuchstabe (*R*, *H*, *T*). Zur Unterscheidung unterschiedlicher Anordnungen wird ein Index nachgestellt.

Aufgrund unterschiedlicher Stapelfolgen derartiger Lagenpakete sind mehrere Polytypen denkbar, von denen jedoch lediglich die hexagonale $2H_1$ - (vereinfacht $2H$ -) (vgl. ², S. 4) und die rhomboedrische $3R$ -Struktur in natürlichen und synthetischen Kristallen auftreten [17]. Eine metastabile metallische $1T$ - MoS_2 -Phase mit oktaedrischer Koordination des Mo wurde in jüngster Zeit durch Oxidation der Intercalationsverbindung KMoS_2 erhalten [21, 22].

An der Basisfläche des Kristalls existieren keine unbesetzten Orbitale oder freien Bindungen (sogenannte *dangling bonds*). Dies äußert sich zum einen in der beschriebenen schwachen van der Waals-Wechselwirkung der Lagen untereinander, zum anderen in einer chemischen Reaktionsträgheit an den beschriebenen Kristallflächen (s.a. unten, Bandstruktur). An den Enden der SMoS -Lagen treten jedoch freie Bindungen auf, die meist durch Fremdatome oder Bindungen zu anderen Kristalliten abgesättigt werden.

Aus der Schichtenstruktur des MoS_2 ergibt sich auch eine ausgeprägte Anisotropie physikalischer Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit und des Absorptionskoeffizienten. Zur Angabe der betrachteten Kristallachsen wird deshalb in der Regel mit Hilfe der Indizes \parallel und \perp die Orientierung parallel bzw. senkrecht zur c -Achse gekennzeichnet. Im Falle von MoS_2 -Schichten werden die unterschiedlichen Orientierungsmöglichkeiten der MoS_2 -Kristallite zum Substrat nach BUCK [24] bei senkrechter Anordnung der basalen Ebenen zum Substrat ($\parallel c$) als *Typ I*, bei paralleler Anordnung ($\perp c$) als *Typ II* bezeichnet.

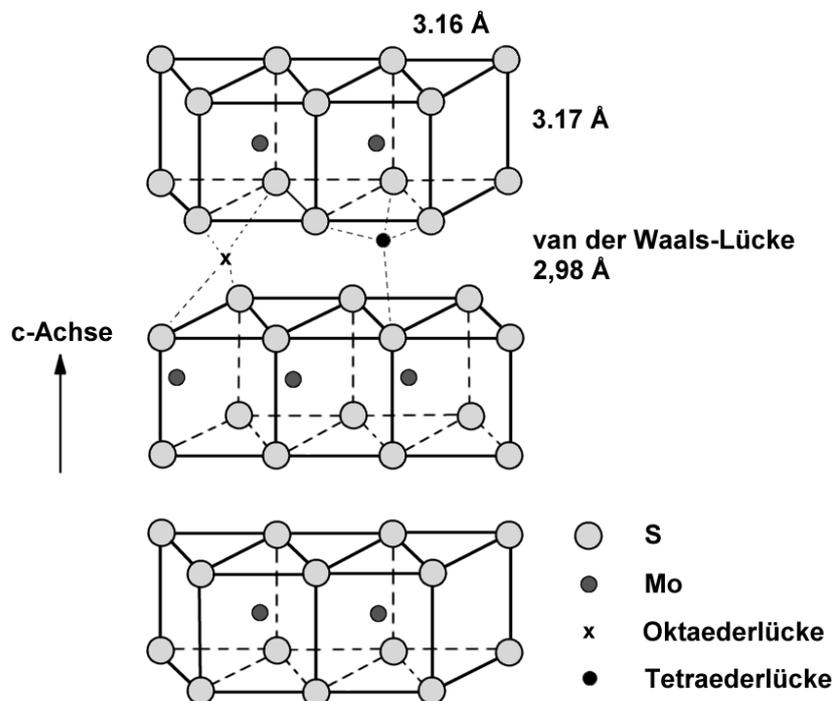


Abb. 1: Schematische Darstellung der $2H$ - MoS_2 -Gitterstruktur aus kantenverknüpften, trigonalen Prismen [23].

Bandstruktur

MoS₂ ist ein d-Band-Halbleiter mit einem indirekten Bandübergang bei etwa 1.2 eV (~1040 nm). In einem Ausschnitt der Bandstruktur des 2H-MoS₂ in Abb. 2 lässt sich diese indirekte Bandlücke als Übergang zwischen dem Valenzband am Punkt Γ und dem Minimum des Leitungsbandes in Mitte der Brillouin-Zone zwischen Γ und K erkennen (E_g). Ein direkter Bandübergang wird bei etwa 1.8 eV (~690 nm) als Übergang am K -Punkt beobachtet. Unmittelbar hieran schließen sich auf der höherenergetischen Seite zwei excitonische Rydberg-Serien an, deren Anfangsglieder A_1 und B_1 bei etwa 1.84 bzw. 2.03 eV (300 K) liegen [25]. Das Auftreten dieser *Excitonen* nahe der Absorptionskante ist ein charakteristisches Merkmal der optischen Spektren der schichtartig aufgebauten Mo- und W-Chalkogenide [26]. Ein weiter Bandübergang Z aus dem Inneren des Valenzbandes wird ebenso von zwei Excitonen begleitet, die als C und D bezeichnet werden und bei Energien von 2.75 bzw. 3.16 eV zu finden sind [26].

Der für den Bandübergang relevante Γ_4^- -Zustand des oberen Valenzbandes wird von Mo- d_{z^2} - und S- p_z -Orbitalen gebildet, die nicht an der Bindungsbildung beteiligt sind, sondern anti-bindenden Charakter besitzen [27]. Hieraus resultiert die hohe Beständigkeit des MoS₂ gegenüber Photokorrosion (s.a. Abschn. 2.2.4) [27]³.

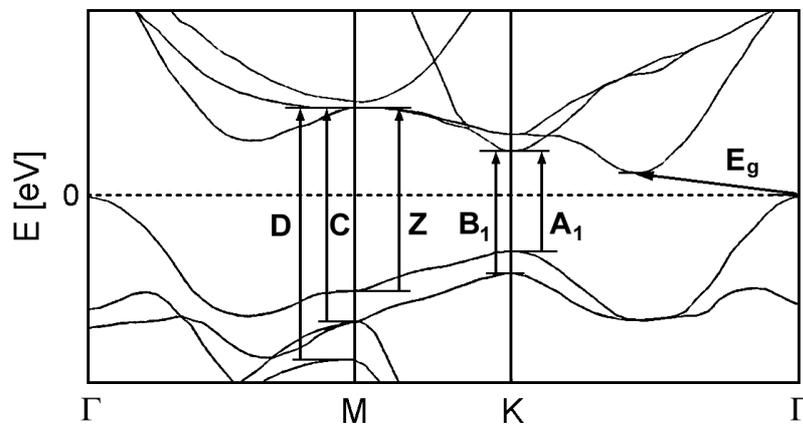


Abb. 2: Ausschnitt aus der Bandstruktur des 2H-MoS₂ nach COEHOORN et al. [27-29].

Optische Eigenschaften

Das optische Absorptionsverhalten des MoS₂ wird durch zahlreiche Bandübergänge und Excitonen geprägt, deren Absorptionsbanden in Abb. 3a für ein dünnes Kristallblättchen sowie eine dünne Schicht dargestellt sind [30]. Der indirekte Bandübergang bei etwa 1040 nm

³ Bei Halbleitern wie CdS findet die elektronische Anregung hingegen in bindenden Orbitalen statt, was zu einer Schwächung der betreffenden Bindungen bei Anregung führt.

(1.2 eV) zeigt sich hier als schwache und breite Absorption, wohingegen der direkte Übergang bei etwa 690 nm (1.8 eV) in dieser Darstellung nicht zu sehen ist. An diesen direkten Bandübergang schließen sich zwei excitonische Rydberg-Serien mit den Anfangsgliedern A_1 und B_1 bei etwa 674 bzw. 611 nm an [25]. Weitere Excitonen finden sich im Anschluss an einen nicht spezifizierten direkten Übergang bei etwa 500 nm. Diese als C und D bezeichneten Excitonen liegen bei Wellenlängen von etwa 450 bzw. 392 nm [26]. Im Bereich zwischen 300-350 nm wird ein weiterer Übergang beobachtet, dessen Excitonen E und F in der Auftragung nicht mehr dargestellt sind. Der Absorptionskoeffizient des MoS_2 liegt im Bereich der A- und B-Serien bei etwa $2\text{-}3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [17]. Ein Vergleich der beiden aufgeführten Spektren zeigt im Falle der MoS_2 -Dünnschicht schwache und breite Excitonen-Banden, während diese bei der einkristallinen Probe deutlich getrennt und ausgeprägt sind, was zum einen auf die unterschiedliche Kristallitgröße und -ausrichtung, aber auch auf einen unterschiedlichen Grad an Verunreinigungen zurückgeführt werden kann⁴.

Die optische Dispersion des $2H\text{-MoS}_2$ ist in Abb. 3b für den Bereich 0.7-2.5 μm dargestellt. Aus dem hohen Brechungsindex im sichtbaren Bereich des Spektrums ergibt sich eine ausgeprägte Reflexion, die den metallischen Glanz des $2H\text{-MoS}_2$ erklärt.

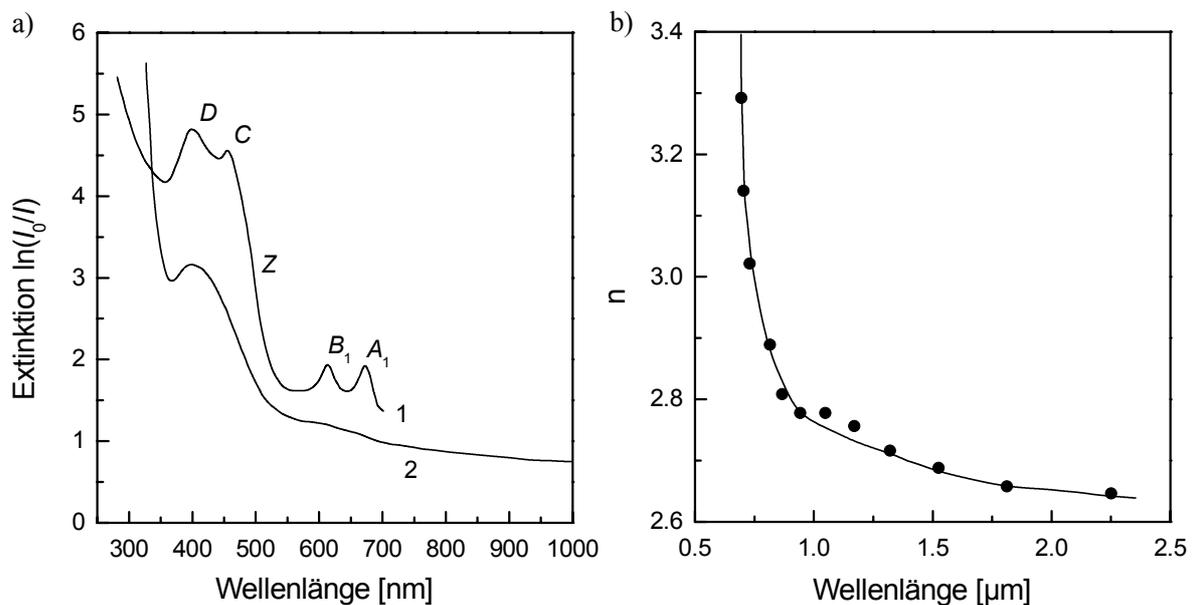


Abb. 3: a) Extinktion eines (1) $2H\text{-MoS}_2$ -Kristalls (50 nm) und einer (2) MoS_2 -Dünnschicht (62 nm), hergestellt durch Sulfidierung eines Mo-Films; b) Dispersion von MoS_2 . Beide nach FRINDT und YOFFE [30] (bei Raumtemperatur).

⁴ Da frühere Untersuchungen meist an natürlichen Kristallen durchgeführt wurden, sind hierbei aufgrund der wechselnden Zusammensetzung oft starke Abweichungen innerhalb der Spektren zu beobachten.

2.1.2 Molybdäntrisulfid, MoS₃

Darstellung und Vorkommen

Molybdäntrisulfid (MoS₃) ist nicht direkt aus den Elementen zugänglich. Es lässt sich jedoch leicht durch Ansäuern wässriger Thiomolybdat-Lösungen und durch Einleiten von H₂S in eine wässrige Molybdat(VI)-Lösung darstellen [17, 31], wobei das erhaltene MoS₃ in der Regel wasserhaltig ist und Reste von H₂S oder überschüssigem Schwefel enthält. Unter Verwendung von Hexamethyldisilathian (Me₃Si–S–SiMe₃) lässt sich MoS₃ aus nicht-wässriger Lösung von MoF₆ in CH₂Cl₂ fällen [19, 20]. Die Zusammensetzung des gefällten Produktes wird demgegenüber als stöchiometrisch beschrieben.

Eine wichtige und einfache Herstellungsvariante für MoS₃ ist die thermische Zersetzung von Tetrathiomolybdat-Salzen, die in Abschnitt 2.1.4 eingehend betrachtet wird. Darüber hinaus ist MoS₃ elektrochemisch über die anodische Oxidation von Tetrathiomolybdaten in Lösung zugänglich (s. Abschn. 2.3.2).

Ein natürliches Vorkommen von MoS₃ wird in chilenischen Kupfererzen vermutet [32].

Physikalische Eigenschaften

MoS₃ ist ein rot-brauner bis schwarz-brauner Feststoff, dessen Eigenschaften infolge unterschiedlichen Herstellungsprozesse und einer veränderlichen Zusammensetzung oft variieren. Eine Übersicht grundlegender physikalischer Eigenschaften des MoS₃ findet sich in Tab. 2.

Tab. 2: Physikalische Eigenschaften von MoS₃ [12033-29-3] [17].

Molmasse	192.12 g/mol
Farbe	rot-braun bis schwarz-braun
Dichte	3.0-3.6 g/cm ³
Struktur	amorphe Phase mit Nahordnungsbereichen; formale Beschreibung als {Mo ^V (S ₂) ²⁻ _{0.5} (S ²⁻) ₂ } [33, 34] bzw. {Mo ^{IV} (S ₂) ²⁻ (S ²⁻)} [35]
E_g	1.05-1.35 eV [36]
Thermisches Verhalten	Zersetzung ab etwa 200-360°C (unter N ₂)

Struktur

Molybdäntrisulfid ist eine metastabile Verbindung, die bisher lediglich in amorpher Form dargestellt werden konnte. Die zu Beginn der Strukturaufklärung aufgestellte Vermutung, es

handele sich um eine innige Mischung von mikrokristallinem MoS₂ und amorphem Schwefel [37], konnte inzwischen widerlegt werden [33, 34, 38]. Ein einheitliches Strukturmodell konnte dennoch trotz umfangreicher Untersuchungen nicht erstellt werden. Stattdessen entwickelten sich zwei grundlegend unterschiedliche Ansätze, die gegenwärtig diskutiert werden.

Von LIANG et al. [33, 34, 39] und weiteren Arbeitsgruppen [40, 41] wurde in Anlehnung an die Struktur kristalliner Übergangsmetal-Trisulfide eine kettenartige Anordnung vorgeschlagen, in der die Molybdän-Atome entlang der Kette trigonal-prismatisch von Schwefel-Atomen umgeben sind, indem jeweils zwei Molybdän-Atome durch eine Ebene aus 3 Schwefel-Atomen verbrückt sind (Abb. 4). Die Molybdän-Atome bilden durch lokalisierte Mo–Mo-Bindungen verknüpfte Dimere, so dass abwechselnd kurze (2.8 Å) und lange (3.2 Å) Mo–Mo-Bindungen auftreten. In der Schwefelebene zwischen zwei Mo–Mo-Dimeren liegt

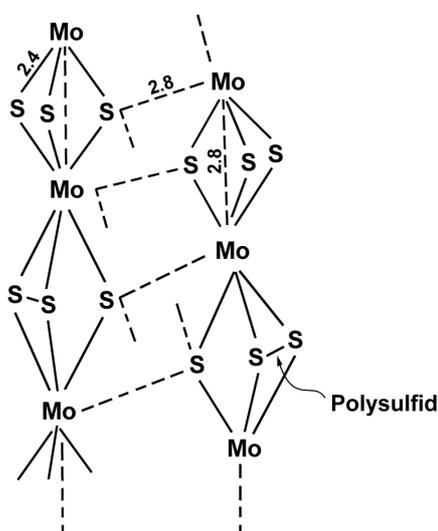


Abb. 4: Darstellung der kettenartigen MoS₃-Struktur $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\text{S}_2)^{2-}_{0.5}(\text{S}^{2-})_2\}$ nach LIANG et al. [34].

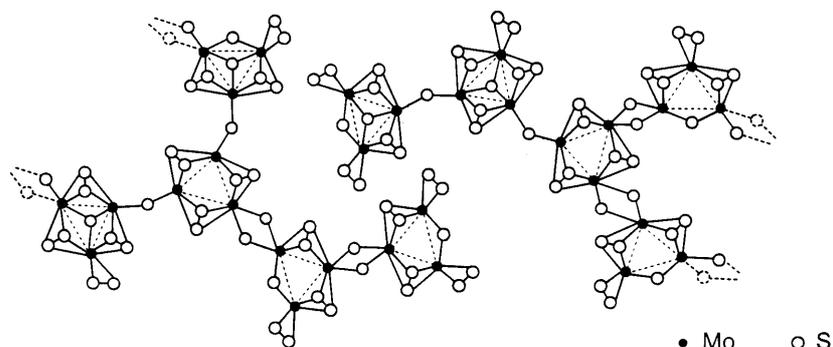


Abb. 5: Ausschnitt aus der auf verknüpften Mo₃-Sulfido-Clustern basierenden MoS₃-Struktur $\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S}_2)^{2-}(\text{S}^{2-})\}$ nach WEBER et al. [35].

eine Polysulfid-Bindung vor [33], die in einer späteren Arbeit von LIANG et al. [42] jedoch innerhalb der Schwefelebene des Mo–Mo-Dimers angenommen wird. Der formale Ladungszustand des MoS₃ lässt sich in der Form $\{\text{Mo}^{\text{V}}(\text{S}_2)^{2-}_{0.5}(\text{S}^{2-})_2\}$ darstellen.

Ein zweites Modell basiert auf der Struktur von Mo₃-Clustern und stützt sich dabei auf Versuche des chemischen Abbaus von MoS₃, bei denen Molybdän–Sulfido-Komplexe der Form $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\text{S})(\text{S}_2)_6]^{2-}$ (s.a. Abschn. 2.1.3) extrudiert werden konnten [35, 38, 43]. Der Strukturvorschlag von WEBER et al. [35] geht von einer vernetzten Struktur verschiedener Mo₃-Cluster des Typs $[\text{Mo}_3\text{S}_9]^{2-}$ und $[\text{Mo}_3\text{S}_8]^{2-}$ aus (Abb. 5). Aufgrund der Vierwertigkeit des Molybdäns ergibt sich in diesem Fall eine formale Zusammensetzung von $\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{S}_2)^{2-}(\text{S}^{2-})\}$ für das MoS₃.

2.1.3 Molybdän–Thio-Ionen

Binäre Molybdän–Thio-Ionen besitzen eine umfangreiche Koordinationschemie, die durch das Auftreten von Sulfido- und Polysulfido-Liganden und die Möglichkeit zur Bildung mehrkerniger Komplexe gekennzeichnet ist [44-46].

Tetrathiomolybdate

Das Tetrathiomolybdat-Ion (MoS_4^{2-}) wurde bereits von BERZELIUS zu Beginn des 19. Jahrhunderts beschrieben [47]. Aufgrund seiner intensiv roten Farbe und der einfachen Herstellung durch Einleitung von H₂S in eine ammoniakalische Molybdat-Lösung [48] erweckte das Tetrathiomolybdat früh das Interesse der Naturwissenschaftler. Umfangreiche Untersuchungen erfolgten jedoch erst in der 60er und 70er Jahren dieses Jahrhunderts, wobei insbesondere die Arbeiten von MÜLLER et al. [49] zu nennen sind.

Neben den Ammonium-, Alkalimetall- und Thallium-Salzen, wurden zahlreiche weitere Tetrathiomolybdate dargestellt, von denen ein bedeutender Teil Kationen organischer Verbindungen enthält [17, 49]. Hierunter sind vor allem Derivate aliphatischer Amine wie die Alkylammonium-Ionen ($\text{R}_n\text{NH}_{4-n}^+$, $n = 1-3$) [50, 51], die Tetraalkylammonium-Ionen (R_4N^+) [50, 52-55], das 1,2-Ethandiammonium-Ion [56, 57], die Ionen zyklischer Amine (Hexamethylenetetramin [56, 58], Morpholin [50], Piperidin [50, 59, 60], Piperazin [56, 59, 61], Pyrrolidin [60]) sowie das Tetraphenylphosphonium-Ion (Ph_4P^+) [52] und das Tetraphenylarsonium-Ion (Ph_4As^+) [52] beschrieben. Daneben wurden auch einige Salze aromatischer Amine (Acridin, o-Phenanthrolin, Aminopyridin) synthetisiert [56]. Analog zur Herstellung des Ammonium-Salzes lassen sich die Salze organischer Kationen durch Einleiten von H₂S in eine wässrige Molybdat-Lösung der entsprechenden organischen Base synthetisieren [50, 51, 53, 57-60]. Eine weitere Synthesemöglichkeit besteht in einem Kationenaustausch ausgehend von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [54-56].

Salze der zweiwertigen Übergangsmetall-Ionen Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} konnten dagegen lediglich in komplexer Form beispielsweise als $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoS}_4$ [62] oder $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{MoS}_4$

[63] hergestellt werden. Darüber hinaus kann das MoS_4^{2-} -Ion auch als zweizähniger Ligand in Metallkomplexen wie dem $[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ auftreten [64-67].

In wässriger Lösung hydrolysieren die Tetrathiomolybdate in einer Gleichgewichtsreaktion durch schrittweisen Austausch der Sulfid-Ionen zu den Oxothiomolybdaten $\text{MoO}_{4-n}\text{S}_n^{2-}$ ($n = 0-4$) [17]. In saurer Lösung findet dagegen eine irreversible Zersetzung zu braunem, wasserhaltigem MoS_3 statt (s. Abschn. 2.1.2).

Das Tetrathiomolybdat-Ion besitzt eine intensive rote Farbe, die durch einen *Charge-Transfer*-Übergang vom Schwefel zum Molybdän-Zentralatom ($\text{S} \rightarrow \text{Mo}$) hervorgerufen wird [68]. Für das Ammonium-tetrathiomolybdat sind einige der grundlegenden physikalischen Eigenschaften nachfolgend aufgeführt (s. Tab. 3).

Tab. 3: Physikalische Eigenschaften von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [15060-55-6] [17].

Molmasse	260.26 g/mol
Farbe	tiefrot-violett, grünlicher Glanz
Thermisches Verhalten	Zersetzung ab 120°C
Dichte	2.13 g/cm ³ (kristallographisch [69])
Struktur	β - K_2SO_4 -Struktur, orthorhombisch, Raumgruppe $Pnma$, D_{2h}^{16} , $a = 9.57$, $b = 6.99$, $c = 12.20$ [69]

Polysulfido-Komplexe

Durch Reaktion des MoS_4^{2-} -Ions mit wässrigem $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ sind Verbindungen aus der Gruppe der Polysulfido-Komplexe zugänglich [17, 45, 70]. Die Komplexe sind gekennzeichnet durch das Auftreten von Polysulfido-Liganden, wie der Disulfid-Gruppe (S_2^{2-}), wodurch eine große Vielfalt an ein- und mehrkernigen Komplexen erreicht wird [44-46, 71]. Besondere Beachtung haben die beiden Komplexe $[\text{Mo}_2\text{S}_{12}]^{2-} \equiv [\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S}_2)_2(\text{S}_2)_4]^{2-}$ und $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-} \equiv [\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_3]^{2-}$ gefunden, deren Strukturen in Abb. 6 wiedergegeben sind. Im zweikernigen $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S}_2)_2(\text{S}_2)_4]^{2-}$ -Ion liegen ausschließlich S_2^{2-} -Liganden vor, von denen zwei verbrückend zwischen den Mo-Atomen wirken [45, 72]. Das dreikernige $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_3]^{2-}$ -Ion war der erste diskrete Metall-Schwefel-Cluster, der synthetisiert werden konnte [45, 72, 73]. Die Mo-Atome bilden hierin ein gleichseitiges Dreieck, das von einem apikalen Sulfid-Ion dreifach ($\mu_3\text{-S}$) und von drei Disulfid-Gruppen zweifach ($\mu\text{-S}_2$) verbrückt wird. Das Komplex-Ion besitzt eine außerordentliche Stabilität gegenüber neutralen und HCl-sauren wässrigen Lösungen [70].

Die beiden Komplex-Ionen konnten in Form ihrer Ammonium-Ionen als schwarzgrünes $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und dunkelrotes $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0-2$) isoliert werden [70]. Daneben wurden zahlreiche Salze der Alkali-Ionen und des Ph_4P^+ -Ions [17, 45] sowie $(\text{Ph}_4\text{As})[\text{Mo}_3\text{S}_{13}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ beschrieben [74].

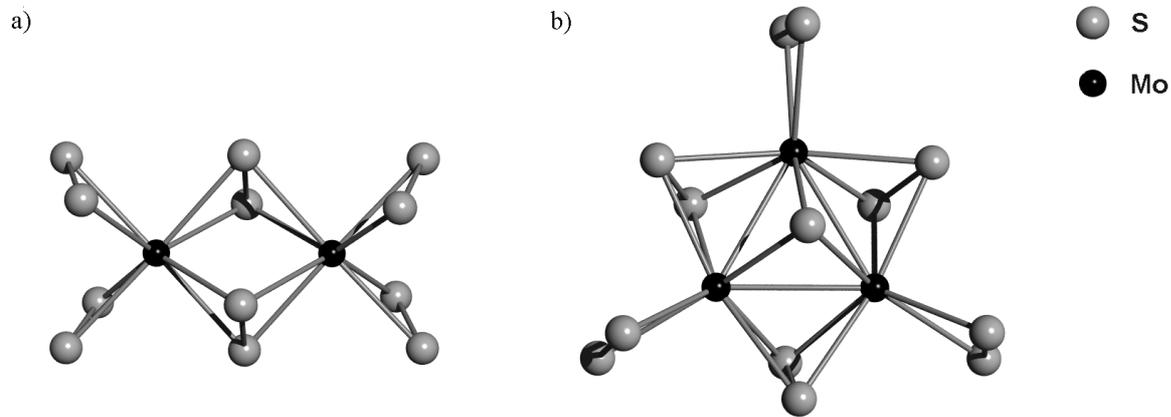
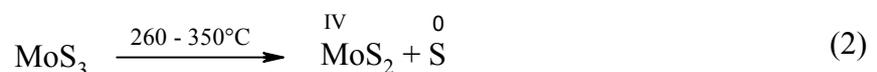
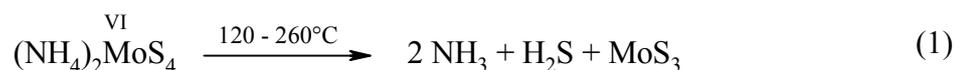


Abb. 6: Strukturdarstellung der komplexen Polysulfido-Anionen a) $[\text{Mo}_2^{\text{V}}(\mu\text{-S}_2)_2(\text{S}_2)_4]^{2-}$ und b) $[\text{Mo}_3^{\text{IV}}(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3(\text{S}_2)_3]^{2-}$ nach MÜLLER et al. [75].

2.1.4 Thermisches Verhalten

Vor dem Hintergrund einer Anwendung in der Katalyse und als amorphe Li-Ionen-Speicher (s. Abschn. 2.2) wurden umfangreiche Untersuchungen zum thermischen Verhalten der Molybdänsulfide und zur thermischen Zersetzung von Tetrathiomolybdaten unternommen [31, 76-83].

Die Zersetzung des Tetrathiomolybdat-Ions ist irreversibel [84] und verläuft im Falle des Ammonium-Salzes in zwei Teilschritten, deren Reaktionstemperaturen wesentlich von der Aufheizgeschwindigkeit und der umgebenden Atmosphäre abhängen [76, 78-80, 82, 83]. Unter inerten Bedingungen wird im ersten Schritt zwischen 120 und 260°C eine Zersetzung unter Abspaltung von NH_3 und H_2S beobachtet, wobei amorphes MoS_3 gebildet wird (Gl. (1)). Im nachfolgenden Schritt verliert MoS_3 ab etwa 300°C kontinuierlich Schwefel unter Bildung schwefelhaltiger MoS_{2+x} -Phasen (Gl. (2)).



Das gebildete MoS_{2+x} ist amorph und besitzt eine poröse Struktur. Die Kristallisation setzt bei etwa 350-400°C ein, doch wird kristallines $2H\text{-MoS}_2$ erst durch längeres Tempern bei Temperaturen von über 800°C erhalten. Bei Temperaturen über 1250°C bildet sich durch weitere Abgabe von Schwefel Mo_2S_3 und schließlich Mo.

Von WANG et al. [31, 82] wird für die thermische Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in sauerstoffhaltigem Argon der in Abb. 7 dargestellte Verlauf postuliert. Die Bildung einer Zwischenstufe der Zusammensetzung „ $\text{MoS}_{2.5}$ “ bzw. „ Mo_2S_5 “ wird als Mischphase aus MoS_3 und MoS_2 interpretiert.

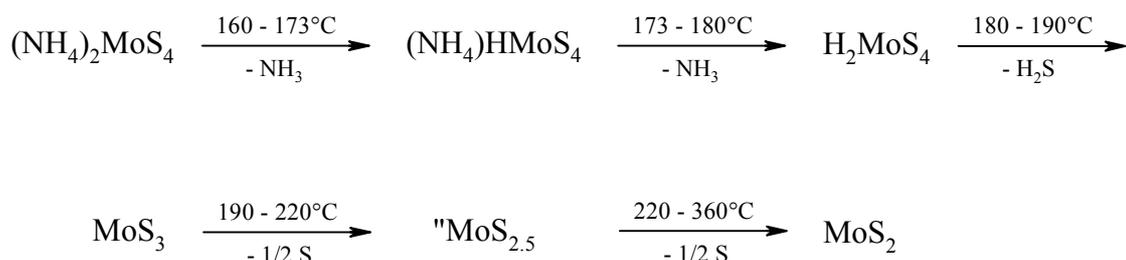


Abb. 7: Verlauf der Thermolyse des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ nach [82].

Eine schematische Darstellung der Kristallisation des MoS_2 ist in Abb. 8 wiedergegeben. Demnach liegen die entstehenden Schichtfragmente des gebildeten MoS_2 zunächst in statistischer Verteilung vor und bilden in der Folge Schichtstapel mit statistischer Orientierung (*turbostratische Anordnung*⁵). Nach und nach wird die $2H$ -Struktur des MoS_2 aufgebaut, doch besitzen die Kristallite noch zahlreiche Stapelfehler, bevor die Struktur des $2H\text{-MoS}_2$ erreicht wird. Zur Veranschaulichung der strukturellen Unterschiede ist zusätzlich die Struktur des $3R\text{-MoS}_2$ dargestellt.

Unter reduzierenden Bedingungen verläuft die Zersetzung zunächst wie unter inerter Atmosphäre, doch wird im weiteren Verlauf der Reaktion ab etwa 230°C eine Reduktion des MoS_3 beobachtet [79]. An Luft findet dagegen ab etwa 390°C eine Oxidation des MoS_3 zu MoO_3 statt, das ab etwa 790°C zu sublimieren beginnt [76, 85].

Thermische Untersuchungen wurden auch an Thiomolybdaten mit organischen Kationen unter inerten Bedingungen durchgeführt [51, 52, 57, 58, 60, 76, 86]. Für das 1,2-Ethandiammonium-Salz wird die Thermolyse analog zur Ammonium-Verbindung beschrieben, mit einer Zersetzung zum MoS_3 bei Temperaturen zwischen 160 und 350°C und einer nachfolgenden Bildung von MoS_2 bei etwa 460°C unter Stickstoff [57]. CHIANELLI et al. [86] fanden bei der Zersetzung organischer Tetrathiomolybdate im Temperaturbereich bis 800°C

⁵ Anschaulich läßt sich dies mit einem Haufen verteilter Spielkarten vergleichen, in dem jede Karte eine einzelne Ebene bzw. einen einzelnen Kristallit darstellt. Die Karten liegen zwar parallel zueinander vor, nehmen jedoch untereinander eine beliebige Orientierung ein.

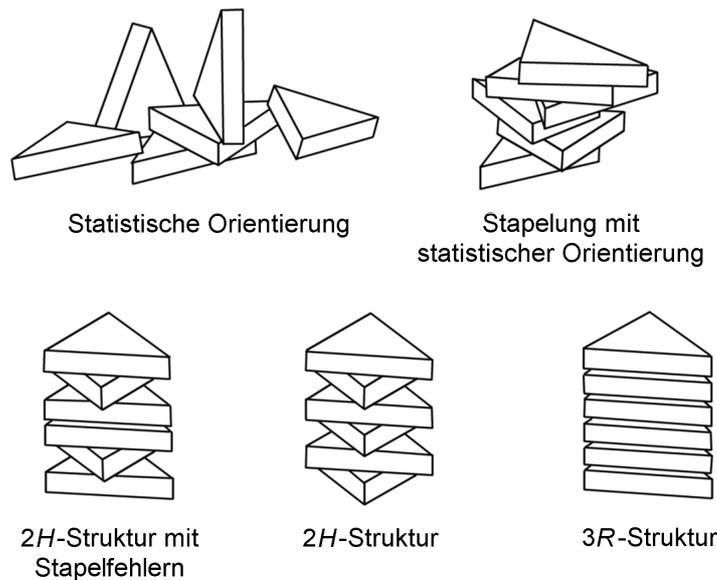


Abb. 8: Modellhafte Beschreibung der Kristallisation des MoS₂. Die trigonalen Prismen stellen Fragmente einzelner MoS₂-Schichten dar [77].

ein kohlenstoffhaltiges MoS₂ der Zusammensetzung MoS_{2-z}C_z mit $0.01 \leq z \leq 0.5$ und $0.01 \leq z' \leq 3.0$.

Unter den Polysulfido-Komplexen wurden bisher Cs₂[Mo₂S₁₂] · nH₂O [45], (NH₄)₂[Mo₂S₁₂] · 2H₂O [79, 80, 87] und (NH₄)₂[Mo₃S₁₃] · nH₂O ($n = 0-2$) [79, 80, 88, 89] auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht. Beide Ammonium-Verbindungen zersetzen sich in einem dreistufigen Prozess, wobei im ersten Schritt bei 120° bis 200°C Wasser abgespalten wird [79, 80]. Im weiteren Verlauf der Zersetzung wird im Falle der [Mo₂S₁₂]²⁻-Verbindung bei etwa 400°C ein Produkt der Zusammensetzung MoS₃ durchlaufen, das bei der [Mo₃S₁₃]²⁻-Verbindung nicht auftritt [79]. Unter kontinuierlicher Abgabe von Schwefel wird schließlich bis 800°C wie im Falle des (NH₄)₂MoS₄ MoS₂ gebildet. Reduzierende Bedingungen führen beim (NH₄)₂[Mo₂S₁₂] · 2H₂O zur Bildung von MoS₂ ab etwa 425°C [79].

Für die Bildung von MoS₂ aus (NH₄)₂[Mo₃S₁₃] · nH₂O ($n = 0-2$) wurde von MÜLLER et al. [88, 89] ein topotaktischer Mechanismus vorgeschlagen. Ausgehend von [Mo₃^{IV}(S)(S₂)₆]²⁻ findet demnach zunächst eine Abspaltung des apikalen Schwefels ($\mu_3\text{-S}^{2-}$) als H₂S statt, bevor die Disulfid-Liganden unter Bildung von elementarem Schwefel reduktiv eliminiert werden, wobei die Oxidationsstufe des Molybdäns während der gesamten Umwandlung unverändert bleibt. Das verbleibende hypothetische {Mo₃S₆} repräsentiert einen Ausschnitt aus der Struktur des kristallinen MoS₂. Ein topotaktischer Verlauf der Transformation wird durch einen ausgeprägten exothermen Peak in der DTA bei etwa 400°C untermauert [80].

2.2 Anwendungen der Molybdänsulfide

2.2.1 Reibungsminderung

MoS₂ spielt eine bedeutende Rolle als Trockenschmierstoff zur Reibungs- und Verschleißminderung von Werkstoffen. Zum Einsatz kommt MoS₂ hier hauptsächlich in extremen Bereichen wie Hochvakuum, hohen und sehr niedrigen Temperaturen, sowie hohen Drucken und ionisierender Strahlung [90]. Daneben kann MoS₂ auch in Form einer Suspension in Ölen und Fetten verwendet werden. In ähnlicher Weise werden Mo-S-Verbindungen wie die Dithiophosphate und Dithiocarbamate als sogenannte Hochdruck-Additive (*EP-Zusätze*) in Lösung oder als Suspension eingesetzt, deren reibungsmindernde Eigenschaften erst unter Belastung durch partielle Zersetzung entwickelt werden [91, 92]. Zunehmende Bedeutung erlangt die direkte Aufbringung dünner MoS₂-Schichten mittels Sputter-Verfahren direkt auf dem Werkstück [5, 24].

Die Reibungsminderung ist eine intrinsische Eigenschaft des MoS₂, die aus der lamellaren Struktur und den schwachen van der Waals-Kräften zwischen den Lagen resultiert (s. Abschn. 2.1.1). Der Reibungskoeffizient μ nimmt für gesputterte MoS₂-Dünnschichten unter inerten, wasserfreien Bedingungen Werte zwischen etwa 0.002 und 0.05 an, ist jedoch stark abhängig von der Atmosphäre und der verwendeten Auflagekraft [5]. Unter Umgebungsbedingungen dagegen steigt der Reibungskoeffizient infolge einer zunehmenden Hydrolyse und Oxidation des MoS₂ auf Werte von etwa 0.1-0.2 an [5].

In MoS₂-Dünnschichten wird die beste Reibungsminderung bei paralleler Ausrichtung der MoS₂-Lagen zur Substratoberfläche erreicht (Typ II) [24, 93, 94]. Die aufgrund der geringen Reaktivität entlang der Lagen verringerte Haftung der Schicht zum Substrat lässt sich durch ein Schwefeldefizit (MoS_{2-x}) verbessern [94].

2.2.2 Katalytische Hydrierung

Hydrierende Verfahren (*Hydroprocessing*) auf der Basis von Mo-haltigen Katalysatoren werden großtechnisch in der Veredelung von Erdölprodukten durch *Hydrocracking*, *Hydrodesulfurierung* (HDS) und *Hydrodenitrogenierung* (HDN) sowie in der Kohleverflüssigung eingesetzt [95]. Dabei wird neben einer Erhöhung des Wasserstoff-Gehaltes der Produkte vor allem eine Verminderung des Schwefel- und Stickstoff-Gehaltes angestrebt, die eine Verbesserung der Farbe, des Geruchs und der Lagerstabilität und auch eine Reduzierung von SO₂-Emissionen bei deren Verbrennung bewirkt. Für zahlreiche Folgeprozesse sind zudem schwefelarme Ausgangsprodukte erforderlich, um eine Vergiftung der Katalysatoren zu vermeiden.

Die eingesetzten Katalysatoren bestehen aus MoO₃ auf einem γ -Al₂O₃-Träger, das je nach Einsatzgebiet Co- oder Ni-Promotoren enthält [95]. Die katalytisch-aktiven Metallsulfide bilden sich hierbei erst in situ unter Prozessbedingungen aus den schwefelhaltigen Einsatzstoffen, doch sind auch zahlreiche Verfahren zur direkten Herstellung freier und trägergebun-

dener MoS₂-Katalysatoren beschrieben, die meist auf der Zersetzung von Thiomolybdaten und Polythio-Komplexen beruhen [96-98].

Die bei der Hydrodesulfurierung ablaufende Umsetzung der Schwefel-Verbindungen zu H₂S und einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen ist vereinfachend in Gl. (3) dargestellt. Typische Parameter liegen bei Wasserstoff-Partialdrücken von 25-150 bar und Temperaturen von 250-440°C [95].



2.2.3 Li-Intercalation

MoS₂ bildet aufgrund seiner Schichtstruktur mit zahlreichen Molekülen und Metallen *Intercalationsverbindungen* [99-101]. Die Einlagerung von Li ist aufgrund dessen geringer Größe und der damit verbundenen hohen Beweglichkeit am besten untersucht.

Die Intercalation von Li kann sowohl auf chemischem Wege als auch elektrochemisch erfolgen. Bei der chemischen Einlagerung von Li wird MoS₂ mit einer 1,6 M-Lösung von n-C₄H₉Li in Hexan unter inerten Bedingungen umgesetzt, wobei intercaliertes MoS₂ (Li_xMoS₂, x ≥ 1) und als Nebenprodukt n-C₈H₁₈ gebildet werden [102]. Die Reaktion kann zur Herstellung suspendierter Monolagen von MoS₂ durch sogenannte Abblätterung (*exfoliation*) genutzt werden, indem das gebildete Li_xMoS₂ mit Wasser zur Reaktion gebracht wird [103]. Der dabei zwischen den Schichten entstehende Wasserstoff führt zum Abblättern von MoS₂-Monolagen, die anschließend in Form einer stabilen wässrigen Suspension vorliegen.

Die elektrochemische Beladung des MoS₂ fand in den 80er Jahren Anwendung in sekundären Li/Li_xMoS₂-Zellen, wie sie unter dem Namen MOLICEL[®] vertrieben wurden [104]. Neuere Zellen basieren dagegen auf oxidischen Mangan- und Cobalt-Spinellen [105].

Die Zellen sind aufgebaut aus einer 2H-MoS₂-Kathode, einer Li-Metall-Anode und einem Li-Salz in einem aprotischen Lösemittel [104, 106, 107]. Die Entlade- und Ladezyklen verlaufen über die Intercalation bzw. De-Intercalation von Li wie in Gl. (4) beschrieben. Ausgehend von 2H-MoS₂ wird Li zunächst bis zum einem Gehalt von x ≈ 0.1 eingebaut [108]. Bei weiterer Beladung findet eine irreversible Phasenumwandlung erster Ordnung von 2H-Li_xMoS₂ zu 1T-Li_xMoS₂ (x ≈ 1.3) statt, in der das Molybdän von einer trigonal-prismatischen in eine oktaedrische Koordination übergeht [108-110]. Die gebildete Mischphase ermöglicht reversible Beladungs-/Entladungs-Zyklen im Bereich von 0 < x ≤ 1. Wird der Lithium-Gehalt über Werte von x ≈ 1.3 hinaus erhöht, so tritt eine Phasentrennung in Li₂S und Mo auf (Gl. (5)). Für die einzelnen Beladungszustände der Zellen sind die Bezeichnungen α-Phase (2H-Li_xMoS₂, x ≈ 0), β-Phase (1T-Li_xMoS₂, x ≈ 1.3) und γ-Phase (Li₂S + Mo) gebräuchlich [108-110].



Neben kristallinem MoS_2 können auch amorphe Molybdänsulfide wie $\alpha\text{-MoS}_2$ [19, 111, 112] oder $\alpha\text{-MoS}_3$ [40, 112-114] Intercalationsverbindungen mit Li bilden. Die Beladungskapazitäten und reversiblen Anteile der Li-Einlagerung liegen in der Regel über den Werten, die für kristallines MoS_2 erreicht werden konnten (Tab. 4).

Tab. 4: Beladungskapazitäten verschiedener Li_xMoS_y -Phasen.

Phase	Elektrochemische Beladung			Beladung mit n-C ₄ H ₉ Li		
	Maximale Beladung x	Reversibler Anteil x	Potentialgrenzen ^{a)} [V vs. Li]	Lit.	Maximale Beladung x	Lit.
$2H\text{-Li}_x\text{MoS}_2$	0.03	-	1.4	[111]	1.3	[19]
	~0.1	~0.1	1.1	[108]	1.1–1.5	[102]
	0.2	0.2	1.0	[106]		
$1T\text{-Li}_x\text{MoS}_2$	1	1	~1.7 / 2.7	[109]	-	-
	~1	~1	1.0 / 2.7	[106]		
$\alpha\text{-Li}_x\text{MoS}_2$	1.1	~1	1.4	[111]	3.5	[19]
	2.3	1.5	1.2 / 2.6	[112]		
$\alpha\text{-Li}_x\text{MoS}_3$	3.8		1.4 / 2.8	[113]	4.0–4.2	[113]
	4	3	1.0 / 2.8	[112]	4.25	[19]
					4.5	[40]

^{a)} Untere und obere Potentialgrenze.

2.2.4 Photoelektrochemie und Photovoltaik

Die Suche nach neuen Halbleitermaterialien zur Umwandlung solarer Energie hat ein verstärktes Interesse an den Übergangsmetall-Dichalkogeniden (s. ¹, S. 1) hervorgerufen [2]. Die genannten Materialien, von denen an dieser Stelle im besonderen MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 und WSe_2 betrachtet werden, erfüllen die wesentlichen Anforderungen an das Halbleitermaterial für einen Einsatz auf diesem Gebiet [1, 115]:

- Bandlücke E_g zwischen 1.0 und 1.8 eV zur Anpassung an das solare Spektrum,
- Absorptionskoeffizient $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$,
- Dotierbarkeit,
- ausreichende Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien.

Die Übergangsmetall-Dichalkogenide zeichnen sich zudem durch eine außergewöhnliche elektrochemische Stabilität aus, die zum einen auf das Fehlen freier Bindungen an der basalen Oberfläche (s. Abschn. 2.1.1) und zum anderen darauf zurückzuführen ist, dass bei photo-nischer Anregung ein $d-d$ -Übergang am Metall stattfindet, an dem die Metall-Chalkogen-Bindungen nicht beteiligt sind [116, 117].

Diese Stabilität war der Ausgangspunkt für eine verstärkte Untersuchung der photokatalytischen und photoelektrochemischen (PEC) Eigenschaften der Übergangsmetall-Dichalkogenide [116-120], da man sich eine Vermeidung der Photokorrosion in Lösung erhoffte, wie sie störend bei anderen Halbleitern wie CdS zu beobachten ist (vgl. ³, S. 6). Die anfänglichen Erwartungen wurden jedoch nicht erfüllt, da Oberflächendefekte und vor allem die Enden basaler Flächen effektive Angriffspunkte für eine Zersetzung bieten [121, 122]. Ansätze zur Umgehung dieser Schwierigkeiten basieren auf der Passivierung aktiver Stellen auf der Oberfläche und der Blockierung der basalen Enden durch semi-intercalierende Moleküle wie 4-(*tert*-Butyl)-pyridin, bei dem der Pyridin-Ring intercaliert und der sperrige *tert*-Butyl-Rest die freien Bindungen des MoS₂ vor dem Angriff reaktiver Spezies schützt [121, 123].

Die höchsten Wirkungsgrade photoelektrochemischer Zellen der beschriebenen Übergangsmetall-Dichalkogenide wurden jeweils an Einkristallen mit einer Fläche $< 0.1 \text{ cm}^2$ mit dem Redox-System I_3^-/I^- in wässriger Lösung erzielt [123] (s. Tab. 5). Die entsprechenden photovoltaischen Eigenschaften der Verbindungen MoS₂, MoSe₂, WS₂ und WSe₂ sind weniger detailliert untersucht [115]. Die erreichten Wirkungsgrade liegen deutlich unter den Werten vergleichbarer PEC-Zellen (s. Tab. 5).

Tab. 5: Bandlücken verschiedener Übergangsmetall-Dichalkogenide sowie bisher erzielte Wirkungsgrade photoelektrochemischer und photovoltaischer Systeme [115, 124].

Halbleitermaterial	indirekte Bandlücke [eV]	direkte Bandlücke [eV]	PEC (Einkristall)		PV (Einkristall)	
			η_{max} [%]	Lit.	η_{max} [%]	Lit.
MoS ₂	1.14-1.50	1.7-2.0	5.8	[125]		
MoSe ₂	1.05-1.12	1.35-1.40	9.6	[126]	6.1	[115]
WS ₂	1.29-1.35	1.7-1.9	6.0	[127]		
WSe ₂	1.16-1.22	1.35-1.50	17.1	[128]	8.0	[115]

Trotz der vielversprechenden Untersuchungen an Einkristallen ist es bisher nicht gelungen, photoelektrochemische oder photovoltaische Zellen aus polykristallinem Material mit vergleichbarem Wirkungsgrad herzustellen, was vermutlich auf die hohe Anzahl an Fehlstellen und die damit verbundenen Rekombinationsverluste zurückgeführt werden kann [123, 129]. In beiden Fällen liegen die erreichten Wirkungsgrade um 1 % oder darunter [115, 123]. Noch schwieriger scheint die Herstellung polykristalliner Dünnschicht-Zellen, da hierbei die Größe und Textur der Kristallite und die Korngrenzen eine entscheidende Rolle spielen [124, 130]. Neuere Untersuchungen konzentrieren sich daher auf die Erzeugung großkristalliner, orientierter Filme der Übergangsmetall-Dichalkogenide, wie sie unter Verwendung von Kristallisationshilfen erzielt werden konnten (s. Abschn. 2.3.5).

2.3 MoS_x-Dünnschichten

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Anwendungen erfordern oftmals den Einsatz der Molybdänsulfide in Form ihrer Dünnschichten. Hinsichtlich der Anforderungen an die Kristallinität und Morphologie der Schichten existieren jedoch große Unterschiede. Sowohl für die reibungsmindernden als auch für die photovoltaischen und photoelektrochemischen Eigenschaften derartiger Schichten ist eine parallele Anordnung der basalen Flächen zum Substrat (Typ II) erwünscht. Zur Verringerung der Korngrenzenstreuung sind darüber hinaus bei photovoltaischen und photoelektrochemischen Anwendungen möglichst große Kristalle notwendig. Bei der Katalyse und der Li-Intercalation wiederum werden große Oberflächen mit amorpher oder mikrokristalliner Struktur angestrebt, um eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen. Die geforderten Schichtdicken liegen je nach Anwendungsbereich zwischen 100 nm (PV, PEC) und mehreren μm (Li-Intercalation, Katalyse).

Entsprechend vielfältig und an die jeweilige Anwendung angepasst müssen die Verfahren zur Aufbringung der Molybdänsulfid-Schichten sein. Eine Unterteilung der eingesetzten Beschichtungsverfahren lässt sich anhand der Schichtentstehung durchführen, wobei zwischen der Gasphasen- und Flüssigphasenabscheidung, der Flüssigfilm-Beschichtung sowie den Umwandlungsreaktionen unterschieden werden kann (s. Tab. 6). Während bei den ersten beiden Verfahren eine Abscheidung des Schichtmaterials aus der Gasphase bzw. der flüssigen Phase direkt auf dem Substrat erfolgt, wird bei der Flüssigfilm-Beschichtung eine Lösung oder Suspension als Film aufgebracht, aus dem sich die gewünschte Schicht erst in einem nachfolgenden Schritt bildet. Darüber hinaus scheint es ratsam, die Verfahren der chemischen Umwandlung, in denen Feststoffschichten reaktiv in eine andere Verbindung überführt werden, als eigenständige Verfahrensgruppe zu betrachten.

Tab. 6: Verfahren zur Abscheidung von Molybdänsulfid-Schichten.

Gasphasenabscheidung	
Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	- Sputtern, - Aufdampfen
Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	- CVD, - MOCVD
Flüssigphasenabscheidung	
Chemische Badabscheidung (CBD)	
Elektrochemische Abscheidung (ECD)	- Anodische Oxidation - Kathodische Reduktion
Flüssigfilm-Beschichtung	
Metallorganische Abscheidung (MOD)	- <i>Spin-Coating</i> , - <i>Dip-Coating</i>
<i>Exfoliation-Restacking</i> -Methode	- <i>Spreading</i> -Methode
Chemische Umwandlung (Konversion)	
Festkörperreaktion	
Sanfte Sulfidierung	

2.3.1 Gasphasenabscheidung

Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Das am häufigsten eingesetzte PVD-Verfahren zur Abscheidung von MoS_x -Schichten ist das Hochfrequenz-Sputtern (*radio frequency sputtering*), das in der Herstellung reibungsmindernder Schichten Anwendung findet [24, 131-133]. Die resultierenden Schichten weisen in der Regel ein Schwefeldefizit (MoS_x , $0.9 < x < 1.7$) gegenüber dem eingesetzten MoS_2 -Target auf [134], doch konnte durch Reaktiv-Sputtern unter H_2S -Atmosphäre eine stöchiometrische Zusammensetzung erzielt werden [132, 134]. Bei Substrattemperaturen unter 100°C werden amorphe Schichten erhalten, während bei höheren Temperaturen eine mikrokristalline, lamellare $2H$ - MoS_2 -Struktur gebildet wird. Abhängig von den Beschichtungsparametern wird eine etwa 5-10 nm dicke Zwischenschicht auf dem Substrat beobachtet, in der die basalen Flächen parallel zum Substrat ausgerichtet sind (Typ II) [24, 133]. Bei höheren Schichtdicken geht diese Struktur jedoch abrupt in die für tribologische Anwendungen unerwünschte Typ I-Struktur mit senkrechter Orientierung der basalen Flächen über [133].

Möglichkeiten zur Beeinflussung der Mikrostruktur bestehen beispielsweise in der Ionenstrahl-unterstützten Abscheidung (IBAD) [135-138] und in der Abscheidung von Mehrschichten oder Mischphasen mit Metallen [139]. Daneben wurde zur Herstellung von MoS_x -Schichten auch die Bedampfung unter aktivierten reaktiven Bedingungen (ARE,

activated reactive evaporation) [140] und mittels gepulster Laser-Abblation eingesetzt [141-143].

Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die chemische Abscheidung von Molybdänsulfiden aus der Gasphase wurde bisher nur wenig untersucht. Als Ausgangsstoffe für die MOCVD von MoS₂-Schichten werden H₂S und Molybdänhalogenide [144-148] oder Mo(CO)₆ [149] eingesetzt. Die erhaltenen Schichten besitzen ähnlich wie im Fall der PVD eine Typ I-Struktur, die einer dünnen Zwischenschicht mit paralleler Orientierung der basalen Flächen zum Substrat (Typ II) aufwächst [147, 148], doch wurde auch eine vollständige Typ II-Struktur beschrieben [144]. Ein Single-Source-Ansatz ausgehend von Mo(S-tBu)₄ ergab amorphes MoS₂ mit einer körnigen Struktur [150].

Unter Verwendung von MoF₆ und Hexamethyldisilthian (HMDST) in der CVD [114] sowie MoF₆ und H₂S in der Plasma-CVD [144] konnten entsprechende MoS₃-Schichten in amorpher Form abgeschieden werden.

2.3.2 Flüssigphasenabscheidung

Chemische Badabscheidung (CBD)

Bei der *chemischen Badabscheidung* (homogene Präzipitation) wird aus einer Mo- und S-haltigen Lösung durch Verschiebung eines thermischen oder chemischen Gleichgewichtes eine übersättigte Lösung hergestellt, aus der sich das gewünschte Material auf dem Substrat niederschlägt.

Zur Abscheidung aus wässrigem Medium wird eine ammoniakalische Molybdat-Lösung mit Hydrazin [151-153] oder Na-Dithionit (Na₂S₂O₄) [154] als reduzierendem Agens und Thioacetamid als schwefelliefernder Komponente versetzt. Bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C scheidet sich MoS₂ innerhalb mehrerer Stunden als amorphe Phase ab [151-154]. Eine Nachbehandlung der Schichten bei 225°C unter Stickstoff [152, 153] oder bei 300°C in einem Autoklaven [151, 154] ergab kristalline Schichten der 2H-MoS₂-Struktur.

Eine Abscheidung aus nicht-wässriger Lösung wird von TRIBUTSCH et al. [155] beschrieben. Mo(CO)₆ wird hierzu in Xylen gelöst und bei einer Temperatur von 139°C mit Schwefel unter Argon zur Reaktion gebracht, wobei sich stöchiometrisches MoS₂ niederschlägt.

Elektrochemische Abscheidung (ECD)

Mit Hilfe elektrochemischer Verfahren lassen sich sowohl MoS₂ als auch MoS₃ auf leitfähigen Substraten als dünne Schichten abscheiden. Durch anodische Oxidation von (NH₄)₂MoS₄ in wässriger Lösung [36, 156, 157] oder in Methanol [36] können MoS₃-

Schichten bis zu einer Dicke von 1.2 μm hergestellt werden, doch weisen die Schichten mit einer Zusammensetzung von $\text{MoS}_{3.8}$ einen deutlichen Schwefel-Überschuss auf [157].

MoS_2 -Schichten sind dagegen über kathodische Reduktion MoS_4^{2-} -haltiger Lösungen in Wasser [158-161] oder Ethylenglykol [162] zugänglich. Die Schichten sind nach Abscheidung aus wässriger Lösung röntgenamorph und gehen nach Temperaturbehandlung bei 550°C in die Typ II-Struktur mit Kristallitgrößen von ca. 25 nm [159] bzw. $> 1 \mu\text{m}$ bei Verwendung von Ni-Unterlagen [160] (s.a. Abschn. 2.3.5) über. Nach Abscheidung aus Ethylenglykol bei Raumtemperatur werden im Gegensatz dazu nanokristalline Schichten mit einer Typ I-Struktur und Kristallitgrößen von 3-10 nm erhalten [162].

Die kathodische Reduktion einer Mischung aus MoO_3 und Na_2SO_4 in einer Salzschmelze aus $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaF}$ bei 800°C ergibt polykristalline 3R- MoS_2 -Schichten mit Kristallitgrößen bis zu 0.1 mm und hoher Porosität [163].

2.3.3 Flüssigfilm-Beschichtung

Metallorganische Abscheidung

Die *metallorganische Abscheidung* (MOD) wurde bisher nur in geringem Umfang zur Herstellung von MoS_2 -Schichten eingesetzt, wobei vor allem die Beschichtung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägermaterial für die Katalyse [63] und von Werkzeugen zur Verbesserung der tribologischen Eigenschaften [164] zu nennen sind. Eine Arbeit jüngerer Datums schildert die Aufbringung von MoS_2 -Schichten mittels Tauchbeschichtung unter Verwendung einer methanolischen Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ und NH_4SCN und nachfolgender Thermolyse bei 300-450°C [165]. Die Verfahren selbst wurden jedoch nicht als metallorganische Abscheidung beschrieben.

Eine detaillierte Darstellung der MOD erfolgt aufgrund der hohen Bedeutung für diese Arbeit in Abschnitt 2.4.

Exfoliation-Restacking-Methode

Aus kolloidalen Suspensionen von MoS_2 -Einzellagen lassen sich durch Reorganisation dünne Schichten herstellen. Die Präparation der Einzellagen erfolgt durch sogenannte *Exfoliation*, wobei Li-intercaliertes MoS_2 -Pulver mit Wasser unter Abblätterung einzelner MoS_2 -Lagen umgesetzt wird [103] (s. Abschn. 2.2.3). Nach gründlichem Waschen liegt eine stabile kolloidale Suspension vor, in der die Einzellagen durch Anlagerung von Hydroxyl-Ionen eine elektrostatische Stabilisierung erfahren [166]. Im Gegensatz zur trigonal-prismatischen Koordination der 2H- MoS_2 -Struktur des Bulkmaterials liegt in den MoS_2 -Einzellagen vermutlich eine verzerrte oktaedrische Koordination des Mo vor [167] (vgl. 1T- MoS_2 , Abschn. 2.2.3).

Die einfachste Möglichkeit zur Herstellung dünner Filme aus derartigen Suspensionen besteht in der Verdampfung des Lösemittels unter Aufschichtung (*restacking*) der Einzel-

lagen. Aufgrund der Oberflächenladung der Einzellagen spielen der pH-Wert der Suspension und die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates eine entscheidende Rolle bei der Reorganisation. Nahe dem isoelektrischen Punkt bei etwa pH 2 wurden auf unpolaren Substraten (Polytetrafluorethylen, Polystyrol) bis zu 1 µm dicke Schichten mit einer parallelen Ausrichtung der basalen Flächen zum Substrat (Typ II) erhalten [168], da hierbei van der Waals-Wechselwirkungen ermöglicht werden. Hingegen werden bei höheren pH-Werten und auf Substraten mit polaren Gruppen (Kieselglas, Glimmer) oder auf Pulvern (Ruß, Al₂O₃) infolge elektrostatischer Wechselwirkungen turbostratische [169, 170] oder unregelmäßige Strukturen mit teilweiser Typ I-Anordnung [168, 171] gebildet.

Von MORRISON et al. [166, 167, 172] und CABRERA et al. [173] wird eine abgewandelte Methode beschrieben, in der die MoS₂-Einzellagen zunächst an der Phasengrenze zwischen der wässrigen Ausgangssuspension und einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel (Alkane, Alkene, n-Butanol) gesammelt werden. Beim Eintauchen in diese Grenzfläche breitet sich eine dünne MoS₂-Schicht (3-35 nm) mit Typ II-Struktur unmittelbar auf dem Substrat aus (*Spreading*-Methode). Das Verfahren beruht auf der Bildung amphiphiler MoS₂-Einzellagen durch eine Anlagerung polarer Hydroxyl-Gruppen an den basalen Enden und eine Absättigung der van der Waals-Flächen durch unpolare organische Gruppen. Die Methode kann ebenso dazu genutzt werden, dünne Schichten von Einschlussverbindungen mit organischen Verbindungen aufzubringen [172].

2.3.4 Chemische Umwandlung (Konvertierung)

Stöchiometrische MoS₂-Schichten für photovoltaische Anwendungen wurden von BUCHER et al. [174] durch *sanfte Sulfidierung* gesputterter Mo-Filme mit elementarem Schwefel hergestellt. Durch Variation der Reaktionstemperatur konnten p-leitende MoS₂-Schichten sowohl mit Typ I- als auch Typ II-Struktur erhalten werden.

Die Sulfidierung von Mo-Folien und aufgedampften Mo-Schichten wird auch von BERNÈDE et al. zur Herstellung von MoS₂-Schichten genutzt [175, 176]. Als weitere Methode wird von diesen Autoren eine Festkörperreaktion der Schichtbestandteile in Dünnschichtform beschrieben [130, 175, 177-180], bei der Mo und S stöchiometrisch in abwechselnder Schichtfolge aufgedampft wurden. Das Schichtpaket wurde zunächst in schwefelhaltiger Atmosphäre und anschließend unter dynamischem Vakuum getempert. Die erhaltenen MoS₂-Schichten sind stöchiometrisch und zeigen in der Regel einen polykristallinen Aufbau mit Kristallitgrößen von 8-20 nm und einer parallelen Ausrichtung der basalen Kristallitebenen (Typ II). Unter Verwendung einer Ni-Unterlage konnte die Kristallinität und Textur der so erhaltenen Schichten erhöht werden [130, 179, 180] (s.a. Abschn. 2.3.5).

Bei der Sulfidierung von MoO₃-Schichten mit einem Gemisch aus H₂S und N₂/H₂ wurden dagegen verschachtelte fullerenartige MoS₂-Strukturen gebildet [181, 182].

2.3.5 Schichten mit Typ II-Struktur

Ein bevorzugtes Wachstum von Übergangsmetall-Dichalkogenid-Schichten in einer großkristallinen Typ II-Struktur, wie es für einen Einsatz in der Photovoltaik oder Photoelektrochemie erforderlich ist, kann durch die Prozessführung, das Substrat (*van der Waals-Epitaxie*) oder durch den Einsatz eines Flussmittels (*van der Waals-Rheotaxie*) begünstigt werden [183]. Freie Bindungen an der Substratoberfläche führen zu einer Anlagerung der reaktiveren basalen Enden der Kristallite am Substrat und somit zu einem Wachstum in der Typ I-Struktur (s.a. Sputtern, Abschn. 2.3.1). Bei hohen Reaktionstemperaturen und langsamer Prozessführung zeigt sich dagegen eine Bevorzugung der Typ II-Struktur, was vermutlich auf eine Verringerung der Anzahl an Kristallisationskeimen und eine Erhöhung der Mobilität an den Korngrenzen zurückgeführt werden kann.

Eine Möglichkeit zur Verringerung des Substrateinflusses eröffnet das Konzept der *van der Waals-Epitaxie* (vdWE), das ein heteroepitaktisches Wachstum an Grenzflächen unter Beteiligung von van der Waals-Wechselwirkungen beschreibt [184-186]. Die van der Waals-Epitaxie kann insbesondere zwischen schichtartigen Materialien wie den Übergangsmetall-Dichalkogeniden selbst, Graphit oder Glimmer, aber auch an Oberflächen mit freien Bindungen beobachtet werden, wenn diese zuvor abgesättigt werden. Der verminderte Einfluss freier Bindungen (*dangling bonds*) an diesen Grenzflächen ermöglicht eine abrupte Änderung der Kristallstruktur selbst zwischen Materialien mit starken Strukturunterschieden. Im Falle der Übergangsmetall-Dichalkogenide führt dies zur Vermeidung der Anbindung basaler Enden an das Substrat und somit zu einer Ausbildung der Typ II-Orientierung.

Eine Erhöhung der Kristallinität und Textur der Schichten lässt sich mit einem von TENNE et al. [187, 188] ursprünglich als *van der Waals-Rheotaxie* (vdWR) bezeichneten Verfahren erreichen. Das Substrat wird hierbei zunächst mit einer dünnen Ni-Schicht (ca. 10-20 nm) beschichtet, aus der sich beim Tempern der darüber liegenden Chalkogenid-Schicht bei Temperaturen bis zu 950°C im Überschuss des Chalkogens eine eutektische Ni-Chalkogenid-Phase bildet. Untersuchungen hierzu wurden insbesondere an Wolfram-Dichalkogeniden (Konvertierung [93, 180, 183, 187-192], Zersetzung von WS_x [180, 193-197]), aber auch an MoS_2 (Konvertierung [130, 179, 180, 198, 199], ECD [93, 160]) und $MoSe_2$ (Konvertierung [200]) durchgeführt.

Zur Wirkungsweise dieser Phase wurde ein rheotaktisches Wachstum in Gegenwart eines Flussmittels [187] oder eines homogenen, flüssigen Substrates diskutiert [188, 190] (vgl. vdWE). Neuere Untersuchungen lassen jedoch vermuten, dass es sich um einen Aktivierungsprozess handelt, bei dem sich das Nickel-Chalkogenid an die basalen Enden der entstehenden Dichalkogenid-Kristallite anlagert und so ein Wachstum aus der Schmelze heraus ermöglicht [195, 197]. In den abgekühlten Schichten wird je nach Ni-Gehalt und Prozessführung eine homogene Verteilung unterschiedlicher Ni-Chalkogenidphasen an den Korngrenzen der Übergangsmetall-Dichalkogenide beobachtet. Ein ähnlicher Effekt konnte ebenso mit homogen verteiltem Ni und auch mit anderen Metallen wie Sn, In, Co, Fe, Mn und den Alkali-

metallen Na, K und Cs (auch als Salze) erreicht werden, während Al, Cr, Cu, Au und Pt inaktiv waren [179, 190, 195].

Mit Hilfe des Verfahrens konnten photoaktive MoS₂- [130, 160, 179, 180, 199], MoSe₂- [200], WS₂- [180, 183, 189, 193, 194, 196] und WSe₂-Schichten [192] bei Reaktionstemperaturen von 600 bis 950°C in der Typ II-Orientierung hergestellt werden. Die erreichten Kristallitgrößen liegen bei bis zu 1 µm für MoS₂ [160], bis zu 20 µm für WS₂ [183] und bis zu > 50 µm für WSe₂ [191].

2.4 Die metallorganische Beschichtung (MOD)

2.4.1 Grundlagen der MOD

Die *metallorganische Abscheidung* (MOD, *metal-organic deposition*) beschreibt ein Verfahren der Nassbeschichtung, bei dem eine Lösung oder Suspension einer metallorganischen Verbindung zunächst als flüssiger Film auf das Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet und thermisch zersetzt wird. Die MOD stellt demnach das Bindeglied zwischen den CVD-Verfahren und dem Sol-Gel-Prozess dar, indem sie die Nassbeschichtungsverfahren des Sol-Gel-Prozesses mit der thermolytischen Bildung des Schichtmaterials, wie sie in der CVD stattfindet, vereinigt. Die als Precursoren eingesetzten metallorganischen Verbindungen verfügen in ihrem Aufbau über ein oder mehrere Metallatome sowie organische Gruppen, die die Rolle eines Lösungsvermittlers übernehmen. Es treten keine direkten Metall-Kohlenstoff-Bindungen wie im Falle der organometallischen Verbindungen auf⁶. Typische Vertreter der metallorganischen Precursoren sind die Metallcarboxylate [10, 11, 202]. Die Haupteinsatzgebiete der MOD liegen bisher in der Aufbringung von Metallen und deren Oxiden mit dekorativen sowie funktionellen Aufgaben in der Keramik- und Elektronik-Industrie [10, 11, 202].

Der Begriff der metallorganischen Abscheidung wird jedoch in der Literatur nicht einheitlich verwendet. Auch erfolgt oft keine Abtrennung der beschriebenen Methode gegenüber anderen Beschichtungsverfahren, insbesondere gegenüber den Sol-Gel-Verfahren. Stattdessen wird vielfach von einer reinen Thermolyse der Precursoren gesprochen, ohne eine Verbindung zur Precursor-Chemie und zum Beschichtungsverfahren herzustellen. Obwohl die Thermolyse metallorganischer Verbindungen schon sehr lange Einsatz findet, sind die zugrunde liegenden Vorgänge nur unzureichend untersucht.

Geringere Bedeutung besitzt die MOD bisher für die Aufbringung von Chalkogenid-Schichten. Einhergehend mit einer verstärkten Syntheseforschung auf dem Gebiet der

⁶ Eine Unterscheidung wird dadurch erschwert, daß beide Begriffe vielfach gleichwertig als Synonym für die Stoffgruppe der organometallischen Verbindungen gebraucht werden, insbesondere im Zusammenhang mit der CVD. Zur Abgrenzung der Organometallchemie siehe beispielsweise ELSCHENBROICH [201].

Chalkogeno-Komplexe nimmt auch das Interesse an der Nutzung der Verbindungen zur Herstellung elektronischer Materialien und damit auch an der Entwicklung entsprechender Beschichtungsverfahren zu. Zu nennen sind hier beispielsweise die Arbeiten von KANATZIDIS et al. [203], in denen Metallselenide durch Spin-Coating aus Tetraphenylphosphonium-polyseleniden hergestellt wurden.

Ein ähnlicher Weg wurde von CHERN et al. [204-213] beschritten, die sich mit der Herstellung von As_2S_3 -Schichten für photolithographische Anwendungen beschäftigten. Bei dieser Methode wurde amorphes As_2S_3 in 1,2-Diaminoethan (EDA) gelöst und über einen Spin-Coating-Prozess aufgebracht. Nach Trocknung im Vakuum bei 150°C wurden glasartige, amorphe As_2S_3 -Schichten erhalten. Da intermediär ebenfalls metallorganische Verbindungen des As_2S_3 auftreten, ist auch diese Methode der MOD zuzurechnen.

2.4.2 Precursoren der MOD

Das Aufkommen chemischer Abscheidungsverfahren - und hier insbesondere der CVD - ging einher mit der Entwicklung einer Chemie *molekularer Precursoren*. Als molekulare Precursoren bezeichnet man hierbei stoffliche Vorstufen in molekularer oder oligomerer Form, die die elementaren Bestandteile des zu bildenden Materials bereitstellen. Die materialbildenden Bestandteile können durch Vermischen mehrerer molekularer Verbindungen mit jeweils nur einer Komponente eingebracht werden, sie können jedoch auch innerhalb derselben Verbindung vorliegen. In letzterem Falle spricht man auch von unimolekularen oder „*Single-Source*“-Precursoren, da die beteiligten Elemente aus „einer einzigen Quelle“ stammen.

Von der Entwicklung neuer Single-Source-Precursoren erhofft man sich eine Vermischung der Reaktanden auf atomarer Ebene, eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur sowie eine Kontrolle der Kristallstruktur. Daneben verspricht der Einsatz von Single-Source-Precursoren aufgrund der Möglichkeit zur Implementierung struktureller Eigenschaften der gewünschten Verbindung die Herstellung neuer oder metastabiler Kristallstrukturen, die mit konventionellen Precursoren nicht zugänglich sind. So konnte beispielsweise eine metastabile, kubische Ga_4S_4 -Phase durch Einsatz von $[\text{RGaS}]_4$ mit Cuban-Struktur abgeschieden werden [214]. Als weiteres Beispiel lässt sich in diesem Zusammenhang die bereits angesprochene topotaktische Bildung von MoS_2 aus $[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$ [89] nennen.

Die Synthese geeigneter Single-Source-Precursoren ist jedoch in der Regel aufwendig und erfordert häufig die Entwicklung neuartiger Verbindungsgruppen, um neben der Vereinigung der gewünschten Elemente auch die geforderten Eigenschaften wie Stabilität, Flüchtigkeit oder thermolytische Zersetzbarkeit zu erfüllen. In der Gasphasenabscheidung kommen oft Thiolate [150, 215-218], die jedoch aufgrund des üblen Geruches der Thiole nur bedingt einsetzbar sind, und Dithiocarbamate [219-221] als Precursoren zum Einsatz. Beide Verbindungsgruppen sind prinzipiell auch in der MOD einsetzbar. Zunehmende Bedeutung als Precursoren zur Herstellung von Metall-Chalkogeniden erlangen die *Chalkogenometallate* und *Polychalkogeno-Komplexe* [203, 222], die sich in ihrer allgemeinen Zusammensetzung

$(M_mQ_n)^{y-}$ durch formale Anlagerung von Chalkogenid-Ionen Q^{2-} bzw. Polychalkogenid-Ionen Q_x^{2-} an das Metall-Chalkogenid darstellen lassen. Durch Variation des Gegenions können Löslichkeit und Stabilität der Verbindungen in weiten Bereichen verändert werden, wobei meist Ammonium-Ionen $(NH_4)^+$, quartäre Ammonium-Ionen $(NR_4)^+$, aber auch Phenylphosphonium-Ionen $(Ph_4P)^+$ zum Einsatz kommen. Sie stellen somit eine elegante Möglichkeit zur Überführung von Metall-Chalkogeniden in eine „lösliche“ Form dar, die wiederum als Voraussetzung für eine nasschemische Beschichtung anzusehen ist.

Die bereits dargelegte Verbindung der MOD mit der CVD und dem Sol-Gel-Verfahren verdeutlicht sich bei der Betrachtung der unterschiedlichen Anforderungen an die jeweiligen Precursoren (Tab. 7). Während bei der MOD und dem Sol-Gel-Prozess die Löslichkeit der Precursoren entscheidend ist, müssen die CVD-Precursoren eine ausreichende Flüchtigkeit aufweisen, die im Falle der MOD wiederum unerwünscht ist. Andererseits müssen MOD- und CVD-Precursoren unter Zersetzung die gewünschte Verbindung ergeben, wohingegen beim Sol-Gel-Prozess zunächst die Hydrolyse und die damit verbundene Gel-Bildung im Vordergrund steht. Allgemeine Anforderungen wie die Bildung flüchtiger Nebenprodukte, hohe Reinheit bei geringem Preis und einfache Handhabbarkeit gelten jedoch für alle Precursoren gleichermaßen.

Tab. 7: Anforderungen an die Precursoren unterschiedlicher Beschichtungsverfahren [223].

CVD	MOD	Sol-Gel-Verfahren
Hohe Flüchtigkeit	Löslichkeit	Löslichkeit
Zersetzbarkeit unter definierten Bedingungen	Zersetzbarkeit unter definierten Bedingungen	Hydrolysierbarkeit
Stabilität bis zur Zersetzung	Beschichtbarkeit in amorpher Form ohne Verflüchtigung	
	Bildung flüchtiger, inerter Neben-/Abbauprodukte	
	Hohe Reinheit und niedriger Preis	
	Chemische Stabilität und Ungiftigkeit	
	Einfache Handhabbarkeit	

2.4.3 Nassbeschichtungs-Verfahren

Ein besonderer Vorzug der MOD besteht in der Vielzahl der Verfahren, die zur Aufbringung der flüssigen Precursor-Filme eingesetzt werden können (Tab. 8). Neben den flächenhaften Beschichtungsverfahren wie der Tauchbeschichtung (*Dip-Coating*), der Schleuderbeschichtung (*Spin-Coating*, s. Abschn. 2.4.4) und der Sprühbeschichtung (*Spray-Coating*) sind auch

Druck-Verfahren wie der Siebdruck (*Screen-Printing*) und der Tampondruck (*Pad-Printing*) zu nennen [224]. Es sind somit sowohl großflächige, homogene als auch komplexe, strukturierte Oberflächen einer Beschichtung zugänglich. Je nach Verfahren und Anwendungsgebiet liegen die Schichtdicken zwischen wenigen Nanometern und mehreren 100 μm . Die Verfahren zeichnen sich sämtlich durch geringe Investitions- und Betriebskosten sowie eine einfache Handhabung aus.

Aufgrund seiner besonderen Bedeutung für die später in dieser Arbeit beschriebene Schichtherstellung wird das Spin-Coating-Verfahren im nachfolgenden Abschnitt näher betrachtet.

Tab. 8: Verfahren der Flüssigfilm-Beschichtung [224, 225].

Beschichtungsverfahren	
Tauchbeschichtung	(<i>Dip-Coating</i>)
Schleuderbeschichtung	(<i>Spin-Coating</i>)
Sprühbeschichtung	(<i>Spray-Coating</i>)
Kapillarbeschichtung	(<i>Capillary-Coating</i>)
Druckverfahren	
Siebdruck	(<i>Screen-Printing</i>)
Tampondruck	(<i>Pad-Printing</i>)

2.4.4 Schleuderbeschichtung (Spin-Coating)

Das *Spin-Coating* ist ein industriell etabliertes Verfahren der nasschemischen Beschichtung, bei dem ein Flüssigkeitsfilm durch zentrifugale Kräfte auf einem rotierenden Substrat verteilt wird. Mit Hilfe des Spin-Coating können homogene Filme in optischer Qualität und in kurzer Zeit (typischerweise < 1 min) aufgebracht werden [226]. Die Hauptanwendungsgebiete liegen vor allem in der Aufbringung von *Photoresists* in der Mikroelektronik-Industrie [227], der Herstellung von optischen Komponenten für die Lasertechnik [227] sowie der Fabrikation von Bildschirmen [226, 227].

Von BORNSIDE et al. [228, 229] werden für die Schichtbildung beim Spin-Coating vier Prozessschritte unterschieden (Abb. 9). Die Auftragung der Beschichtungslösung auf das Substrat erfolgt zunächst in einem deutlichen Überschuss, doch sind Menge und Applikationsgeometrie der jeweiligen Form des Substrates und den Eigenschaften der Lösung anzupassen. In der zweiten Phase wird das Substrat auf die endgültige Rotationsgeschwindigkeit beschleunigt, wobei der größte Anteil der Beschichtungslösung durch die Zentrifugalkräfte wieder vom Substrat entfernt wird. Die nachfolgende Abschleuder-Phase ist gekenn-

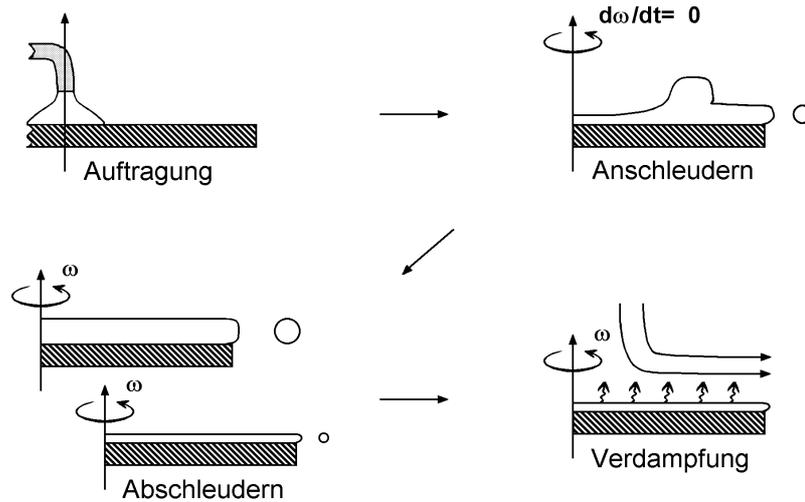


Abb. 9: Schematische Darstellung der vier Prozessschritte des Spin-Coating nach BORNSIDE et al. [228, 229].

zeichnet durch eine fortschreitende Abnahme der Filmdicke, und vor allem durch eine Homogenisierung des Filmes. Bei konstanter Rotationsgeschwindigkeit des Substrates ist hier die viskose Reibung des Flüssigfilms die dominierende Kraft. Überlagert werden die zuvor genannten Schritte von der Verdampfung des Lösemittels, die bei abnehmender Filmdicke schließlich als entscheidender Faktor der Dickenabnahme auftritt.

Eine physikalische Beschreibung der Abläufe des Spin-Coating geht von EMSLIE, BONNER und PECK [230] (s.a. [231]) aus, basierend auf der Annahme eines Gleichgewichtes zwischen zentrifugalen und viskosen Kräften. Für die zeitliche Abnahme der Schichtdicke $h(t)$ ergibt sich hieraus

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + 4Kh_0^2 t}} \quad (6)$$

mit der Anfangsdicke h_0 . K stellt hierbei eine Systemkonstante dar, die sich nach Gl. (7) aus der Dichte ρ und der Viskosität η der Lösung sowie der Winkelgeschwindigkeit des Substrates ω zusammensetzt.

$$K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta} \quad (7)$$

Die resultierende Schichtdicke des Filmes lässt sich nach MEYERHOFER [232] (s.a. [233]) aus der Anfangskonzentration c_0 unter Berücksichtigung der Verdampfungsrate e des Lösemittels nach

$$h_f = c_0 \left(\frac{e}{2(1-c_0)K} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

berechnen. Für die Verdampfungsrate e wird ein Zusammenhang der Form

$$e = C\sqrt{\omega} \quad (9)$$

gefunden, in der C einen experimentellen Proportionalitätsfaktor darstellt [231, 234].

Die Verdampfung des Lösemittels ist einer der entscheidenden Prozesse beim Spin-Coating und bestimmt neben der Schichtdicke auch maßgeblich die Qualität der Schicht. So kann es beispielsweise zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten durch oberflächennahe Verdampfung kommen, durch die eine weitere Verdampfung behindert wird. Häufig beobachtet Schichtfehler sind der Orangenschalen-Effekt (*orange peel*) [227], Streifenmuster (*striations*) [231] und Abdrücke der Substrathalterung (*chuck marks*). Während die ersten beiden vermutlich im Zusammenhang mit dem MARANGONI-Effekt⁷ [231, 235], einem Phänomenen der Oberflächenspannung von Lösungen, zu sehen sind, liegt die Ursache der Chuck-Abdrücke in verdampfungsbedingten Temperaturunterschieden [231]. Durch Anpassung des Lösemittels und der Beschichtungsbedingungen, wobei vor allem die Strömungsverhältnisse und die Temperatur eine Rolle spielen, lassen sich diese Fehler jedoch minimieren.

⁷ Eine aus dem Alltag bekannte Erscheinung des Marangoni-Effektes ist das bei schweren Weinen beobachtete tropfenartige Abfließen von der Glaswand. Durch eine bevorzugte Verdampfung des Alkohols zieht sich der verbleibende, alkoholärmere Wein zusammen und läuft an der Glaswand hinunter.

3 Auswahl des Precursor-Lösemittel-Systems

3.1 Tetrathiomolybdate als Precursoren der MOD

Bei der Suche nach einer geeigneten Verbindungsklasse als Precursoren zur Herstellung der Molybdänsulfide MoS_x fiel die Wahl auf die Tetrathiomolybdate, die formal als lösliche Form der Molybdänsulfide betrachtet werden können (s. Abschn. 2.1.3). Das Tetrathiomolybdat-Ion MoS_4^{2-} zeichnet sich durch eine Reihe von Vorzügen gegenüber Verbindungen wie den Thiolaten, die in der CVD Verwendung finden [150], oder den Dithiocarbamaten und Xanthaten aus, die im Bereich tribologischer Anwendungen eingesetzt werden [92, 236]. Hier sind beispielsweise der leichte synthetische Zugang und die hohe Stabilität der Verbindungen zu nennen. Gegenüber den Thiolaten ist darüber hinaus eine deutlich geringere Geruchsbelastung festzustellen, was bei der Handhabung von Vorteil ist.

Das Tetrathiomolybdat-Ion erfüllt die Anforderungen des *Single-Source*-Konzeptes der Precursoren, nach dem die zur Erzeugung der Molybdänsulfide notwendigen Komponenten von einer einzigen Verbindung bereitgestellt werden. Mo und S liegen in direkter Bindung zueinander vor, besitzen jedoch keine weiteren kovalenten Bindungen zu anderen Atomen, was insbesondere im Hinblick auf die Thermolyse von Wichtigkeit ist. Als Einschränkung des Konzeptes ist festzuhalten, dass sowohl eine Änderung der Oxidationszahl des Molybdäns von VI nach IV als auch umfangreiche Umstrukturierungen zur Bildung von *2H*- MoS_2 aus dem MoS_4^{2-} -Ion vollzogen werden müssen (s. Abschn. 2.1.4).

3.2 Lösungsverhalten der Tetrathiomolybdate

Das Lösungsverhalten der Tetrathiomolybdat-Verbindungen lässt sich maßgeblich durch die Wahl des Gegenions beeinflussen. Vor dem Hintergrund einer möglichst rückstandslosen Thermolyse der Verbindungen kommen als Kationen vor allem das Ammonium-Ion (NH_4^+) und organische Kationen (s.a. Abschn. 2.1.3) in Frage, die zudem eine hohe Variationsmöglichkeit eröffnen. Grundlegende Untersuchungen zum Lösungsverhalten wurden zunächst an $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ als Modellsubstanz durchgeführt, da die Verbindung das einfachste Kation der in Frage kommenden Verbindungen besitzt und sehr leicht zugänglich ist. Eine Zusammenstellung der untersuchten Lösemittel mit deren grundlegenden Eigenschaften und dem Lösungsverhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ zeigt Tab. 9.

Tab. 9: Lösungsverhalten von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in verschiedenen Lösemitteln (sortiert nach Lösemittelklasse und E_T^N -Wert).

Lösemittel	E_T^N ^{a)}	ϵ_r ^{b)}	Sdp. ^{b)} [°C]	Löslich- keit ^{d)}	Aussehen der Lösung	Stabili- tät ^{d)e)}	Anmerkung ^{e)}
Protische (amphiprotische) Lösemittel (Wasserstoffbindungs-Bildner)							
Wasser	1.000	78.3	100.0	+	rot, klar	Zers.	Braunfärbung
Wasser, ammoniakalische Lösung (25 %)	-	-	-	++	tiefrot, klar	+	
1,2-Ethandiol	0.790	37.7	197.5	++	tiefrot, klar	++	
Methanol	0.762	32.7	64.5	+	rot, klar	Zers.	
1,4-Butandiol	0.704	30.2 ^{c)}	235 ^{c) f)}	+	braun, klar	+	
Ethanol	0.654	24.6	78.3	o	schwach rot	Zers.	
2-Amino-ethanol	0.651	37.7	171.0	++	tiefrot, klar	++	
Protophile Wasserstoffbindungs-bildende Lösemittel							
1,2-Diaminoethan	0.349	12.9	117.0 ^{c)}	++	tiefrot, klar	++	NH ₃
Butylamin	-	5.3 ^{c)}	77.8 ^{c) g)}	++	tiefrot, klar	++	NH ₃
Morpholin	0.318	7.42	128.9	+	tiefrot	+	
Pyrrolidin	0.259	-	89 ^{b)}	o	rot	++	NH ₃ , klebr.
Piperidin	0.148	5.8	106.2	o	orange	++	NH ₃ , klebr.
Dipolar aprotische Lösemittel							
Propylencarbonat	0.491	64.9	241.7	o	braun	o	
Nitromethan	0.481	35.9	101.2	o	schwach orange	+	
Acetonitril	0.460	35.9	81.6	o	schwach rot	o	
DMSO	0.444	46.5	189.0	++	rot-braun, klar	Zers.	übler Geruch
DMF	0.404	36.7	153.0	++	rot-braun, klar	o	
Aceton	0.355	20.6	56.1	o	tiefbraun	Zers.	
Pyridin	0.302	12.9	115.3	+	tiefbraun	(Zers.)	
Tetrahydrofuran	0.207	7.58	66.0	o	rot-braun	o	
Diethylether	0.117	4.20	34.4	--	/	/	
Apolar aprotische Lösemittel							
Dichlormethan	0.309	8.93	39.6	--	/	/	
Toluol	0.099	2.38	110.6	--	/	/	
Kohlenstoffdisulfid	0.065	2.6	46.2	--	/	/	
Triethylamin	0.043	2.42	88.9	--	/	/	
Hexan	0.009	1.88	68.7	--	/	/	

^{a)} Empirischer, normalisierter Parameter der Lösemittelpolarität nach Reichardt [237]; ^{b)} 25°C, aus [237];

^{c)} aus [238]; ^{d)} ++ sehr gut, + gut, o mäßig, - gering, -- sehr gering, / Angabe entfällt; ^{e)} Zers.- Zersetzung, NH₃ - NH₃-Entwicklung, klebr. - klebrig-zähflüssiger, tieferer Rückstand; ^{f)} 30°C; ^{g)} 21°C.

Basierend auf einer erweiterten Klassifikation der Lösemittel nach PARKER [237] lassen sich die untersuchten Lösemittel hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in vier Gruppen einteilen (Tab. 10). Entsprechend der Faustregel, dass Gleiches durch Gleiches gelöst werde („*similia similibus solvuntur*“), zeigen insbesondere Lösemittel mit hoher Polarität ein gutes Lösevermögen für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Für protische Lösemittel, die durch eine ausgesprochene Polarität und Polarisierbarkeit und vor allem durch die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbindungen (HB) gekennzeichnet sind, nimmt das Lösevermögen mit abnehmender Polarität der Lösemittel stark ab, so dass die Löslichkeit in den einwertigen Alkoholen nur noch gering ist. Ein anderes Problem ergibt sich aus der Acidität einiger Lösemittel, darunter Wasser, die zu einer Zersetzung des MoS_4^{2-} unter Bildung von braunem MoS_3 führt. Lösungen in Diolen und schwach basischen wässrigen oder alkoholischen Lösemitteln sind dagegen stabil.

Tab. 10: Lösevermögen der untersuchten Lösemittel für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Erweiterte Klassifikation nach PARKER [237].

Lösemittelklasse ^{a)}	Typische Vertreter ^{b)}	Eigenschaften ^{a)}	Lösevermögen, Lösungsfarbe	Reaktionen
protisch (amphiprotisch)	Hydroxylverb. (H ₂ O, Alkohole)	hohe Polarität und Polarisierbarkeit HB-Donator	gut, tiefrot	Zersetzung bei zu hoher H ⁺ -Aktivität
protophil, HB-bildend	prim., sek. Amine	HB-Akzeptor, Basenfunktion	sehr gut, tiefrot	Säure-Base-Reaktion unter NH ₃ -Bildung
dipolar aprotisch	Ketone, Ether, Ester, Nitrile, Nitro-Verb., Sulfoxide, Amide	mittlere bis hohe Polarität, keine HB, Elektronenpaar-Donator	mäßig bis gut, braun-rot bis braun	häufig Zersetzung
apolar aprotisch	KW, Halogen-KW, tert. Amine, CS ₂	niedrige Polarität keine HB	sehr gering, nahezu farblos	keine erkennbaren Reaktionen

^{a)} HB - Wasserstoffbindung (*hydrogen bond*); ^{b)} KW - Kohlenwasserstoffe.

Obwohl Polarität und Polarisierbarkeit der aliphatischen Amine und Diamine nur schwach ausgeprägt sind, zeigen einige dieser Lösemittel die höchste Löslichkeit für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ überhaupt. Als wesentliche Funktionen dieser Lösemittel sind der protophile Charakter und die Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbindungen zu nennen, die für die Solvation des MoS_4^{2-} wichtig ist. Beim Auflösen des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ findet unter NH₃-Entwicklung ein Protonenaustausch zwischen den Ammonium-Ionen und Lösemittel-Molekülen statt (Säure-Base-Reaktion, s.a. Abschn. 5.1), so dass in der Lösung das entsprechende Alkylammonium-tetrathiomolybdat vorliegt. Die Solvation des Kations beschränkt sich demnach formal auf die Stabilisierung der Protonen durch die protophilen Lösemittel-Moleküle. Mit abnehmender Polarität der Amine nimmt das Lösevermögen insgesamt jedoch ab, was vermutlich auf die geringere Fähigkeit zur Stabilisierung des Anions zurückgeführt

werden kann. Die hohe Löslichkeit des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in den Diaminen geht auch aus Tab. 11 hervor, in der die maximale Löslichkeit im Vergleich zu wässrigen Lösungen aufgeführt ist. Mit etwa 70 g/100 ml Lösemittel liegt die Löslichkeit in den Diaminen deutlich über dem Wert von etwa 6 g/100 ml in Wasser bzw. von etwa 12 g/100 ml in ammoniakalischer Lösung. Die maximale Konzentration in den Lösungen der Diamine beträgt mehr als 2 mol/l. Noch prägnanter tritt der Unterschied bei Betrachtung der Molverhältnisse in der Lösung hervor, wonach etwa 5 Diamin-Moleküle auf ein MoS_4^{2-} -Ion kommen, während in der wässrigen Lösung etwa 230 H_2O -Moleküle zur Solvataion notwendig sind.

Tab. 11: Löslichkeit des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in verschiedenen Lösemitteln bei 20°C und berechnetes Molverhältnis von Lösemittel (LM) zu Tetrathiomolybdat (NH_3 wurde nicht aus der Lösung entfernt).

Lösemittel	Löslichkeit [g/100 ml LM]	Löslichkeit [g/100 g LM]	$\frac{n(\text{LM})}{n(\text{MoS}_4^{2-})}$
EDA	71	79	5.5
12PDA	67	77	4.6
13PDA	67	76	4.2
Wasser	6.4	6.4	230
25 % NH_3 in Wasser	12	14	80 (H_2O); 28 (NH_3)

Die dipolar aprotischen Lösemittel zeigen meist nur ein geringes Lösevermögen für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Gegenüber den bisher besprochenen Lösemittelgruppen sind die dipolar aprotischen Lösemittel nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbindungen befähigt, so dass die Stabilisierung von Anionen auf Ion–Dipol- und Ion–Induzierter–Dipol–Wechselwirkung beschränkt ist [237]. Zwar sollten die polaren Vertreter zur Stabilisierung des leicht zu polarisierenden MoS_4^{2-} in der Lage sein, doch macht sich bei der Löslichkeit die schwächere Stabilisierung des Kations bemerkbar. Lediglich starke Elektronenpaar-Donoren wie DMF und DMSO scheinen in der Lage, die Solvataion des NH_4^+ -Ions zu übernehmen. Die Lösungen besitzen oft eine braune Farbe, die nicht unbedingt auf eine Zersetzung hindeuten muss, da keine Niederschlagsbildung beobachtet wurde. Denkbar ist in diesem Zusammenhang ein solvatochromer Effekt.

Im Falle der apolar aprotischen Lösemittel dagegen konnte entsprechend der geringeren Polarität und der fehlenden Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbindungen keine Auflösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ beobachtet werden.

Für die weiteren Untersuchungen wurden lediglich Lösemittel mit sehr gutem Lösevermögen und ausreichender Stabilität der Lösungen ausgewählt. Neben wässriger Ammoniak-Lösung, den Glykolen (1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol) sowie 2-Amino-ethanol als Vertreter der protischen Lösemittel, waren dies vor allem die protophilen Alkyldiamine und Alkyl-

amine. Aus der Reihe der dipolar aprotischen Lösemittel wurden DMF und DMSO untersucht.

3.3 Beschichtungsfähigkeit der Lösungen

Neben dem Lösevermögen des Lösemittels und der Stabilität der Lösung spielen die Beschichtungseigenschaften der Lösung eine maßgebliche Rolle bei der nasschemischen Beschichtung. Die Lösung muss während der Schichtaufbringung und auch während der thermischen Behandlung das Substrat vollständig benetzen und muss bei der Trocknung möglichst schnell und vollständig aus der Schicht entweichen. Eine Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der untersuchten Lösemittel (Tab. 9) zeigt, dass viele der aufgrund ihres Lösevermögens geeigneten Lösemittel gerade auch wegen ihrer starken Wechselwirkungsfähigkeit einen sehr hohen Siedepunkt besitzen. Da die Verdampfungsrate dieser Lösemittel bei Raumtemperatur nur gering ist, kommen sie für eine Beschichtung mittels Spin-Coating somit nicht in Frage (s. Abschn. 2.4.4).

Bei Benetzungsversuchen konnten sodann lediglich mit den Diaminen, 2-Aminoethanol und DMSO homogene zusammenhängende Schichten durch Spin-Coating erzielt werden, während insbesondere DMF und die Glykole in der Trocknungshitze Benetzungsschwierigkeiten zeigten. Aus den wässrigen Lösungen und den Lösungen in Aminen wurden dagegen trübe Schichten erhalten, die auf eine Kristallisation der gelösten Stoffe schließen lassen.

Da die untersuchten Diamine (1,2-Diaminoethan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan) mit 117 bis 140°C (s.a. Tab. 28) die niedrigsten Siedepunkte unter den Lösemitteln mit guten Löseeigenschaften hatten und zudem exzellente Beschichtungseigenschaften aufwiesen, wurden diese als Lösemittel zur nasschemischen Herstellung der MoS_x-Schichten herangezogen.

4 Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Bei den Löslichkeitsversuchen des vorhergehenden Kapitels zeigte sich bei der Auflösung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in den Diaminen die Bildung der entsprechenden Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate der allgemeinen Form $(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{MoS}_4$ ($n = 2, 3$). Da die Verbindungen somit als die eigentlichen Precursoren bei der nasschemischen Schichtherstellung auftreten, werden ihre Eigenschaften, insbesondere im Hinblick auf die thermische Zersetzung, nachfolgend eingehend beschrieben.

4.1 Synthese der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

In der Literatur werden zur Synthese von Tetrathiomolybdat-Salzen im Wesentlichen zwei Wege beschrieben, die zum einen über die Sulfidierung von Molybdaten(IV) in wässriger Lösung durch H_2S [55, 57, 59, 239], zum anderen über einen Kationenaustausch ausgehend von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ [55, 59, 240, 241] verlaufen. Eine solche Austauschreaktion wird dabei häufig durch Entfernen des Ammoniaks im Vakuum [55] oder durch Fällung des Produktes [241] bzw. einer Ammonium-Verbindung [240] unterstützt. Von den zu synthetisierenden Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten wurde jedoch lediglich die Synthese des 1,2-Ethandiammonium-Salzes beschrieben [56, 57].

In Anlehnung an diese Vorschriften wurden Synthesewege für die Tetrathiomolybdate der homologen 1, ω -Alkyldiamine bis zu $n = 8$ (EDA, 13PDA, 14BDA, 16HDA, 18ODA), sowie für 12PDA (racemisch) und für das verzweigte 15PMDA ausgearbeitet, die beide eine Methyl-Gruppe tragen. Zur Synthese dieser Verbindungen wurden beide der zuvor genannten Wege beschritten, da sich das Kristallisationsverhalten der einzelnen Verbindungen stark unterscheidet. Bei gut kristallisierenden Salzen wurde die Sulfidierungs-Variante angewandt, wohingegen im Falle des racemischen 12PDA aufgrund der geringeren Kristallisations-tendenz lediglich eine Kationenaustausch-Reaktion zum Erfolg führte.

4.1.1 Sulfidierung von Molybdat-Lösungen

Durch Sulfidierung wässriger Molybdat-Lösungen in Gegenwart eines basischen Diamins ließen sich die Tetrathiomolybdate des EDA, 13PDA, 14BDA, 15PMDA, 16HDA und des 18ODA herstellen (vgl. Anhang A.1.3). Einzig das Diammonium-Salz des racemischen 12PDA war auf diesem Wege nicht zugänglich, da das Reaktionsprodukt nicht in fester Form aus der Lösung gewonnen werden konnte, sondern als harzige Masse anfiel.

Zur Synthese der beschriebenen Alkyldiammonium-Salze wurde zunächst MoO_3 in einer wässrigen Lösung des Diamins aufgelöst und in diese Lösung anschließend H_2S eingeleitet.

Vereinfacht lässt sich die Umsetzung nach Gl. (10) darstellen, wobei die an der Reaktion selbst nicht beteiligten Alkyldiammonium-Ionen zur besseren Übersicht ausgelassen wurden.



Die Verwendung von MoO_3 besitzt gegenüber anderen Mo^{IV} -Verbindungen wie beispielsweise $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ den Vorteil, dass keine zusätzlichen Ionen in die Lösung eingebracht werden. Dies ist besonders im Hinblick auf die Reinheit der Produkte wichtig, da sich zeigte, dass bei der Kristallisation insbesondere das Ammonium-Ion mit den Alkyldiammonium-Ionen konkurriert.

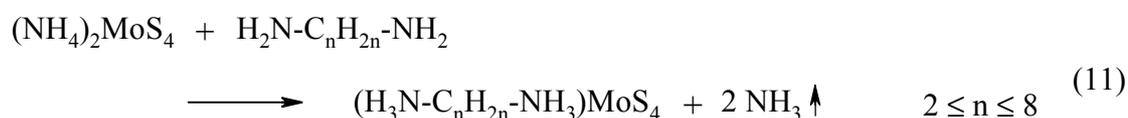
Leitet man in eine solche Molybdat-Lösung Schwefelwasserstoff (H_2S) ein, so verfärbt sich die Reaktionslösung mit zunehmender Dauer zunächst unter Zunahme der H_2S -Absorption gelb. Im weiteren Verlauf nimmt die Intensität der Färbung über Orange nach Rot zu, bis schließlich eine tiefrote Lösung erhalten wird und die Temperatur der Reaktionslösung auf etwa 40°C angestiegen ist. Zur Erhöhung der Löslichkeit des Produktes und zur Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion ist es jedoch vorteilhaft, von Anfang an bei erhöhten Temperaturen von $60\text{-}70^\circ\text{C}$ zu arbeiten. Auf diese Weise kann eine Ausfällung partiell sulfidierter Oxothiomolybdate weitgehend verhindert werden, die oft eine geringere Löslichkeit aufweisen und das Produkt verunreinigen. Zudem lässt sich die Gefahr einer Verstopfung des Einleitungsrohres wesentlich verringern. Nach abnehmender Absorption wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei sich die Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate in kristalliner Form abscheiden.

Dem Diamin kommen in der Reaktionsführung mehrere Aufgaben zu. Zunächst dient es als Base zur Auflösung des MoO_3 unter Bildung der entsprechenden Alkyldiammonium-molybdate und somit auch als Quelle der Alkyldiammonium-Ionen selbst. Eine wichtige Aufgabe des Diamins ist darüber hinaus die Aufrechterhaltung eines basischen Mediums mit einem pH-Wert von etwa 8-10 während der Reaktion, da ansonsten eine Zersetzung der gebildeten Thiomolybdate unter Bildung von MoS_3 eintritt. Folglich ist ein Diamin-Überschuss in der Reaktionslösung erforderlich, der je nach Basizität das 2-4fache der stöchiometrischen Menge betragen kann. Aus dem gleichen Grunde muss die H_2S -Einleitung bei beginnender Abnahme der Absorption beendet werden, um eine fortschreitende Neutralisation zu verhindern. Nachteilig wirken sich höhere Konzentrationen an Diamin in der Lösung dagegen auf die Reinheit der Produkte aus, da in der Regel zusätzliches Diamin mit auskristallisiert. Durch überschüssiges Diamin in der Lösung wird zudem die Löslichkeit des Produktes erhöht und die Ausbeute entsprechend verringert. Zwar lässt sich der pH-Wert der Lösung auch mit anderen Basen erhöhen, doch besteht hierbei, wie bereits oben erläutert, die Gefahr einer Verunreinigung des Produktes. Führt man die Reaktion beispielsweise in ammoniakalischer Lösung mit nur stöchiometrischen Anteilen an Diamin durch, so erhält man

nahezu reines $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Zusätzlich macht sich der hohe Ammoniak-Gehalt störend durch Bildung flüchtiger Ammoniumsulfide bemerkbar, die die gesamte Reaktionsapparatur ausfüllen.

4.1.2 Kationenaustausch in Lösung ausgehend von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Das 12PDA-Salz konnte durch Kationenaustausch in diaminhaltigen, wässrigen Lösungen des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ erhalten werden (s. Anhang A.1.3). Die Reaktion basiert auf einer Säure-Base-Reaktion zwischen dem Ammonium-Ion und dem 12PDA (Gl. (11), $n = 3$), bei der NH_3 als schwächere Base freigesetzt wird (s.a. Abschn. 5.1). Da keines der Reaktionsprodukte schwerlöslich ist, erfolgte die Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des Diammonium-Salzes durch Entfernung des Ammoniaks im dynamischen Vakuum.



Auch bei dieser Reaktion ist wie im Falle der Sulfidierung auf ein basisches Medium zu achten, um eine Zersetzung und Hydrolyse des MoS_4^{2-} zu unterbinden. Es zeigte sich jedoch, dass das 12PDA-Salz im Überschuss des Diamins nicht mehr auskristallisiert, sondern eine harzige Masse bildet, die vermutlich größere Mengen an assoziiertem 12PDA enthält. Für die Synthese wurde deshalb mit nur leicht überstöchiometrischen Mengen an Diamin gearbeitet, was aber wiederum eine schnellere Durchführung erfordert, da der pH-Wert der Lösung während des Evakuierens ansteigt und somit eine Zersetzung des MoS_4^{2-} droht. Indessen zeigen die CHN-Analysen, dass das Produkt häufig Anteile an Ammonium-Ionen enthält, die auf eine unvollständige Entfernung des Ammoniaks aus dem Gleichgewicht deuten.

4.2 Charakterisierung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

4.2.1 Eigenschaften und Aussehen

Die Eigenschaften der synthetisierten Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate und des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ finden sich in Tab. 12. Die durch Sulfidierung erhaltenen Alkyldiammonium-Salze zeigen sämtlich eine kristalline Erscheinung mit zum Teil ausgeprägten Kristallen. Mit zunehmender Kettenlänge (16HDA, 18ODA) werden feinere Kristalle beobachtet, was unter anderem auf die geringere Löslichkeit der Verbindungen während der Synthese zurückzuführen ist. Das 15PMDA zeigt vermutlich aufgrund der verzweigten Kohlenwasserstoff-Kette des Kations ein eher pulvriges Aussehen.

Ein abweichendes Kristallisationsverhalten zeigt das 12PDA-Salz. Aus Lösungen mit einem Überschuss an 12PDA konnte kein kristallines Produkt gewonnen werden, wohingegen bei stöchiometrischen Diamin-Gehalten durch Austausch der Kationen ein feinkristallines Pulver erhalten wurde. Durch Umkristallisation dieses Produktes konnten ausgeprägte Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse hergestellt werden (s.a. Abschn. 4.2.4).

Die Farbintensität der Tetrathiomolybdate nimmt mit zunehmender Alkyl-Kettenlänge des Kations von tiefviolett $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ bis orange $[(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4]$ ⁸ ab, da der Anteil des farbgebenden MoS_4^{2-} am Gesamtvolumen der Verbindung abnimmt, wie auch die Dichte veranschaulicht (Tab. 12). Ebenso wird in der Reihe eine Abnahme des metallisch-grünen Glanzes beobachtet. Gegenüber dem $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ zeichnen sich die synthetisierten Alkyldiammonium-Salze durch eine geringere Hydrolyseempfindlichkeit und somit eine einfachere Handhabbarkeit unter Umgebungsbedingungen aus.

Tab. 12: Eigenschaften der synthetisierten Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate sowie des synthetisierten $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

Kation	Bezeichnung ⁸⁾	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Dichte ^{a)} [g/cm ³]	Farbe, Kristallinität
Ammonium	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	$\text{N}_2\text{H}_8\text{MoS}_4$	260.26	2.09	tiefviolett, ausgeprägt
1,2-Ethandiammonium	$(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2\text{MoS}_4$	286.29	1.89	purpurrot, ausgeprägt
1,2-Propandiammonium	$(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{MoS}_4$	300.32	1.89	tiefrot, pulvrig
1,3-Propandiammonium	$(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2\text{MoS}_4$	300.32	1.86	tiefrot, ausgeprägt
1,4-Butandiammonium	$(14\text{BDA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{MoS}_4$	314.35	1.72	rot, ausgeprägt
2-Methylpentan-1,5-diammonium	$(15\text{PMDA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{MoS}_4$	342.40	1.63	orange, pulvrig
1,6-Hexandiammonium	$(16\text{HDA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_2\text{MoS}_4$	342.40	1.68	orange-rot, fein
1,8-Octandiammonium	$(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4$	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{MoS}_4$	370.46	1.56	orange, fein

^{a)} Gaspyknometrisch - mittlerer Fehler ± 0.01 g/cm³.

⁸ Zur Bezeichnung der protonierten Alkyldiamine in dieser Arbeit wird an die Kurzform des betreffenden Alkyldiamins das Kürzel -H bzw. -H₂ angehängt (s. Tab. 12). Der Bindestrich soll hier keine Bindung symbolisieren, sondern dient lediglich der Übersichtlichkeit.

4.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Informationen über die Reinheit der synthetisierten Verbindungen, aber auch über deren Struktur, lassen sich mit Hilfe schwingungsspektroskopischer Methoden erhalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dazu die Raman-Pulverspektroskopie gewählt, deren Vorteile gegenüber der IR-Spektroskopie vor allem in dem erweiterten Messbereich bis unter 50 cm^{-1} und einer vereinfachten Probenvorbereitung liegen. So ist gerade der untere Spektralbereich von $180\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, in dem einige der analytisch wichtigen Mo–S- und Mo–O-Schwingungsbanden (Tab. 13) zu finden sind, in einer einzigen Messung bis 4000 cm^{-1} zugänglich. In den Abbildungen 10a-d sind die erhaltenen Raman-Spektren der Tetrathiomolybdate der kurz-kettigen Kationen des EDA, 12PDA und 13PDA sowie des Ammonium-Ions zusammengefasst. Die Spektren der übrigen Verbindungen finden sich im Anhang E (Abb. 112, S. 247f).

Die Überprüfung der Produkte auf Verunreinigungen, die insbesondere im Bereich der Oxothiomolybdate und Diamine zu suchen sind, wird erschwert durch das ohnehin bandenreiche Spektrum der Alkyldiammonium-Ionen. Die $\nu(\text{Mo-O})$ -Schwingungen der Oxothiomolybdate zwischen 800 und 900 cm^{-1} (Tab. 13) liegen im *Fingerprint*-Gebiet und sind zudem im Raman-Spektrum schwächer als die entsprechende $\nu(\text{Mo-S})$ -Schwingung. Doch wurde in keinem der Spektren eine deutliche Bande um 860 cm^{-1} beobachtet, die dem MoOS_3^{2-} zuzuordnen wäre (Tab. 13) [55]. Eine Betrachtung der Mo–S-Schwingungsbanden lässt ebenso keine eindeutige Aussage über den Gehalt an Oxo-Spezies zu, da die Bandenlagen aufgrund struktureller Unterschiede ohnehin große Verschiebungen aufweisen.

Dagegen lassen sich Verunreinigungen in den Produkten durch überschüssiges Diamin weitgehend ausschließen, da die starken $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungsbanden um 3335 cm^{-1} in keiner der Verbindungen auftreten. Stattdessen zeigt sich die typische breite Bandenstruktur des NH_3^+ im Bereich zwischen 3300 und 2000 cm^{-1} , die überlagert wird von den Valenzschwingungen der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen des Alkyl-Gerüsts. Die Intensitätserhöhung im Spektrum des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ zwischen 3500 und 1000 cm^{-1} ist hingegen auf eine Erwärmung der Probe durch den Anregungslaser zurückzuführen (vgl. hierzu auch ¹¹, S. 65).

Tab. 13: IR- und Raman-Banden der Oxothiomolybdate $\text{MoO}_x\text{S}_{4-x}^{2-}$ ($x = 0\text{--}4$) [242].

Ion	$\nu(\text{Mo-S})$	$\nu(\text{Mo-O})$	$\delta(\text{Mo-S})$	$\delta(\text{Mo-O})$	$\rho_{\text{t,w}}$	ρ_{r}
	[cm^{-1}]					
MoS_4^{2-}	458, 472	-	184	-	-	-
MoOS_3^{2-}	461, 470	862	183	-	-	263
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	473, 506	819, 801	200	307	267	246
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	472	900, 846	-	318	-	239
MoO_4^{2-}	-	897, 837	-	317	-	-

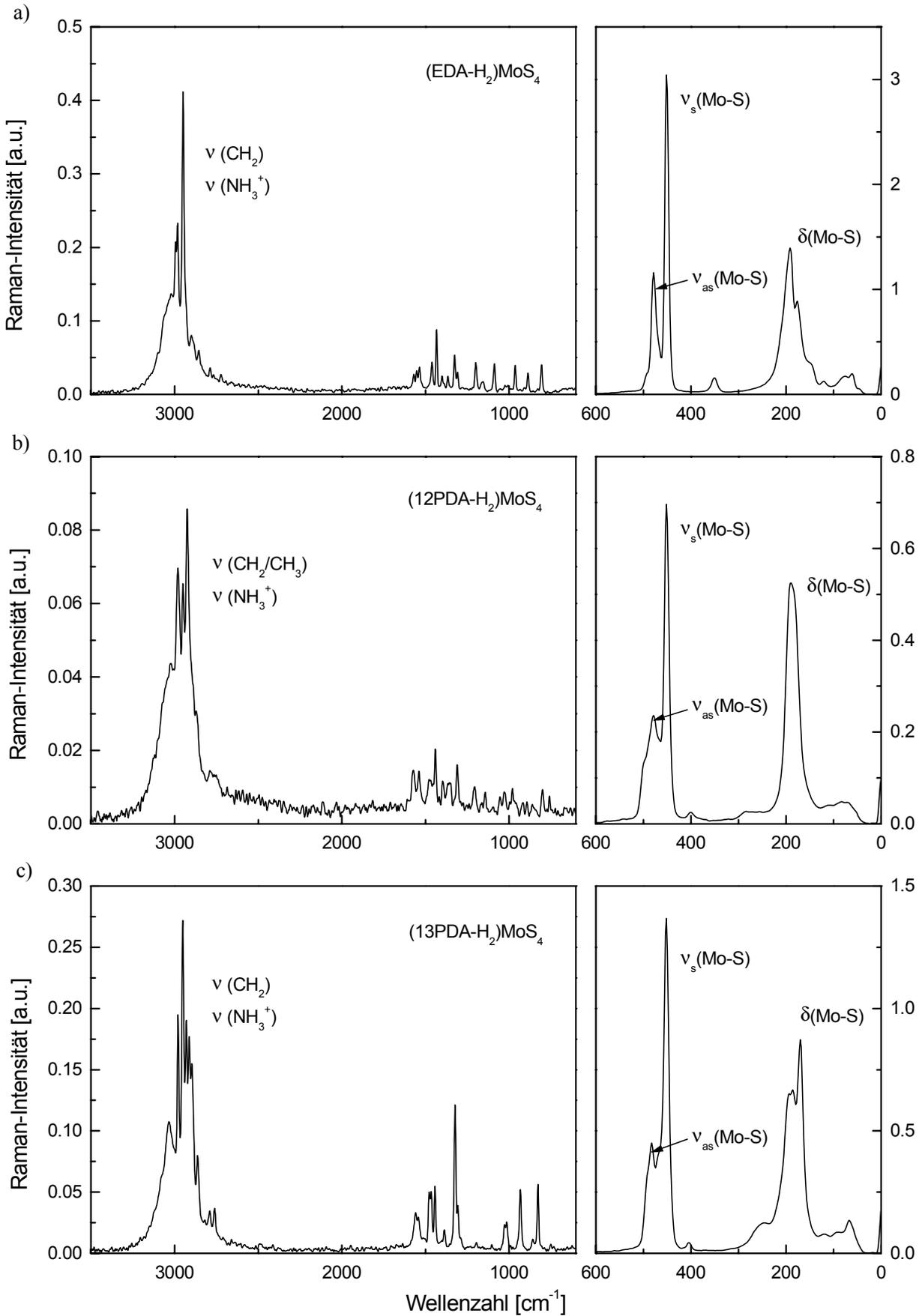


Abb. 10: Raman-Spektren des a) $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, b) $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und c) $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$.

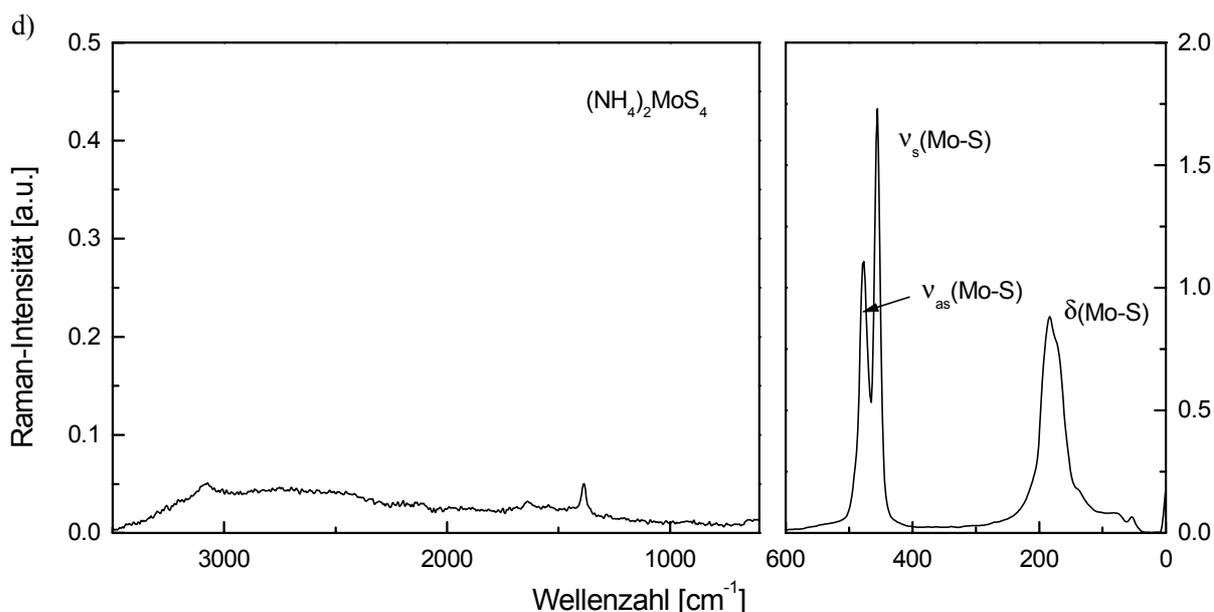


Abb. 10: (Fortsetzung) Raman-Spektrum des d) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

Strukturelle Unterschiede innerhalb der charakterisierten Verbindungen zeigen sich deutlich in den Mo–S-Schwingungsbanden. Aufgrund der hohen Symmetrie besitzt das tetraedrische (T_d) MoS_4^{2-} -Ion in Lösung lediglich drei zum Teil entartete Banden im Raman-Spektrum (s. Tab. 24) (s.a. Abschn. 5.3.2), von denen die $\nu_s(\text{Mo-S})$ -Bande nicht entartet, die $\nu_{as}(\text{Mo-S})$ -Bande dreifach und die beiden dicht beieinander liegenden $\delta(\text{Mo-S})$ -Banden zwei- bzw. dreifach entartet sind [17]. Im Kristallverband dagegen treten aufgrund von Verzerrungen der idealen Struktur weitere Banden auf, da die Entartung durch Erniedrigung der Symmetrie aufgehoben wird und die Banden infolgedessen aufspalten. Die Bandenlagen sowie die wahrscheinliche Zuordnung der Mo–S-Schwingungen sind für die untersuchten Verbindungen in Tab. 14 aufgelistet. Die Aufspaltung der $\nu_{as}(\text{Mo-S})$ - und $\delta(\text{Mo-S})$ -Schwingungsbande deutet bereits im Diammonium-Salz auf eine Verzerrung der tetraedrischen Struktur des MoS_4^{2-} hin [243].

Die Alkyldiammonium-Salze zeigen ebenfalls eine Aufspaltung der Banden, die jedoch aufgrund der geringen Energieunterschiede oft nur als Schulter oder als Verbreiterung auftritt. Die $\nu_{as}(\text{Mo-S})$ -Schwingung zeigt bei den meisten der untersuchten Verbindungen eine dreifache Aufspaltung, wie sie aufgrund der Symmetrieregeln zu erwarten ist. Im Falle der $\delta(\text{Mo-S})$ -Schwingungen treten dagegen nur zwei Banden auf, was bereits von MÜLLER et al. bei den entsprechenden Alkali-Salzen beobachtet wurde [243]. Gegenüber dem NH_4^+ -Salz ist die $\nu_s(\text{Mo-S})$ -Schwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und liegt in allen Alkyldiammonium-Salzen bei etwa $449\text{--}452\text{ cm}^{-1}$. Eine Korrelation der Stärke der Aufspaltung mit der Größe oder Kettenlänge des Alkyldiammonium-Ions konnte nicht festgestellt werden.

Tab. 14: Raman-Banden der Mo–S-Bindung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate (Feststoff). Zuordnung in Anlehnung an MÜLLER et al. [243].

Kation	$\nu_3(F_2)$ ^{a)} $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-S})$		$\nu_1(A_1)$ $\nu_s(\text{Mo-S})$	$\nu_4(F_2)+\nu_2(E)$ ^{a)} $\delta(\text{Mo-S})$	zugehörige Abbildung
		[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	
NH_4^+		477	456	189, 184	10d
$(\text{EDA-H}_2)^{2+}$	491 sh	479	451	192, 177	10a
$(12\text{PDA-H}_2)^{2+}$	497 sh	479	467 sh	452	190, 186 sh
$(13\text{PDA-H}_2)^{2+}$	491 sh	483	467 sh	452	193, 186
$(14\text{BDA-H}_2)^{2+}$	492	469 sh	463	449	188
$(15\text{PMDA-H}_2)^{2+}$	488		468	451	191 sh, 182
$(16\text{HDA-H}_2)^{2+}$	489	476	460 sh	449	194, 185
$(18\text{ODA-H}_2)^{2+}$	491		470	450	197 sh, 185

^{a)} sh: Schulter.

4.2.3 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Aufnahme von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der hergestellten Tetrathiomolybdat-Salze diente in erster Linie als Referenz zu deren Identifizierung bei der Diffraktometrie der zersetzten Verbindungen (s.a. Abschn. 4.3.6) und der Schichten (s.a. Abschn. 6.4.1). Da an dieser Stelle daher keine weitergehende Beschreibung der röntgenographischen Untersuchungen erfolgt, sind die Röntgen-Pulverdiffraktogramme im Anhang F (Abb. 113, S. 249ff) zusammengefasst. Dort findet sich auch eine vollständige Indizierung des Röntgendiffraktogramms des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ (Tab. 42, S. 252). Zur strukturellen Aufklärung wurde dagegen auf die Röntgen-Einkristallstrukturanalyse zurückgegriffen, deren Ergebnisse im nachfolgenden Abschnitt dargestellt werden.

4.2.4 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

Untersuchungen zur Kristallstruktur wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen der Verbindungen $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ durchgeführt. Zusätzlich zu den hier diskutierten Strukturdaten und Bindungslängen finden sich im Anhang G (S. 254ff) die zugehörigen Atomkoordinaten und Strukturparameter, die für eine Rekonstruktion der Strukturen erforderlich sind.

1,2-Ethandiammonium-tetrathiomolybdat, (EDA-H₂)MoS₄

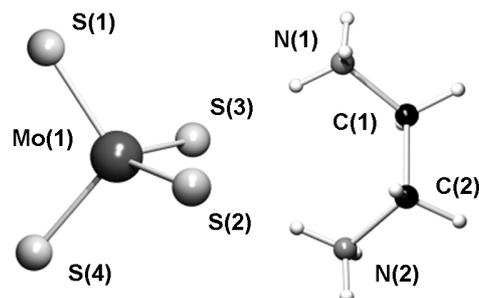
Geeignete Kristalle zur Untersuchung des (EDA-H₂)MoS₄ konnten direkt bei der Synthese der Verbindung gewonnen werden. Aus den in Tab. 15 zusammengefassten Kristalldaten und Parametern der Strukturverfeinerung ergibt sich für das (EDA-H₂)MoS₄ ein orthorhombisches Kristallsystem der Raumgruppe $P 2_1 2_1 2_1$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Eine Strukturdarstellung der Formeleinheit und einen Ausschnitt aus dem Kristallverband des (EDA-H₂)MoS₄ zeigt Abb. 11. Die Kristallstruktur zeigt in dieser Darstellung einen schichtartigen Aufbau mit abwechselnden Strängen diskreter MoS₄²⁻- und (EDA-H₂)²⁺-Ionen. Innerhalb dieser Bänder liegen die Ionen jeweils versetzt zueinander vor, so dass sich eine sehr dichte Anordnung ergibt. Entgegen der Beschreibung von SEIVER et al. [244], nach der sich im Tetrathiomolybdat-Salz lediglich ein Ammonium-Ion pro EDA ausbildet [(EDA-H)⁺], die Formeleinheit demnach zwei EDA-Moleküle enthält, wird für die untersuchte Verbindung das erwartete Diammonium-Ion (EDA-H₂)²⁺ gefunden.

Tab. 15: Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung für (EDA-H₂)MoS₄.

Summenformel	(C ₂ H ₁₀ N ₂)MoS ₄
Molmasse	286.30 g/mol
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$
Zelldimensionen	$a = 8.641(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.302(2) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 11.846(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	952.2(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle, Z	4
Dichte (berechnet)	1.997 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.183 mm ⁻¹
F(000)	568
Kristallgröße	0.3 × 0.2 × 0.18 mm ³
Θ-Bereich der Messung	2.78 bis 22.50°
Indexbereiche	0 ≤ h ≤ 9, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	750
Unabhängige Reflexe	750 [R(int) = 0.0000]
Vollständigkeit bis Θ = 22.50°	100.0 %
Absorptionskorrektur	empirisch
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	750 / 0 / 82
Gütefaktor bzgl. F ²	1.363
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0397; wR ₂ = 0.1050
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0398; wR ₂ = 0.1051
Restelektronendichte (max, min)	0.581 und -2.152 e·Å ⁻³

a)



b)

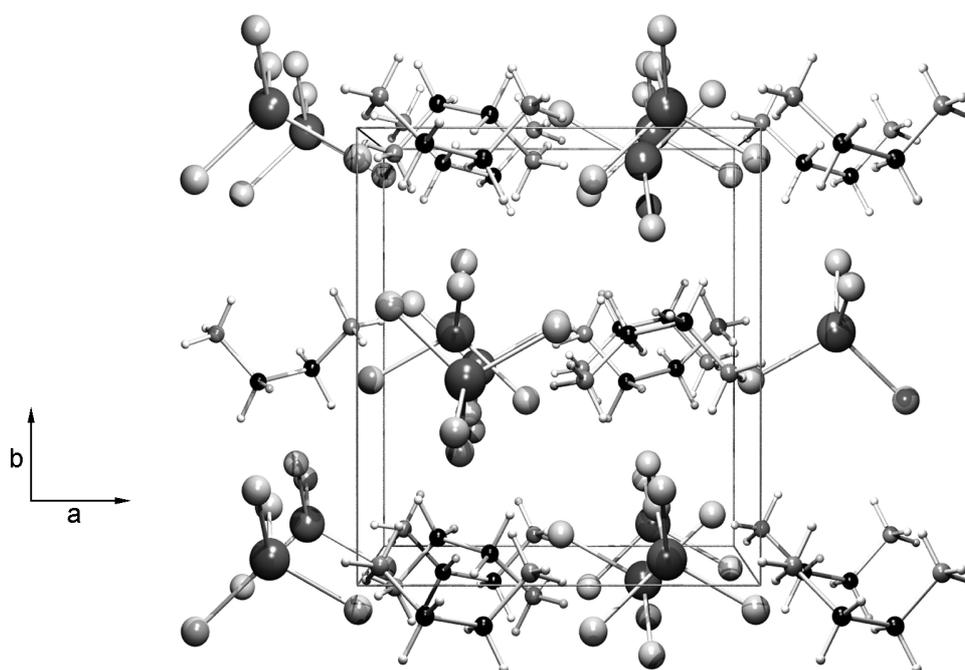


Abb. 11: Strukturdarstellung des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$. a) Kleinste Einheit, b) Strukturausschnitt des Kristallverbandes.

Den Bindungslängen und -winkeln (Tab. 16) ist eine leichte Verzerrung der MoS_4^{2-} -Struktur mit einer Abweichung von der ideal-tetraedrischen Anordnung zu entnehmen. Der mittlere Mo–S-Abstand beträgt $2.191(2)$ Å und liegt damit geringfügig über dem für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ bestimmten Wert von etwa 2.178 Å [69]. Die S–Mo–S-Winkel weichen mit Werten von 108.67 bis 110.15° nur wenig von dem idealen Tetraederwinkel (109.5°) ab. Der mittlere Abstand zweier S-Atome innerhalb des Tetrathiomolybdats beträgt $3.58(1)$ Å. Auch der Aufbau des Diammonium-Ions zeigt eine Verzerrung dahingehend, dass die beiden C–N-Bindungen unterschiedliche Längen aufweisen, was auf eine stärkere Beteiligung von N(2) an der Bindung zum MoS_4^{2-} hindeutet. Aufgrund der verminderten Bindungsabstände zwischen den Schwefel-Atomen des MoS_4^{2-} und den Wasserstoff-Atomen der Ammonium-Ionen (hier nicht aufgelistet) lässt sich auf die Bildung von Wasserstoffbindungen zwischen S(3) und N(1) bzw. S(2) und N(2) schließen.

Tab. 16: Bindungslängen und -winkel für (EDA-H₂)MoS₄.

Atomgruppe	Bindungslänge [Å]	Atomgruppe	Bindungswinkel [°]
Mo(1)–S(2)	2.188(2)	S(2)–Mo(1)–S(4)	109.33(9)
Mo(1)–S(4)	2.189(2)	S(2)–Mo(1)–S(1)	109.47(9)
Mo(1)–S(1)	2.191(2)	S(4)–Mo(1)–S(1)	108.67(9)
Mo(1)–S(3)	2.194(2)	S(2)–Mo(1)–S(3)	109.45(8)
N(1)–C(1)	1.450(12)	S(4)–Mo(1)–S(3)	109.75(9)
N(2)–C(2)	1.475(12)	S(1)–Mo(1)–S(3)	110.15(9)
C(1)–C(2)	1.539(13)	N(1)–C(1)–C(2)	113.6(8)
		N(2)–C(2)–C(1)	112.6(8)

1,2-Propandiammonium-tetrathiomolybdat, (12PDA-H₂)MoS₄

Durch Umkristallisation des pulvrigen Syntheseproduktes aus wässriger Lösung konnten Kristalle des (12PDA-H₂)MoS₄ für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C* 2/*c* mit 16 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 17), doch deutet die Auswertung der Reflexe auf einen hohen Grad an Unordnung im Kristall hin. Die Kristallstruktur des (12PDA-H₂)MoS₄ besitzt eine niedrigere Symmetrie als die des zuvor besprochenen (EDA-H₂)MoS₄. Aus der Strukturdarstellung in Abb. 12 geht hervor, dass im Kristallverband je zwei unterschiedliche Arten von MoS₄²⁻- und (12PDA-H₂)²⁺-Ionen existieren, die kleinste Einheit demnach aus zwei Formeleinheiten gebildet wird.

Die Bindungslängen und -winkel (Tab. 18) beschreiben eine Verzerrung der beiden MoS₄²⁻-Ionen, die stärker ausgeprägt ist als im Falle des (EDA-H₂)MoS₄. Am offenkundigsten ist diese Deformation in der Mo(1)S₄²⁻-Gruppe mit Mo–S-Bindungslängen von 2.165 bis 2.205 Å und einer mittleren Bindungslänge von 2.184 Å. Für die zweite MoS₄²⁻-Einheit ergibt sich ein Mittelwert der Mo–S-Bindungslängen von 2.180 Å mit Werten im Bereich von 2.178 bis 2.184 Å. Die S–Mo–S-Bindungswinkel spiegeln dieses unterschiedliche Ausmaß der Verzerrung wider, indem die Abweichungen der einzelnen Winkel der ersten Gruppe größer sind als die der zweiten Gruppe. Den größeren Mo–S-Abständen entsprechend liegen die intramolekularen S–S-Abstände in der Mo(1)S₄²⁻-Einheit mit einem mittleren Wert von 3.57 Å (3.522–3.621 Å) geringfügig über denjenigen der Mo(2)S₄²⁻-Einheit, deren Schwefel-Atome einen mittleren Abstand von 3.56 Å (3.538–3.603 Å) einnehmen.

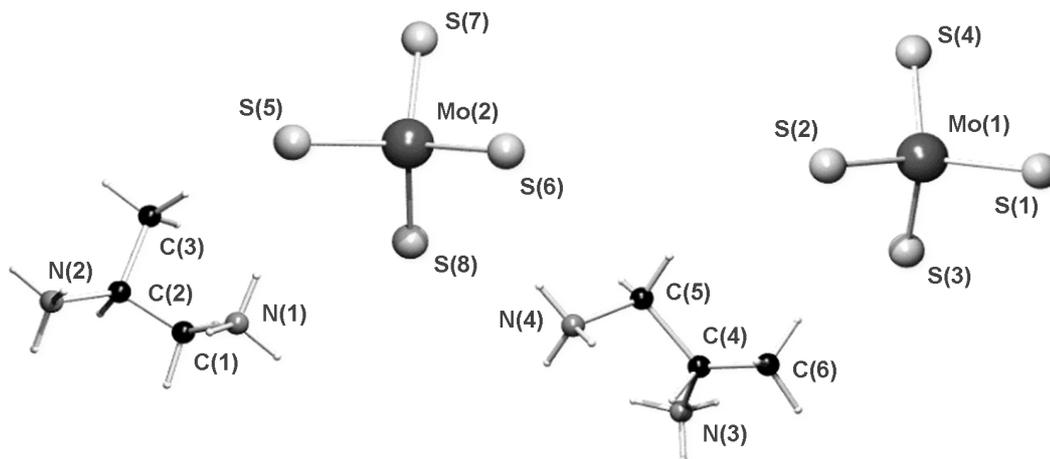
Auch die Kationen liegen im Kristallverband in zwei unterschiedlichen Einheiten vor, deren Struktur sich jedoch nicht detailliert bestimmen ließ. Für das Kohlenstoff-Gerüst der Kationen ergibt sich aus den hohen anisotropen Auslenkungsfaktoren (Tab. 45, S. 255) eine erhebliche Lageunordnung. In der ORTEP-Darstellung der beiden Einheiten (Abb. 13) sind

die Ellipsoide der asymmetrischen C-Atome C(2) und C(4) besonders stark gestreckt. Die wahre Atomlage liegt somit nicht im Schwerpunkt des Ellipsoids, sondern jeweils oberhalb oder unterhalb davon, was in der Mittelung zu eben dieser Darstellung führt. Auf diese Weise werden sowohl eine Planarität der Bindungsanordnung um C(2) und C(4) als auch ungewöhnliche C–C- und C–N-Bindungslängen vorgetäuscht. So zeigen sich C–C-Bindungslängen zwischen 1.31 und 1.56 Å gegenüber einer erwarteten Bindungslänge von etwa 1.52 Å [238] sowie C–N-Bindungsabstände von 1.40 bzw. 1.41 Å gegenüber 1.49 Å [238]. Eine Verfeinerung der Struktur mit aufgespaltenen Atomlagen erwies sich als sehr instabil, da der Streuanteil der Kohlenstoff-Atome im Vergleich zu den MoS₄-Anionen sehr gering ist. Als mögliche Ursache für diese Kristallstruktur lässt sich die racemische Mischung der 12PDA-Kationen anführen, die eine Orientierung während der Kristallisation erschwert. Es kommt scheinbar zur Mischkristallbildung (Pseudo-Racemat) mit einer statistischen Verteilung der beiden Enantiomeren.

Tab. 17: Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung für (12PDA-H₂)MoS₄.

Summenformel	(C ₃ H ₁₂ N ₂)MoS ₄	
Molmasse	300.32 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C 2/c	
Elementarzelle	$a = 26.365(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.729(2)$ Å	$\beta = 127.32(3)^\circ$
	$c = 20.904(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	4264.2(14) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle, Z	16	
Dichte (berechnet)	1.871 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	1.955 mm ⁻¹	
F(000)	2400	
Kristallgröße	0.15 × 0.08 × 0.05 mm ³	
Θ-Bereich der Messung	1.94 bis 23.92°	
Indexbereiche	-29 ≤ h ≤ 29, -10 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	
Anzahl gemessener Reflexe	8628	
Unabhängige Reflexe	3160 [R(int) = 0.2119]	
Vollständigkeit bis Θ = 22.50°	95.2 %	
Absorptionskorrektur	N/A	
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	3160 / 0 / 181	
Gütefaktor bzgl. F ²	0.700	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0611; wR ₂ = 0.1287	
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.2026; wR ₂ = 0.1631	
Restelektronendichte (max, min)	0.651 und -0.635 e·Å ⁻³	

a)



b)

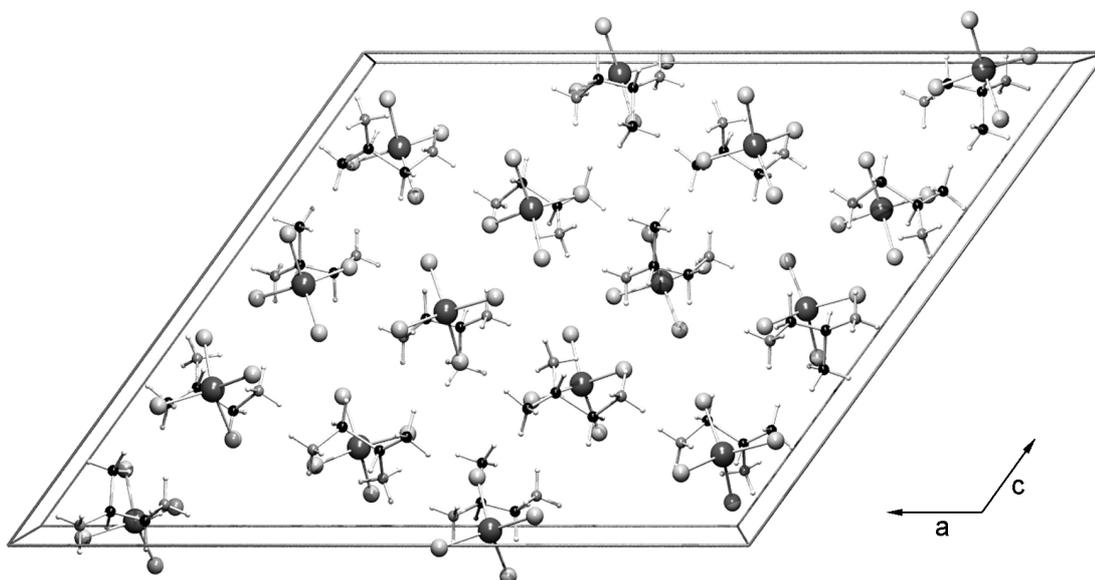


Abb. 12: Strukturdarstellung des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$. a) Kleinste Einheit, b) Strukturausschnitt des Kristallverbandes.

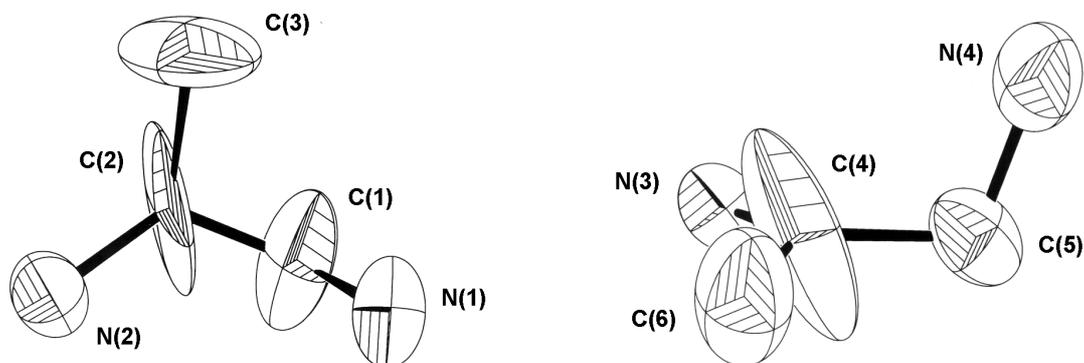


Abb. 13: ORTEP-Darstellung der beiden MoS_4 -Einheiten des kristallinen $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$.

Die aufgezeigte (12PDA-H₂)MoS₄-Struktur zeigt Parallelen zu der von COUCOUVANIS et al. [245] diskutierten Struktur des (Et₄N)₂MoS₄ dahingehend, dass auch in dieser Kristallstruktur jeweils zwei unterschiedliche MoS₄²⁻- und Kationen-Einheiten auftreten. Die Verbindung kristallisiert jedoch triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$, was sich unter anderem auf die sterisch anspruchsvollen Et₄N⁺-Gruppen zurückführen lässt. Im Gegensatz dazu kristallisiert (Me₄N)₂MoS₄ [53] aufgrund des nahezu sphärischen Kations ebenso wie die Ammonium- und Alkalisalze [49, 69] in der Raumgruppe $P\text{nam}$.

Tab. 18: Bindungslängen und -winkel für (12PDA-H₂)MoS₄.

Atomgruppe	Bindungslänge [Å]	Atomgruppe	Bindungswinkel [°]
Mo(1)–S(2)	2.165(5)	S(2)–Mo(1)–S(4)	109.9(2)
Mo(1)–S(4)	2.168(5)	S(2)–Mo(1)–S(3)	107.6(2)
Mo(1)–S(3)	2.199(5)	S(4)–Mo(1)–S(3)	109.9(2)
Mo(1)–S(1)	2.205(4)	S(2)–Mo(1)–S(1)	109.4(2)
Mo(2)–S(7)	2.178(6)	S(4)–Mo(1)–S(1)	111.8(2)
Mo(2)–S(8)	2.179(6)	S(3)–Mo(1)–S(1)	108.1(2)
Mo(2)–S(5)	2.180(5)	S(7)–Mo(2)–S(8)	111.6(2)
Mo(2)–S(6)	2.184(5)	S(7)–Mo(2)–S(5)	108.8(2)
N(1)–C(1)	1.47(2)	S(8)–Mo(2)–S(5)	108.5(2)
C(1)–C(2)	1.31(3)	S(7)–Mo(2)–S(6)	109.1(2)
C(2)–N(2)	1.40(2)	S(8)–Mo(2)–S(6)	110.0(2)
C(2)–C(3)	1.53(4)	S(5)–Mo(2)–S(6)	108.8(2)
N(3)–C(4)	1.41(2)	C(2)–C(1)–N(1)	122(2)
C(4)–C(6)	1.33(2)	C(1)–C(2)–N(2)	122(3)
C(4)–C(5)	1.56(3)	C(1)–C(2)–C(3)	104(2)
C(5)–N(4)	1.51(2)	N(2)–C(2)–C(3)	125(3)
		C(6)–C(4)–N(3)	127.7(19)
		C(6)–C(4)–C(5)	116(2)
		N(3)–C(4)–C(5)	114.8(16)
		N(4)–C(5)–C(4)	108.1(19)

1,3-Propandiammonium-tetrathiomolybdat, (13PDA-H₂)MoS₄

Zur Untersuchung der Kristallstruktur des (13PDA-H₂)MoS₄ konnten wiederum die bei der Synthese der Verbindung erhaltenen Kristalle eingesetzt werden. Aus der Strukturanalyse ergibt sich für das (13PDA-H₂)MoS₄ hiernach ein monoklines Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle (Tab. 19). Eine Darstellung der Struktur findet sich in Abb. 14. Die Struktur zeigt mit ihren abwechselnden Strängen aus

MoS₄²⁻- und (13PDA-H₂)²⁺-Ionen Übereinstimmungen mit der (EDA-H₂)MoS₄-Struktur. Die (13PDA-H₂)²⁺-Ionen bilden Bänder streng paralleler Anordnung, die, jeweils zu Zweien versetzt angeordnet, einen Strang ergeben. In den Zwischenräumen liegen wiederum versetzt die MoS₄²⁻-Ionen.

Ebenso wie die bereits vorgestellten Verbindungen zeigt auch das (13PDA-H₂)MoS₄ eine Verzerrung der tetraedrischen MoS₄²⁻-Struktur (Tab. 20). Der Grad der Verzerrung liegt zwischen dem des (EDA-H₂)MoS₄ und des (12PDA-H₂)MoS₄ und zeigt insbesondere für die Länge der Bindung Mo(1)-S(3) mit 2.179 Å einen niedrigen Wert, während die übrigen Mo-S-Bindungen deutlich länger sind als der mittlere Mo-S-Bindungsabstand von 2.191 Å. Die S-Mo-S-Winkel liegen mit Werten von 108.05 bis 110.43° im Bereich des Tetraederwinkels (109.5°). Für den Abstand der Schwefel-Atome innerhalb der MoS₄²⁻-Einheit lassen sich Werte von 3.540 bis 3.604 Å bei einem mittleren Abstand von 3.58 Å angeben.

Tab. 19: Kristalldaten und Parameter der Strukturverfeinerung für (13PDA-H₂)MoS₄.

Summenformel	(C ₃ H ₁₂ N ₂)MoS ₄	
Molmasse	300.32 g/mol	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge (Mo-K _α)	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	
Zelldimensionen	a = 10.827(2) Å	α = 90°
	b = 10.610(2) Å	β = 119.50(3)°
	c = 10.751(2) Å	γ = 90°
Volumen	1074.9(3) Å ³	
Formeleinheiten pro Zelle, Z	4	
Dichte (berechnet)	1.856 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	1.938 mm ⁻¹	
F(000)	600	
Kristallgröße	0.4 × 0.12 × 0.02 mm ³	
Θ-Bereich der Messung	2.16 bis 24.07°.	
Indexbereiche	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12	
Anzahl gemessener Reflexe	6517	
Unabhängige Reflexe	1614 [R(int) = 0.0654]	
Vollständigkeit bis Θ = 22.50°	94.1 %	
Absorptionskorrektur	numerisch	
Strukturverfeinerung	full-matrix least-squares on F ²	
Daten / Restraints / Parameter	1614 / 0 / 91	
Gütefaktor bzgl. F ²	0.934	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0306; wR ₂ = 0.0713	
R-Werte (sämtliche Daten)	R ₁ = 0.0413; wR ₂ = 0.0756	
Restelektronendichte (max, min)	0.771 und -0.394 e·Å ⁻³	

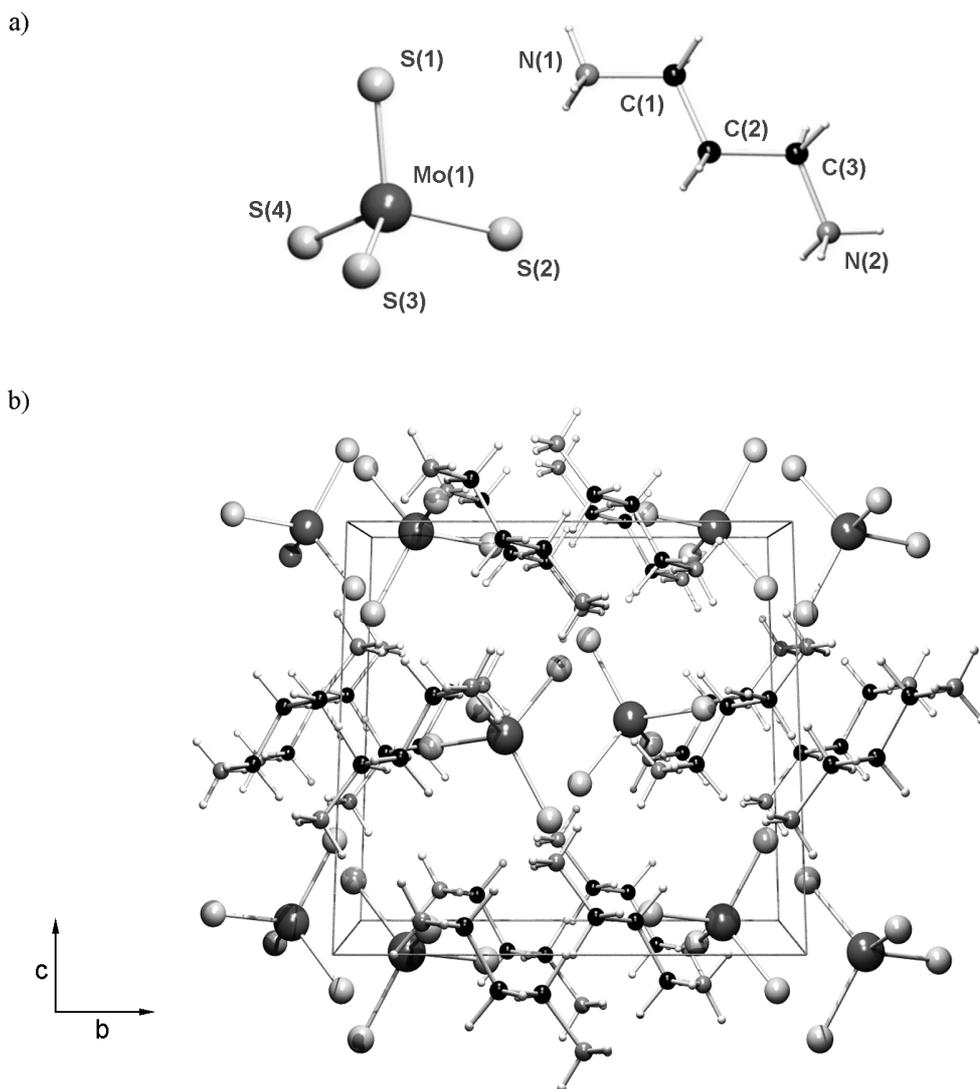


Abb. 14: Strukturdarstellung des $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$. a) Kleinste Einheit, b) Strukturausschnitt des Kristallverbandes.

Tab. 20: Bindungslängen und -winkel für $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$.

Atomgruppe	Bindungslänge [Å]	Atomgruppe	Bindungswinkel [°]
Mo(1)–S(3)	2.1786(14)	S(3)–Mo(1)–S(4)	110.05(6)
Mo(1)–S(4)	2.1935(15)	S(3)–Mo(1)–S(1)	109.27(6)
Mo(1)–S(1)	2.1956(13)	S(4)–Mo(1)–S(1)	110.43(6)
Mo(1)–S(2)	2.1950(14)	S(3)–Mo(1)–S(2)	108.05(6)
N(1)–C(1)	1.489(6)	S(4)–Mo(1)–S(2)	109.53(6)
N(2)–C(3)	1.497(7)	S(1)–Mo(1)–S(2)	109.47(5)
C(1)–C(2)	1.494(7)	N(1)–C(1)–C(2)	112.0(4)
C(2)–C(3)	1.509(7)	C(1)–C(2)–C(3)	112.5(4)
		N(2)–C(3)–C(2)	112.0(4)

4.3 Thermolyse der Precursoren

Thermoanalytische Untersuchungen bilden einen grundlegenden Baustein in der Charakterisierung der Precursoren, da sie Hinweise auf die Zersetzungsvorgänge liefern und als Ausgangspunkt für die Erstellung eines geeigneten Thermolyseprozesses zur Schichtherstellung dienen können. Die hergestellten Verbindungen wurden zu diesem Zweck mit Hilfe einer kombinierten Differenz-Thermoanalyse / Thermogravimetrie (DTA-TG) charakterisiert.

Änderungen der Zusammensetzung und Morphologie im Laufe der Thermolyse wurden darüber hinaus an Pulverproben des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ sowie der kurzkettigen Alkyldiammonium-Salze $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ nach Zersetzung bei 120-800°C untersucht. Um vergleichbare Thermolysebedingungen wie bei der späteren Schichtherstellung zu bekommen, wurden die Proben zunächst bei Temperaturen bis 300°C an Luft während 1 h zersetzt, bei höheren Temperaturen wurde die Zersetzung zunächst bei 250°C an Luft während 1 h und anschließend bei der jeweiligen Temperatur unter N_2 während einer weiteren Stunde vorgenommen. Die betreffenden Untersuchungsergebnisse werden in den Abschnitten 4.3.3-4.3.6 vorgestellt.

4.3.1 Thermoanalyse des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Das thermische Verhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ sowie der kurzkettigen Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate des EDA, 12PDA und 13PDA wurde unter inerten, oxidativen und reduktiven Reaktionsbedingungen mit Hilfe der DTA-TG untersucht. Anhand der vorliegenden Abbildungen (Abb. 15 bzw. 16) werden zunächst nur die Einflüsse der Reaktionsatmosphären

Tab. 21: Theoretische Massenverluste des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate bei der Thermolyse. Die aufgeführten Werte beziehen sich auf den Verlust (-) bzw. die Bildung (\Rightarrow) der im Tabellenkopf angegebenen Verbindungen.

Verbindung	Massenverlust [%]				
	- H_2S	- Diamin / - 2 NH_3	$\Rightarrow \text{MoS}_3$	$\Rightarrow \text{MoS}_2$	$\Rightarrow \text{MoO}_3$
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	13.09	13.09	26.18	38.50	44.69
$(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$	11.90	20.99	32.90	44.09	49.72
$(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$	11.35	24.68	36.03	46.70	52.07
$(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$	11.35	24.68	36.03	46.70	52.07
$(14\text{BDA-H}_2)\text{MoS}_4$	10.84	28.04	38.88	49.08	54.21
$(15\text{PMDA-H}_2)\text{MoS}_4$	9.95	33.94	43.89	53.25	57.96
$(16\text{HDA-H}_2)\text{MoS}_4$	9.95	33.94	43.89	53.25	57.96
$(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4$	9.20	38.94	48.14	56.79	61.15

diskutiert, während Vergleiche der Precursoren untereinander vorteilhaft an Übersichtsdiagrammen erläutert werden. Zur Diskussion der TG-Kurven sind in Tab. 21 die theoretischen Massenverluste für unterschiedliche Zwischenstufen aufgelistet.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Vor der Betrachtung der thermischen Zersetzung der Alkyldiammonium-Verbindungen soll zunächst das $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ aufgrund seiner einfacheren Zusammensetzung betrachtet werden (Abb. 15). Das thermische Verhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ wurde zwar bereits mehrfach in der Literatur beschrieben (s. Abschn. 2.1.4), doch liegt bisher kein direkter Vergleich der Zersetzung in den genannten Atmosphären vor. Bereits ab etwa 110°C wird in allen Atmosphären ein erster Massenverlust beobachtet, der sich erst zwischen 150 und 180°C verstärkt und einer beginnenden $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$ -Abspaltung zuzuordnen ist. Unter inerten Bedingungen (N_2) wird dieser Schritt kontinuierlich bis zum MoS_3 im Temperaturbereich von etwa 240 bis 360°C weitergeführt. Bis etwa 550°C wird ein weiteres Schwefelatom unter Bildung einer schwefelreichen MoS_2 -Phase abgegeben, deren Schwefel-Gehalt ab 700°C fortschreitend abnimmt. Unter reduzierenden Bedingungen (N_2 / H_2) verhält sich das $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ zunächst wie unter inerten Bedingungen, doch wird das bis 240°C gebildete MoS_3 bereits ab etwa 250°C zum MoS_2 reduziert. Zwischen 340 und 560°C wird eine schwefelreiche MoS_2 -Phase beobachtet, die bei höheren Temperaturen wiederum Schwefel verliert. Die leichte Massenzunahme ab 750°C ist vermutlich auf Nebenreaktionen mit dem Referenz- und Tiegelmaterial zurückzuführen, zumal das DTA-Signal schwach exotherm ist.

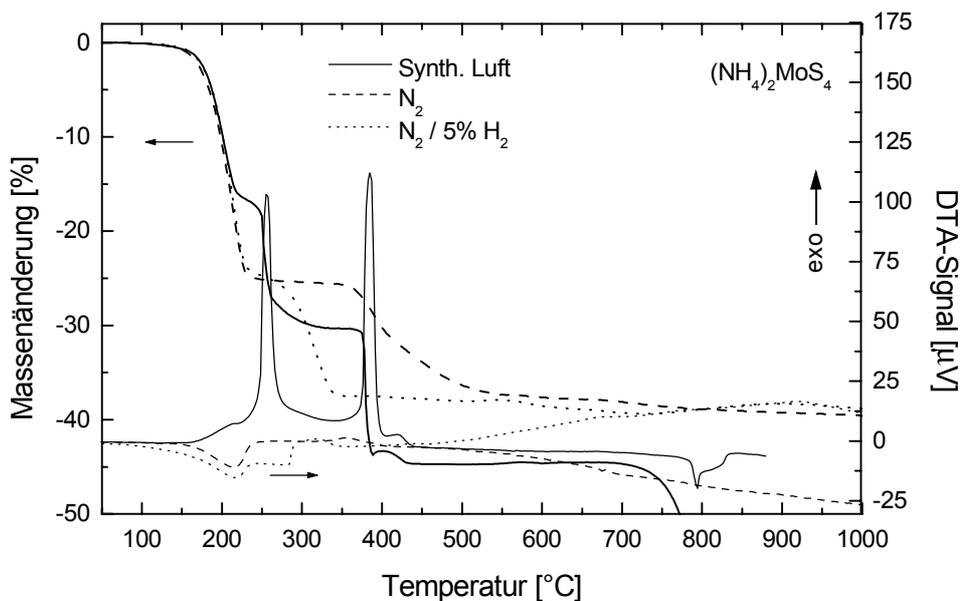


Abb. 15: DTA-TG des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ unter synthetischer Luft, N_2 und Formiergas ($\text{N}_2 / 5\% \text{H}_2$) (200 ml/min) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

Die oxidative thermische Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ wurde in der Literatur bisher nur wenig diskutiert. Der Verlauf gleicht zunächst dem unter inerten Bedingungen, doch wird nach einer schwach exothermen Reaktion zwischen 215 und 245°C eine erste Stufe beobachtet. Im weiteren Verlauf der Thermolyse tritt bei 260°C eine stark exotherme Reaktion auf, für die an dieser Stelle nur eine Verbrennung unter Schwefel-Beteiligung in Frage kommt. Es ist deshalb zu vermuten, dass bei der ersten Reaktion zunächst zwei Moleküle NH_3 unter Bildung einer Zwischenstufe der Zusammensetzung $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$ abgegeben werden, im zweiten Schritt dann unter H_2S -Abspaltung MoS_3 gebildet wird⁹. Dies steht im Wesentlichen im Einklang mit den von WANG et al. postulierten Reaktionen unter O_2 -haltigem Argon [82]. Nach einem Knick der TG-Kurve bei 260°C wird unter stetigem Massenverlust ein Plateau erreicht, das ausgehend von MoS_3 bis auf eine Zusammensetzung von $\text{MoS}_{2,66}$ abfällt. Von etwa 360 bis 390°C tritt eine weitere stark exotherme Reaktion auf, die in diesem Falle der Verbrennung der sulfidischen Phase unter Bildung von Molybdänoxid entspricht. Die unmittelbar im Anschluss daran auftretende, schwächer exotherme Reaktion lässt sich möglicherweise als Oxidation zwischenzeitlich gebildeter Oxosulfide interpretieren. Die Reaktion tritt bei der thermischen Oxidation von kristallinem MoS_2 nicht auf (s. Abb. 110, S. 245), vielmehr vollzieht sich die Oxidation über einen Temperaturbereich von etwa 300 bis 550°C, was möglicherweise auf den unterschiedlichen Verteilungsgrad gegenüber dem Zersetzungsprodukt zurückzuführen ist. Nachfolgend liegt in beiden Fällen stöchiometrisches MoO_3 vor, für das ab etwa 690°C ein beginnender Massenverlust durch Sublimation beobachtet wird.

$(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{MoS}_4$

Einen ähnlichen Verlauf der DTA/TG-Kurven zeigen die kurzkettigen Alkyldiammonium-Verbindungen (Abb. 16a-c). Die thermische Zersetzung des $(\text{EDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$ vollzieht sich unabhängig von der Atmosphäre bei etwa 160-170°C, wohingegen das $(12\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$ bereits bei 120°C einen steilen Massenverlust zeigt. Beim $(13\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$ tritt die Zersetzung an Luft ab 150°C, unter N_2 und Formiergas aber erst ab 170°C ein. In allen Fällen ist diese Reaktion, wie auch beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, an Luft schwach exotherm, unter inerten und reduzierenden Bedingungen schwach endotherm. Die zugehörigen Massenverluste betragen an Luft einheitlich etwa -11 %. Unter inerten und reduktiven Bedingungen dagegen vollzieht sich die Zersetzung weiter bis auf etwa -18 % beim $(\text{EDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$, -26 % beim $(13\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$, aber lediglich -16 % beim $(12\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$. Die Höhe der Massenverluste deutet auf eine Beteiligung der organischen Kationen an diesem Schritt hin, doch scheint die Zersetzung besonders beim $(12\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4$ unvollständig (s. Tab. 21).

⁹ Eine Unterscheidung der beiden Reaktionen anhand der TG-Kurven ist schwierig, da bei H_2S und 2 NH_3 die gleichen Massenverluste (13.09 %) auftreten.

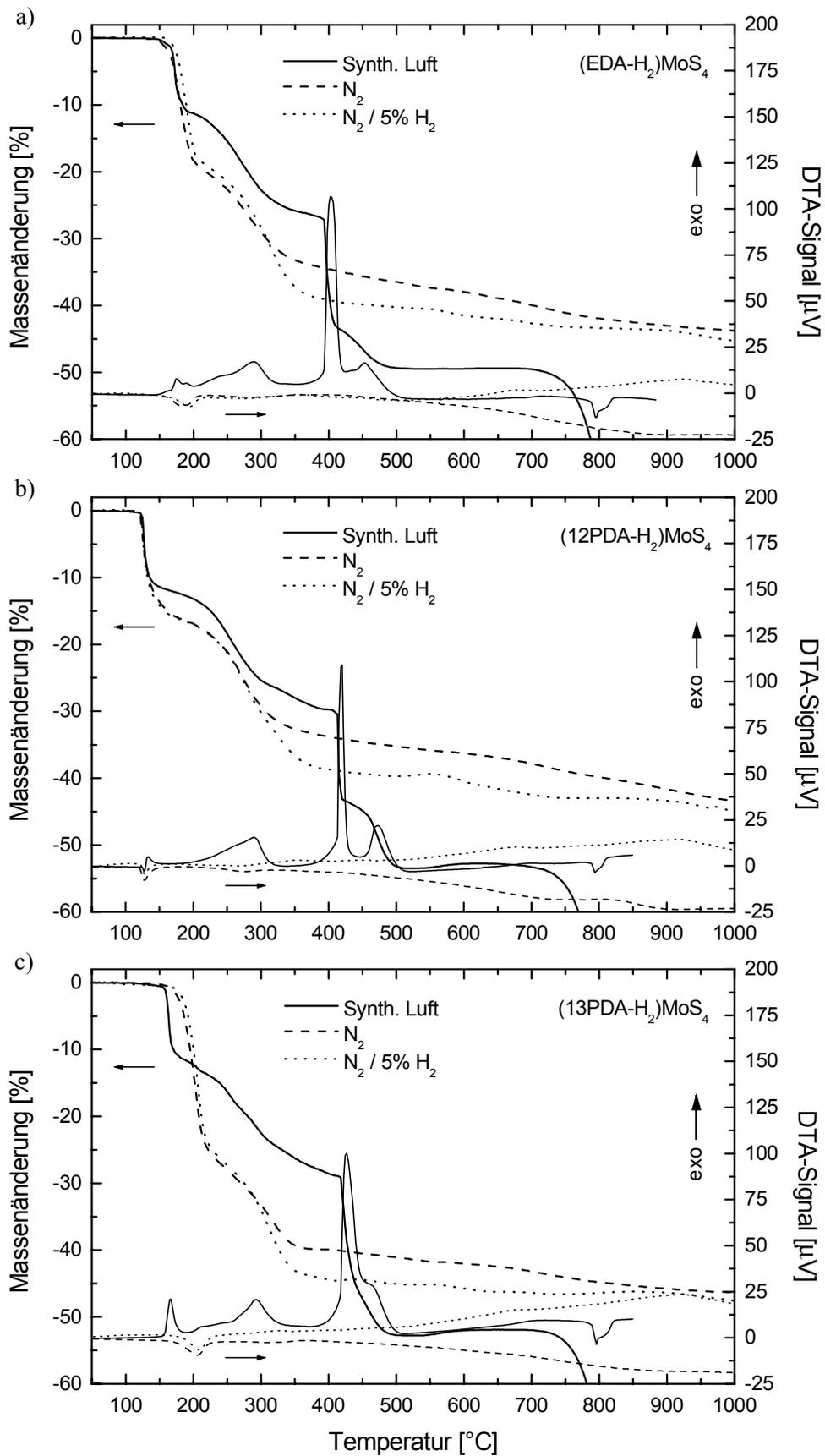


Abb. 16: DTA-TG des a) (EDA-H₂)MoS₄, b) (12PDA-H₂)MoS₄ und c) (13PDA-H₂)MoS₄ unter synthetischer Luft, N₂ und Formiergas (N₂ / 5 % H₂) (200 ml/min) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

Die zweite Stufe der Zersetzung erfolgt unter oxidativen Bedingungen über einen weiten Temperaturbereich bis etwa 400°C, wobei die erreichten Massenverluste von etwa -27 % [(EDA-H₂)MoS₄] bzw. -29 % [(12PDA-H₂)MoS₄, (13PDA-H₂)MoS₄] wiederum vermuten lassen, dass größere Anteile organischer Reste in den Proben vorliegen. Eine dritte, stark exotherme Stufe, beginnend bei Temperaturen von 393°C, 413°C und 418°C für (EDA-H₂)MoS₄, (12PDA-H₂)MoS₄ bzw. (13PDA-H₂)MoS₄, lässt sich anhand der Massenverluste einer Oxidation der Mo-Sulfide zum MoO₃ zuordnen (s. Tab. 21). In der Folge tritt wie beim (NH₄)₂MoS₄ eine ebenfalls exotherme Reaktion auf, deren Massenverlust beim (12PDA-H₂)MoS₄ deutlich höher liegt als bei den anderen Verbindungen. Vor dem Hintergrund des vermuteten erhöhten Anteils an organischen Resten in dieser Probe vor der Oxidation, ist eine Verbrennungsreaktion der nach der MoS_x-Oxidation verbleibenden organischen Reste in Verbindung mit der beim (NH₄)₂MoS₄ beobachteten Bildung von Oxosulfiden wahrscheinlich. Hierfür spricht auch, dass der Massenverlust des (EDA-H₂)MoS₄ während dieser Reaktion geringer ist als beim längerkettigen (13PDA-H₂)MoS₄. Bei etwa 700°C beginnt das gebildete MoO₃ zu sublimieren.

Unter inerten bzw. reduktiven Bedingungen wird bis etwa 300°C ein identischer Verlauf sowohl der DTA- als auch TG-Kurven beobachtet. Während unter inerter Atmosphäre ein stetiger Massenverlust folgt, tritt unter reduktiver Atmosphäre zwischen 300 und 350°C ein verstärkter Massenverlust ein, in dessen Folge die Masse nur noch langsam abnimmt. Da sich beide Massenverluste bei höheren Temperaturen wieder annähern, ist anzunehmen, dass die ablaufenden Reaktionen ähnlich sind, im Falle der reduktiven Bedingungen lediglich bei niedrigeren Temperaturen beginnen. Als mögliche Reaktionen kommen hierfür die Reduktion des MoS₃ zum MoS₂ oder die Reduktion organischer Zersetzungsprodukte in Betracht.

Normierung der TG-Kurven

Zum direkten Vergleich der Massenverluste der nachfolgenden Zersetzungsschritte sind in Abb. 17 die normierten TG-Kurven der beschriebenen Verbindungen unter synthetischer Luft, N₂ und Formiergas dargestellt. Die Kurven wurden auf die jeweiligen Endprodukte der Thermolyse, d.h. MoO₃ im Falle der oxidativen Atmosphäre und MoS₂ unter inerten bzw. reduktiven Bedingungen, normiert, um auf diese Weise Unterschiede in der Zusammensetzung der Endprodukte besonders im Hinblick auf Kohlenstoff-Verunreinigungen einfacher zu erkennen. Bedingt durch die Normierung auf das Endprodukt ist eine Diskussion nur in dem Temperaturbereich sinnvoll, in dem dieses vorliegt. Lediglich für (12PDA-H₂)MoS₄ und (13PDA-H₂)MoS₄ kann aufgrund der identischen Zusammensetzung ein Vergleich des Zersetzungsverhaltens im gesamten Temperaturbereich erfolgen.

Die unter synthetischer Luft (Abb. 17a) ab etwa 380°C stattfindende Oxidation der sulfidischen Zwischenprodukte zum MoO₃ verschiebt sich mit zunehmender Kettenlänge zu höheren Temperaturen. Unmittelbar im Anschluss daran findet bei den Alkyldiammonium-Verbindungen zwischen 400 und etwa 500°C die Oxidation der organischen Reste und

Oxosulfide statt, nach der wie beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ MoO_3 vorliegt. Es fällt jedoch auf, dass die nachfolgende Massenabnahme zunächst etwas höher ist, als dies für MoO_3 zu erwarten wäre, was möglicherweise mit einer partiellen Reduktion des MoO_3 durch die Organik oder der Bildung carbidischer Phasen im Zusammenhang steht. Dies wird besonders im Falle des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ deutlich, und tatsächlich zeigen derartige Proben nach der Oxidation eine blaue Färbung wie sie von den binären Molybdän-Bronzen (MoO_x , $2 < x < 3$) [246] her bekannt ist, so dass von einer partiellen Reduktion des MoO_3 auszugehen ist.

Größere Unterschiede zwischen den untersuchten Verbindungen zeigen sich unter inerten Reaktionsbedingungen (N_2 , Abb. 17b). Der letzte Zersetzungsschritt setzt zwar bei den Alkyldiammonium-Verbindungen deutlich früher ein als beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, doch vollzieht sich die Massenabnahme in der Folge nur langsam. Die höchste Abweichung von der MoS_2 -Zusammensetzung zeigt das Produkt des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$, gefolgt von den Thermolyseprodukten des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und des $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$, das bei gleicher Kettenlänge wie das $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ dem Massenverlust des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ wiederum am nächsten kommt. Ab etwa 800°C wird für die letztgenannten Produkte eine Zusammensetzung nahe der des MoS_2 erreicht. Es ist davon auszugehen, dass die Abweichungen durch Reste organischer Kationen, insbesondere durch Kohlenstoff, verursacht werden, die unter inerten Bedingungen nur schwer entweichen. Bei der Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ dagegen liegt bereits ab etwa 600°C MoS_2 vor, das jedoch in der Folge ab etwa 700°C weiter an Masse verliert.

Unter reduktiven Reaktionsbedingungen (N_2 / H_2 , Abb. 17c) lässt sich bis etwa 250°C ein ähnliches Verhalten wie unter inerten Bedingungen beobachten. Die nachfolgende Zersetzung des MoS_3 vollzieht sich jedoch bei sämtlichen Proben im Wesentlichen bis etwa $350\text{-}400^\circ\text{C}$. Ein Vergleich der TG-Kurven unter inerten und reduktiven Bedingungen in diesem Temperaturbereich zeigt, dass die Zersetzung des zwischenzeitlich gebildeten MoS_3 bei den Alkyldiammonium-Verbindungen in etwa gleich verläuft und große Ähnlichkeit mit dem Zerfall des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ unter reduzierenden Bedingungen besitzt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die organischen Reste der Alkyldiammonium-Verbindungen selbst, möglicherweise durch Bildung von H_2 aus den Kohlenwasserstoff-Ketten, reduzierend auf das MoS_3 wirken. Gegenüber den Reaktionen unter inerten Bedingungen lassen sich insgesamt geringere Abweichungen der erreichten Massenverluste von denen des MoS_2 erkennen. Ein derartiges Verhalten ließe sich zum einen durch einen geringeren Gehalt organischer Reste, aber ebenso durch einen verringerten Schwefel-Gehalt erklären. Ab etwa 550°C zeigt sich dann in sämtlichen Proben ein Massenverlust, der auf eine beginnende Reduktion des MoS_2 hindeutet. Der nachfolgende Anstieg der TG-Kurve ab 750°C ist vermutlich auf eine Reaktion mit dem Tiegelmaterial zurückzuführen.

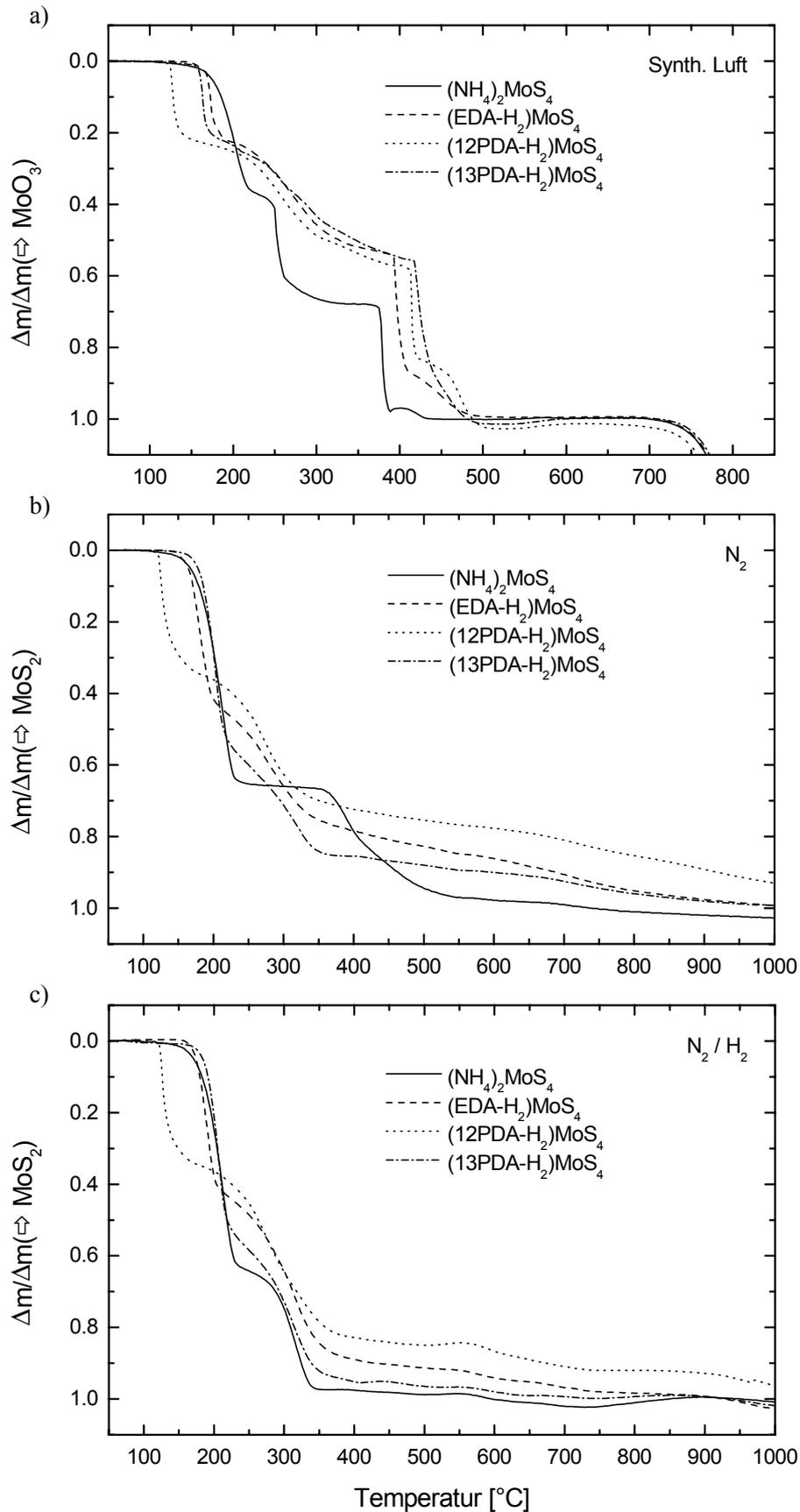


Abb. 17: TG-Kurven des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ unter a) synthetischer Luft, b) N_2 und c) $\text{N}_2 / 5\% \text{H}_2$ bei einer Aufheizrate von 5 K/min. Die Kurven wurden auf die Massenverluste zur Bildung von MoO_3 (a) bzw. MoS_2 (b, c) normiert (s.a. Tab. 21).

Bei einem direkten Vergleich der Kurven des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ fällt auf, dass unter oxidativen Bedingungen das 12PDA-Salz bis zur Oxidation bei etwa 430°C eine höhere Massenabnahme zeigt als die 13PDA-Verbindung, dass umgekehrt jedoch unter inerten bzw. reduktiven Bedingungen die deutlich höhere Massenabnahme beim $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ auftritt. Eine Erklärung für dieses Verhalten findet sich möglicherweise im unterschiedlichen Aufbau der beiden Kationen, der letztlich auch zu unterschiedlichen Thermolysereaktionen führt. Derartige Zusammenhänge zwischen Struktur und Zersetzungsverhalten der untersuchten Diamine werden abschließend in Abschnitt 4.3.7 diskutiert.

Vergleich der DTA-TG-Kurven

Eine Zusammenstellung der DTA- und TG-Kurven aller synthetisierten Alkyldiammonium-Verbindungen ist nochmals in den Abbildungen 18a-f für synthetische Luft, N_2 und teilweise auch Formiergas aufgeführt. Die vollständigen DTA/TG-Diagramme der länger-kettigen Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate finden sich in Abb. 111 (Anhang Anhang D, S. 245f).

Sämtliche Verbindungen zeigen in den TG-Kurven unter synthetischer Luft (Abb. 18a) einen drei- bzw. vierstufigen Zerfall. Die erste Stufe im Bereich zwischen 120 und 220°C wandert mit zunehmender Kettenlänge zu niedrigeren Temperaturen. Eine Ausnahme bildet $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$, für das mit 120°C die niedrigste Zersetzungstemperatur ermittelt wurde, doch nimmt das zugrunde liegende 12PDA aufgrund der racemischen Mischung ohnehin eine Sonderstellung in der Reihe der untersuchten Alkyldiamine ein. Da der Massenverlust mit der Kettenlänge zunimmt, ist davon auszugehen, dass das Diamin zumindest teilweise an dieser Reaktion beteiligt ist. Obwohl aber nur ein Teil des Diamins entweicht, scheint eine mehr oder weniger stabile Zwischenstufe gebildet zu werden, die auf eine definierte Zusammensetzung hindeutet. Die DTA-Kurven der Verbindungen (Abb. 18b) zeigen bei den betreffenden Reaktionen zwischen etwa 150 und 200°C exotherme Peaks mit schwach zunehmender Intensität.

Die zweite Stufe bis etwa 370°C ist lediglich beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ausgeprägt, bei den Alkyldiammonium-Verbindungen dagegen über den gesamten Temperaturbereich verwischt, was sich auch in der Schärfe der DTA-Signale äußert. Die dritte Stufe, die bereits als Oxidation der Mo-Sulfide identifiziert wurde, wandert mit der Kettenlänge der Verbindung zu höheren Temperaturen von etwa 370°C beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ bis auf 440°C beim $(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4$. Gleichzeitig erweitert sich der Temperaturbereich der Reaktion durch die anschließende Oxidation der organischen Bestandteile und der Oxosulfide. Dies tritt besonders deutlich auch in den DTA-Kurven hervor, in denen sich die Intensität des zweiten exothermen Peaks mit der Kettenlänge erhöht und sich die Form des Gesamtpeaks verbreitert. Die Sublimation des gebildeten MoO_3 beginnt in allen Proben bei der gleichen Temperatur von etwa 730°C .

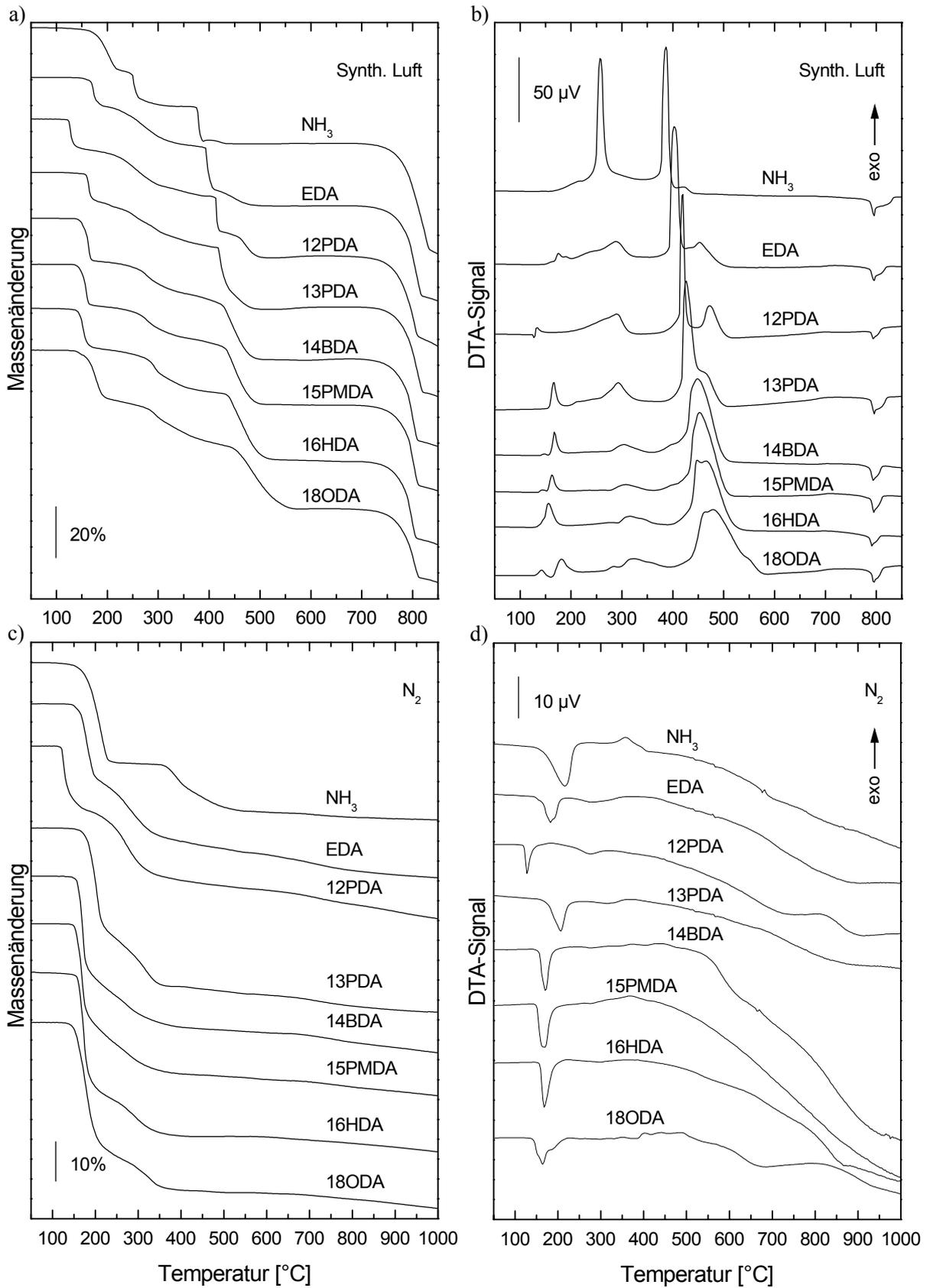


Abb. 18: TG- (linke Seite) und DTA-Kurven (rechte Seite) des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate unter synthetischer Luft (obere Reihe) und N_2 (untere Reihe) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

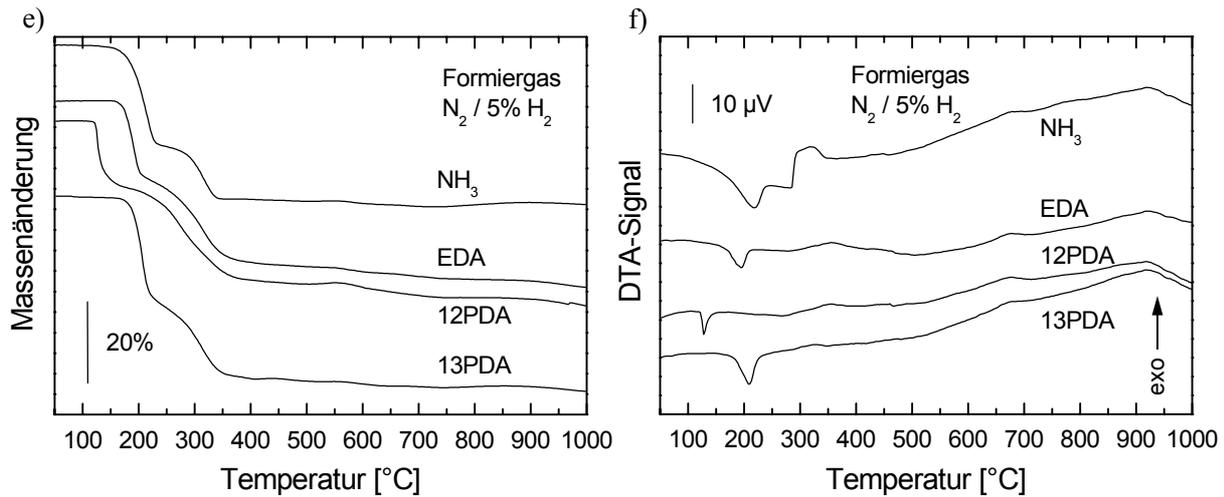


Abb. 18: (Fortsetzung) TG- (linke Seite) und DTA-Kurven (rechte Seite) des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate unter Formiergas ($\text{N}_2 / 5\% \text{H}_2$) (200 ml/min) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

Unter inerter N_2 -Atmosphäre (Abb. 18c, d) sind einheitlich zwei Zersetzungsstufen zu erkennen. Mit zunehmender Kettenlänge wird eine schwache Verschiebung des Zersetzungsbeginns zu niedrigeren Temperaturen beobachtet, doch bildet $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ mit einer Zersetzung ab etwa 120°C wiederum eine Ausnahme, aber auch $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ fällt mit einer höheren Zersetzungstemperatur aus dieser Reihe heraus. Das Ausmaß des Massenverlustes nimmt in der Reihe zu, was auf eine Beteiligung des Diamins an diesem Schritt hindeutet. Das beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ beobachtete Plateau des MoS_3 zwischen 230 und 350°C wird in dieser Deutlichkeit bei den übrigen Verbindungen nicht ausgebildet. Vielmehr tritt direkt im Anschluss an die erste Stufe eine weitere Zersetzung auf, die bereits zuvor der Reduktion des MoS_3 durch organische Reste zugeschrieben wurde und einheitlich bei 350°C beendet ist. Von hier an verlieren die Proben kontinuierlich an Masse. Die DTA-Kurven zeigen in diesem Bereich einen zunehmend endothermen Verlauf, der als Verdampfungsprozess organischer Reste interpretiert werden kann.

Der Einfluss reduktiver Reaktionsbedingungen auf das thermische Verhalten wurde bereits weitgehend anhand der Abbildungen 15, 16 und 17c erläutert. Die Darstellungen der Abbildungen 18e und f lassen darüber hinaus erkennen, dass in der einheitlich bis etwa 350°C abgeschlossenen, zweiten Zersetzungsstufe der Massenverlust bei Alkyldiammonium-Verbindungen größer ist als beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, was wiederum als Indiz für eine Beteiligung des Diamins gedeutet werden kann. Die DTA zeigt in diesem Bereich eine schwach exotherme Reaktion, die bei $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ aufgrund der schnelleren Massenabnahme ausgeprägter ist.

Thermolyse unter Atmosphärenwechsel

Abschließend soll die thermische Zersetzung unter Reaktionsbedingungen betrachtet werden, wie sie in etwa bei der späteren Schichtausbildung angewendet werden. Hierzu wurden $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ einem Temperaturprogramm unterworfen, bei dem zunächst an Luft mit einer Heizrate von 5 K/min auf Plateautemperaturen von 150, 200, 250 oder 300°C geheizt wurde, die anschließend 60 min gehalten wurden. Hiernach wurde ein Wechsel zu inerter N_2 -Atmosphäre vollzogen, die wiederum 30 min bei der jeweiligen Plateautemperatur gehalten wurde, bevor mit einer Heizrate von 5 K/min bis auf 1000°C

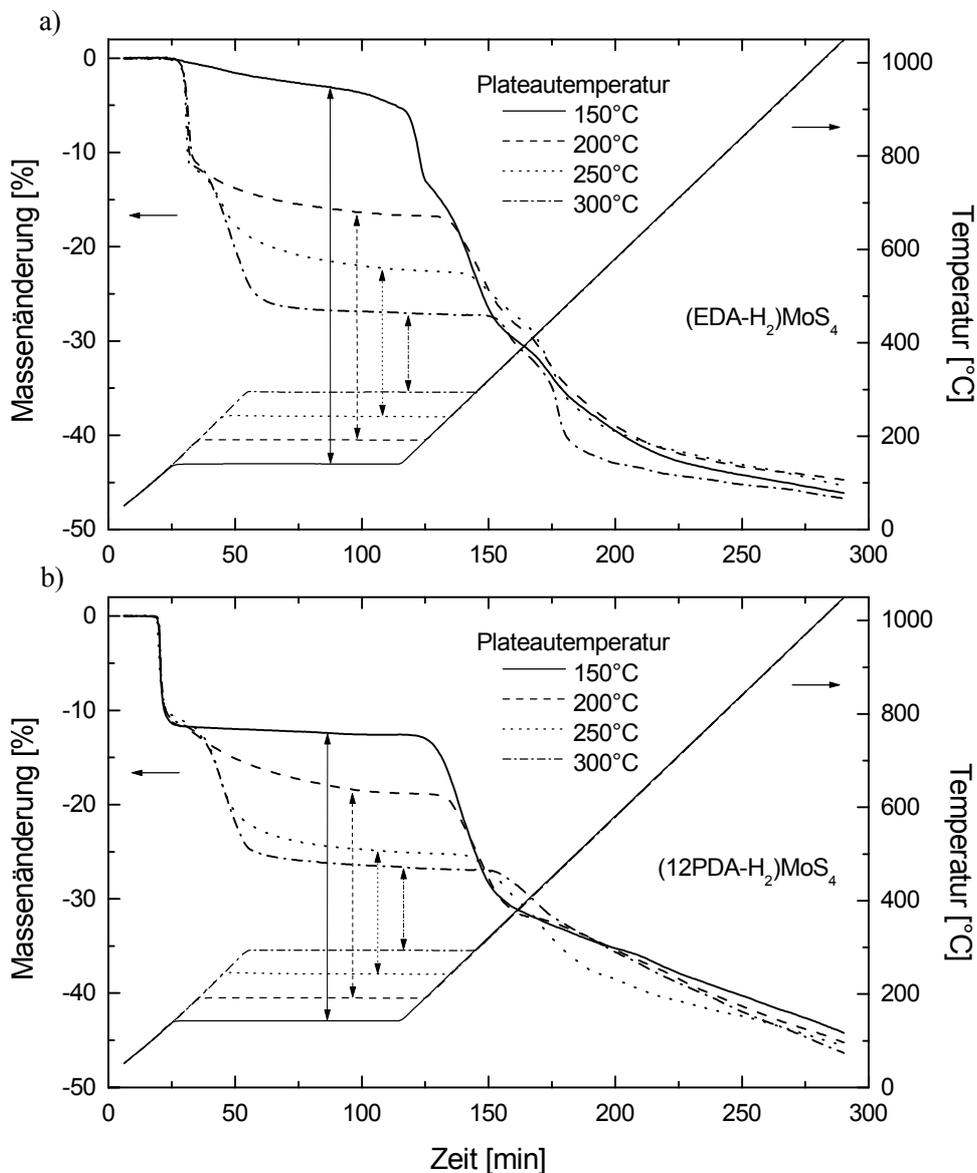


Abb. 19: TG-Kurven von a) $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und b) $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ bei unterschiedlichen Aufheizprofilen. Aufheizrate jeweils 5 K/min; Aufheizen bis zur Plateautemperatur (150, 200, 250 und 300°C) unter Luft, 60 min Haltezeit unter Luft; 30 min Haltezeit unter N_2 , Aufheizen unter N_2 . Die senkrechten Pfeile markieren jeweils den Zeitpunkt des Atmosphärenwechsels.

geheizt wurde. Die zugehörigen TG-Kurven sind in den Abbildungen 19a und b dargestellt.

Den TG-Diagrammen (Abb. 16a, b) entsprechend, zeigen die beiden Verbindungen sehr unterschiedliche Massenverluste bei den jeweiligen Plateaus. Am auffälligsten ist dies bei einer Haltetemperatur von 150°C, bei der (EDA-H₂)MoS₄ nur eine geringe Zersetzung zeigt, während (12PDA-H₂)MoS₄ ein flaches Plateau mit einem Massenverlust von etwa -12.5 % ausbildet. Bei den 200°C- und 250°C-Plateaus liegt der Massenverlust beim (12PDA-H₂)MoS₄ wie zu erwarten etwas höher als beim (EDA-H₂)MoS₄. Bei 300°C dagegen zeigt (EDA-H₂)MoS₄ mit etwa -27.3 % gegenüber -26.9 % beim (12PDA-H₂)MoS₄ eine stärkere Abnahme der Masse, was auf eine vollständigere Zersetzung hindeutet. Im Bereich des Atmosphärenwechsels (markiert durch die Doppelpfeile) zeigt sich in sämtlichen TG-Kurven eine Verringerung der Massenabnahme, die darauf schließen lässt, dass wesentliche Anteile der in diesem Temperaturbereich eintretenden Massenverluste durch oxidative Prozesse bedingt sind.

Aus den unterschiedlichen Plateautemperaturen der Zersetzung an Luft ergeben sich auch Unterschiede in der Zusammensetzung der erhaltenen Endprodukte, wie die Massenverluste bei höheren Temperaturen zeigen. Ein einheitliches Verhalten ist aber nicht zu erkennen. Im Falle des (12PDA-H₂)MoS₄ nimmt die Masse ab 400°C nahezu linear ab, während beim (EDA-H₂)MoS₄ ein verstärkter Abfall bis 600°C auftritt. Der höchste Massenverlust wird in beiden Probenreihen nach Vorbehandlung bei 300°C beobachtet, doch zeigt sich beim (12PDA-H₂)MoS₄ bis 800°C in der 250°C-Probe die höhere Massenabnahme. Die Massenänderungen liegen bei 1000°C im Bereich der Zusammensetzung des MoS₂ (vgl. Tab. 21), allerdings muss nach einem Vergleich mit dem Verlauf der (NH₄)₂MoS₄-Kurve davon ausgegangen werden, dass weiterhin Kohlenstoff-Reste vorhanden sind, die vorliegende Mo-S-Phase folglich einen signifikanten Schwefel-Unterschuss gegenüber MoS₂ aufweisen muss.

4.3.2 Thermoanalyse anderer Tetrathiomolybdate

In diesem Abschnitt soll kurz das thermische Verhalten anderer Tetrathiomolybdate mit organischen Kationen¹⁰ als alternative Precursoren zu den Alkyldiammonium-Verbindungen diskutiert werden. Neben den Tetraalkylammonium-Ionen (R_4N^+) und dem Tetraphenylphosphonium-Ion (Ph_4P^+), die aufgrund ihrer Stabilität und ihres Kristallisationsvermögens von synthetischem Interesse sind, wird auch das *tert*-Butylammonium-Ion ($tBuNH_3^+$) beschrieben, dessen Alkyl-Rest als gute Abgangsgruppe bei der thermischen Zersetzung gilt. $Ni(EDA)_3MoS_4$ wurde als mögliche Ni-Quelle zur Erhöhung der Kristallisation untersucht (s. Abschn. 2.3.5). Die DTA-TG-Kurven der Verbindungen sind in den Abbildungen 20a-f dargestellt, die theoretischen Massenverluste können Tab. 22 entnommen werden.

Tab. 22: Theoretische Massenverluste der Tetrathiomolybdate bei der Thermolyse. Die aufgeführten Werte beziehen sich auf den Verlust (-) bzw. die Bildung (\Rightarrow) der angegebenen Spezies.

Kation	Massenverlust [%]					
	- H ₂ S			$\Rightarrow MoS_3$	$\Rightarrow MoS_2$	$\Rightarrow MoO_3$
$(Me_4N)^+$	9.15	- Me_4N^+	19.90	48.42	57.03	61.36
$(Et_4N)^+$	7.03	- Et_4N^+	26.87	60.36	66.98	70.30
$(Bu_4N)^+$	4.81	- Bu_4N^+	34.19	72.91	77.43	79.70
$tBu-NH_3^+$	9.15	- $tBuNH_2$	19.63	48.42	57.03	61.36
$(Ph_4P)^+$	3.77	- Ph_4P^+	37.59	78.72	82.27	84.06
				$\Rightarrow NiS+MoS_3$	$\Rightarrow NiS+MoS_2$	$\Rightarrow NiMoO_4$
$Ni(EDA)_3^{2+}$	7.36	- EDA	12.98	38.93	45.85	52.80

$(R_4N)_2MoS_4$

Vergleicht man zunächst die Tetraalkylammonium-Verbindungen $(R_4N)_2MoS_4$ untereinander (Abb. 20a-c), so lässt sich an Luft in der Reihe $Me \rightarrow Et \rightarrow Bu$ eine Verschiebung der Zersetzungstemperaturen von etwa 230-250°C für das Me_4N^+ - bis auf etwa 170°C für das Bu_4N^+ -Salz feststellen. Der größte Massenverlust wird einheitlich in der ersten Zersetzungsstufe vollzogen, in der die Beteiligung von H_2S und beider Kationen zu vermuten ist. Dies wird durch das Auftreten des fischartig riechenden NMe_3 im Falle des Me_4N^+ -Salzes, aber auch durch die stufenweise Zersetzung des $(Bu_4N)_2MoS_4$ bekräftigt, bei der vermutlich

¹⁰ Zur Synthese und Charakterisierung der Verbindungen s. Anhang A.1.4-A.1.7.

zunächst $(\text{Bu}_4\text{N})\text{HS}$ (-41 %) und anschließend das zweite Kation abgespalten wird. Die Zersetzung verläuft jedoch bei den beiden längerkettigen Verbindungen unvollständig. Als Zwischenprodukt tritt beim $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ bei etwa 400°C vermutlich MoS_2 , bei den Et_4N^+ - und Bu_4N^+ -Salzen dagegen MoS_3 auf. Die nachfolgende Oxidation ist beim $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ bis etwa 470°C, beim $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ bei 550°C, beim $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ erst bei 570°C abgeschlossen, wobei auch bei diesen Verbindungen zunächst ein unterstöchiometrisches MoO_3 vorliegt (vgl. Alkyldiammonium-Verbindungen). Die Sublimation des gebildeten MoO_3 findet ab etwa 660°C (Et_4N^+) bzw. ab etwa 720°C (Me_4N^+ , Bu_4N^+) statt. Gegenüber den zuvor besprochenen Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten zeigt sich bei diesen Verbindungen eine komplexere, stufenreiche Zersetzung und eine mit der Zersetzung einhergehende Verflüssigung der Proben. Die höheren Zersetzungstemperaturen lassen sich auf die höhere thermische Stabilität der Tetraalkylammonium-Ionen zurückführen.

Unter inerten Bedingungen dagegen verläuft die Zersetzung in einem sehr engen Temperaturbereich und nahezu einstufig bei den Me_4N^+ - und Et_4N^+ -Salzen, beim Bu_4N^+ -Salz wiederum zweistufig. Hiernach liegt eine Zusammensetzung nahe dem MoS_3 vor, die bis 350°C auf einen dem MoS_2 entsprechenden Massenverlust zurückgeht. Der Grad der Verunreinigung durch organische Reste scheint in diesen Proben gering, doch deutet die frühe Zersetzung des MoS_3 zum MoS_2 auch hier auf reduzierend wirkende Komponenten hin.

Nachteilig bei der Thermolyse wirkt sich der generell hohe Massenanteil des Kations an der Gesamtmasse der Tetraalkylammonium-Precursoren aus.

(tBuNH₃)₂MoS₄

Als Vertreter der Alkyllammonium-tetrathiomolybdate wurde die *tert*-Butylamin-Verbindung untersucht (Abb. 20d). $(\text{tBuNH}_3)_2\text{MoS}_4$ zersetzt sich unter Luft ab etwa 160°C, unter N_2 ab etwa 180°C, doch zeigt sich schon in beiden Fällen zuvor ein kontinuierlicher Massenverlust. Unter Luft zeigt sich nach einem Massenverlust von zunächst 38 % eine stark exotherme Reaktion bei 250°C, in deren Folge eine Zusammensetzung zwischen MoS_3 und MoS_2 erreicht wird, wie sie auch beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ gefunden wurde. Die Oxidation zum MoO_3 tritt auch hier ab etwa 380°C ein und zeigt wie das $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ nur eine schwache Nachreaktion, so dass es sich hierbei möglicherweise um ein ebenso reines Zwischenprodukt handelt. Hieraus wiederum lässt sich schließen, dass die zuvor beobachtete exotherme Reaktion bei etwa 250°C der Oxidation der reaktiven *tert*-Butyl-Reste zuzuschreiben ist. In ähnlicher Weise bestätigt dies auch die Reaktion unter inerter Atmosphäre, da hierbei selbst bei hohen Temperaturen noch Anteile der organischen Kationen im Produkt auftreten. Bis etwa 350°C liegt vermutlich eine verunreinigte MoS_3 -Phase vor, die nachfolgend bis 450°C in MoS_2 übergeht. Die niedrigeren Massenverluste im Vergleich zum theoretischen Wert für MoS_2 (-57.0 %) zeigen eine unvollständige Zersetzung im Falle inerter Reaktionsbedingungen an.

Das Beispiel des *tert*-Butylammonium-Ions zeigt jedoch offenbar, dass es durch Wahl eines geeigneten Kations und angepasster Thermolysebedingungen möglich ist, eine saubere Zersetzung der organischen Reste zu erreichen.

(Ph₄P)₂MoS₄

Das Tetraphenylphosphonium-Salz zeigt unter oxidativen Bedingungen eine Verflüssigung bei 185°C, in deren Verlauf eine allmähliche Zersetzung eintritt. Bis auf ein Plateau zwischen 550 und 600°C bei -69 % Massenverlust sind keine ausgeprägten Zersetzungsstufen zu erkennen, doch deutet das DTA-Signal auf komplexe Zersetzungs Vorgänge hin. Ein Vergleich der Massenverluste mit den erwarteten Werten (Tab. 22) lässt auf größere Mengen organischer Verunreinigungen schließen. Eine Oxidation der kohlenstoffhaltigen Reste, wie sie bei den übrigen Verbindungen beobachtet wurde, findet nicht statt. Ebenso lässt sich keine Phase der Zusammensetzung MoO₃ erkennen. Unter inerter Atmosphäre beginnt der Zerfall der Verbindung erst bei 240°C und zeigt bis 350°C den größten Massenverlust. Eine nachfolgende Reaktion führt bis auf einen Massenverlust von 76 %, was sich als Zersetzung des MoS₃ zum MoS₂ interpretieren lässt. Doch zeigen die Massenverluste, dass auch hier bis zu 6 Gew.-% an organischen Resten zurückbleiben, die selbst bei hohen Temperaturen nicht vollständig entweichen. Die Eignung des in der Synthesechemie des aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität und seiner Kristallisierfreudigkeit geschätzten Ph₄P⁺-Ions (s. bspw. [247]) als Precursor-Komponente scheint demnach generell fraglich, da neben der ausgesprochen unvollständigen Zersetzung auch der Massenanteil des Ions an der Gesamtmasse des Precursors sehr hoch ist (etwa 75 Gew.-% bei der vorliegenden Verbindung).

Ni(EDA)₃MoS₄

Die Zersetzung des Ni(EDA)₃MoS₄ (Abb. 20f) beginnt unter synthetischer Luft bei etwa 215°C, doch zeigt sich bereits vorher ein leichter Massenverlust. Nach zwei exothermen Zersetzungsstufen, lassen sich vermutlich zwei Oxidationsreaktionen bei etwa 430°C und 480°C beobachten, in deren Folge das Zersetzungsprodukt eine Zusammensetzung von MoO₃ + NiO annimmt. Da eine Sublimation des MoO₃ ausbleibt, ist die Bildung von NiMoO₄ anzunehmen. Unter inerten Bedingungen zersetzt sich die Verbindung ab 220°C einstufig bis etwa 350°C, wobei vermutlich hauptsächlich die drei EDA-Liganden abgegeben werden. Nachfolgend ist von einer zunächst schwefelreichen Mischphase aus MoS₂ und NiS auszugehen, die im weiteren Verlauf an Schwefel verliert. Die Verbindung kann somit durchaus als Ni-Quelle zur Katalyse der Kristallisation des MoS₂ (s.a. Abschn. 2.3.5) dienen.

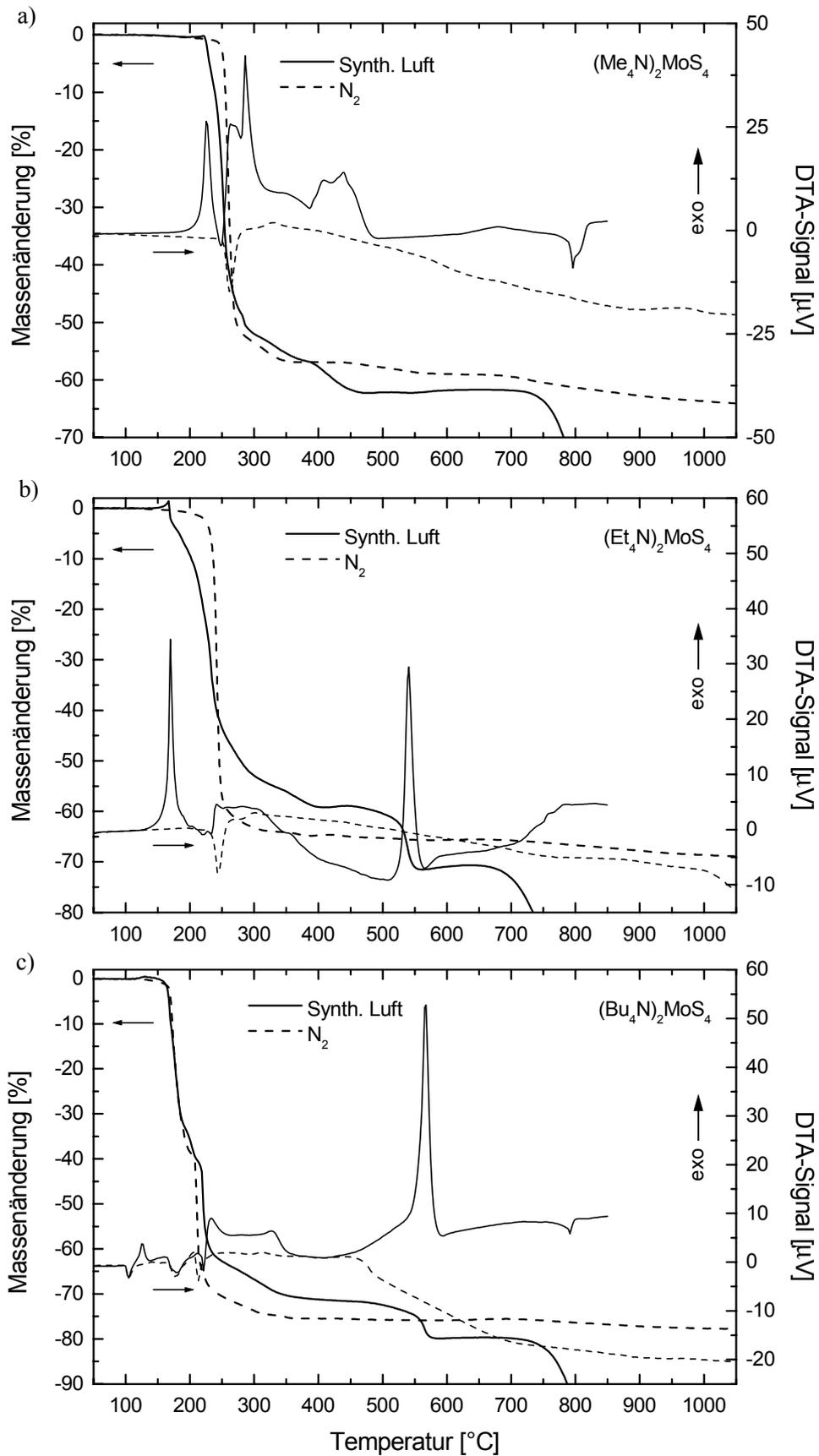


Abb. 20: DTA-TG des a) $(\text{Me}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$, b) $(\text{Et}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ und c) $(\text{Bu}_4\text{N})_2\text{MoS}_4$ unter synthetischer Luft und N_2 (200 ml/min) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

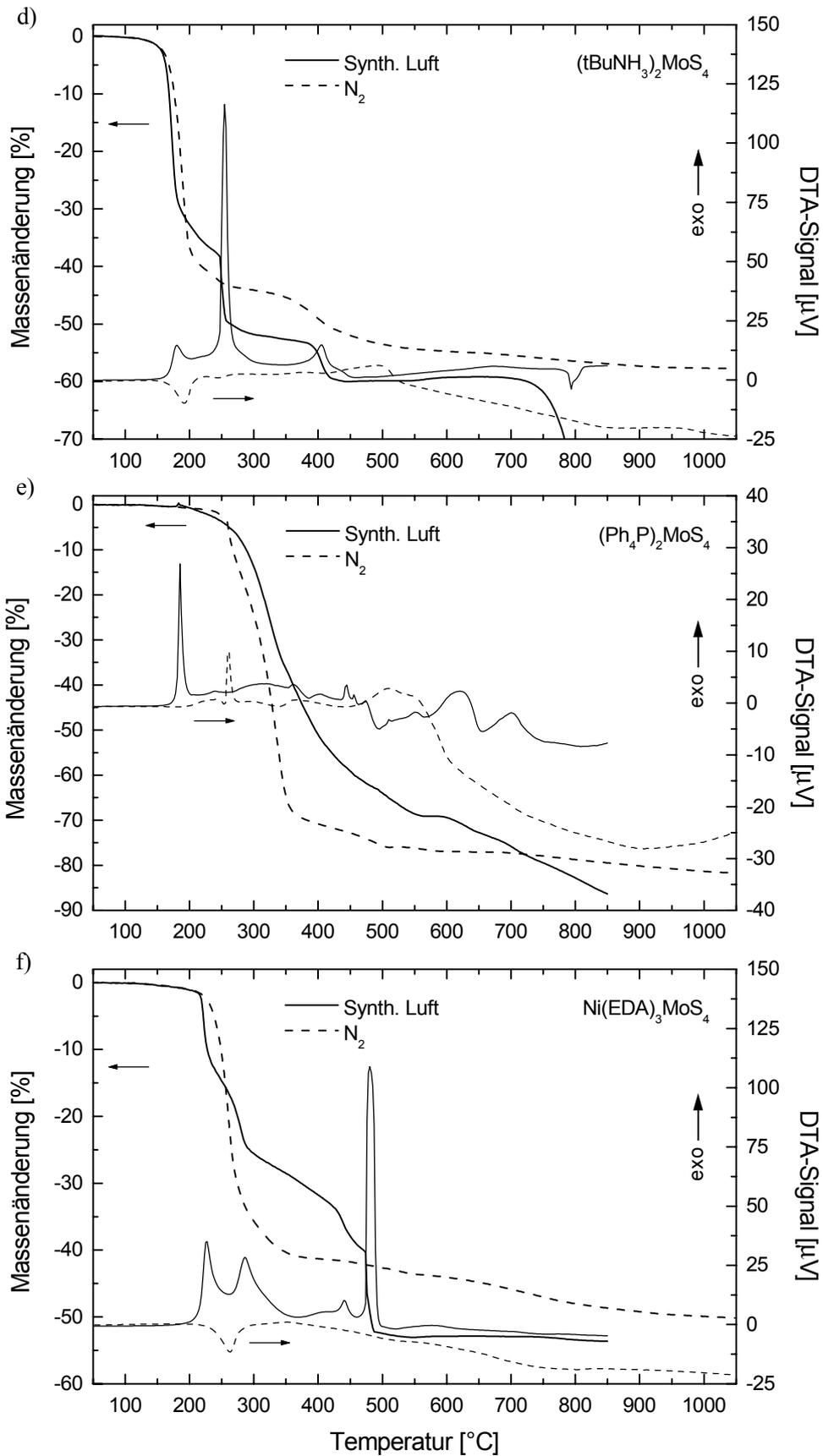


Abb. 20: (Fortsetzung) DTA-TG des d) $(\text{tBuNH}_3)_2\text{MoS}_4$, e) $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{MoS}_4$ und f) $\text{Ni}(\text{EDA})_3\text{MoS}_4$.

4.3.3 Elementaranalyse

Die elementare Zusammensetzung der Thermolyseprodukte wurde mit Hilfe der Verbrennungsanalyse (C, H, N) und der ICP-OES (Mo, S) untersucht. Beginnend mit den Hauptbestandteilen der Produkte, lässt sich für Mo eine stetige Zunahme des Massenanteils mit der Thermolysetemperatur bei sämtlichen Verbindungen feststellen (Abb. 21a), wie dies aufgrund der geringen Flüchtigkeit der vorhandenen Mo-Verbindungen bei gleichzeitiger Abnahme der übrigen Bestandteile zu erwarten ist. Der Schwefel-Gehalt der Proben nimmt zunächst bis 250°C stark ab und steigt dann wieder durch den Verlust anderer Komponenten an. Anhand der Ergebnisse der DTA-TG (s. Abschn. 4.3.1, 2.1.4) lässt sich diese starke Abnahme des Schwefel-Anteils einer Abspaltung von H₂S unter Bildung des MoS₃ zuordnen. Für die Thermolyseprodukte des (NH₄)₂MoS₄ werden nach 800°C die theoretischen Massenanteile des MoS₂ mit 59.9 % für Mo und 40.1 % für S erreicht. Die Alkyldiammonium-Verbindungen dagegen zeigen sowohl deutlich niedrigere Mo- als auch S-Massenanteile bezogen auf MoS₂ (s. Tab. 21).

Der Grund für diese Abweichungen findet sich in den Zersetzungsprodukten der organischen Kationen dieser Verbindungen. Zwar nimmt der Gehalt der Elemente C, H und N in den Proben mit zunehmender Temperatur ab, doch finden sich selbst bei 800°C noch beträchtliche Anteile der beiden schwereren Elemente C und N in den Produkten. Der Kohlenstoff-Gehalt der Proben liegt bei dieser Temperatur bei 4.1 Gew.-% [(EDA-H₂)MoS₄] bis 7.3 Gew.-% [(12PDA-H₂)MoS₄], während der Stickstoff-Gehalt noch etwa 1 Gew.-% beträgt. Hier zeigen sich auch die höheren Anteile organischer Reste in den Proben des (12PDA-H₂)MoS₄, die bereits in der Thermoanalyse vermutet wurden.

Bei der Aufsummierung der erhaltenen Massenanteile ergeben sich für sämtliche Proben der Alkyldiammonium-Verbindungen Massendefizite von etwa 5-10 % der Gesamtmasse, die zum Teil durch den nasschemischen Aufschluss der Proben für die ICP-OES, aber auch durch eine partielle Oxid-Bildung während der Herstellung und vor allem während der Aufbewahrung verursacht sein können.

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung der Thermolyseprodukte zu erhalten, wurden die Molverhältnisse der Elemente berechnet (Tab. 23), die für die wesentlichen Elementpaarungen zudem in Abb. 21b graphisch dargestellt sind.

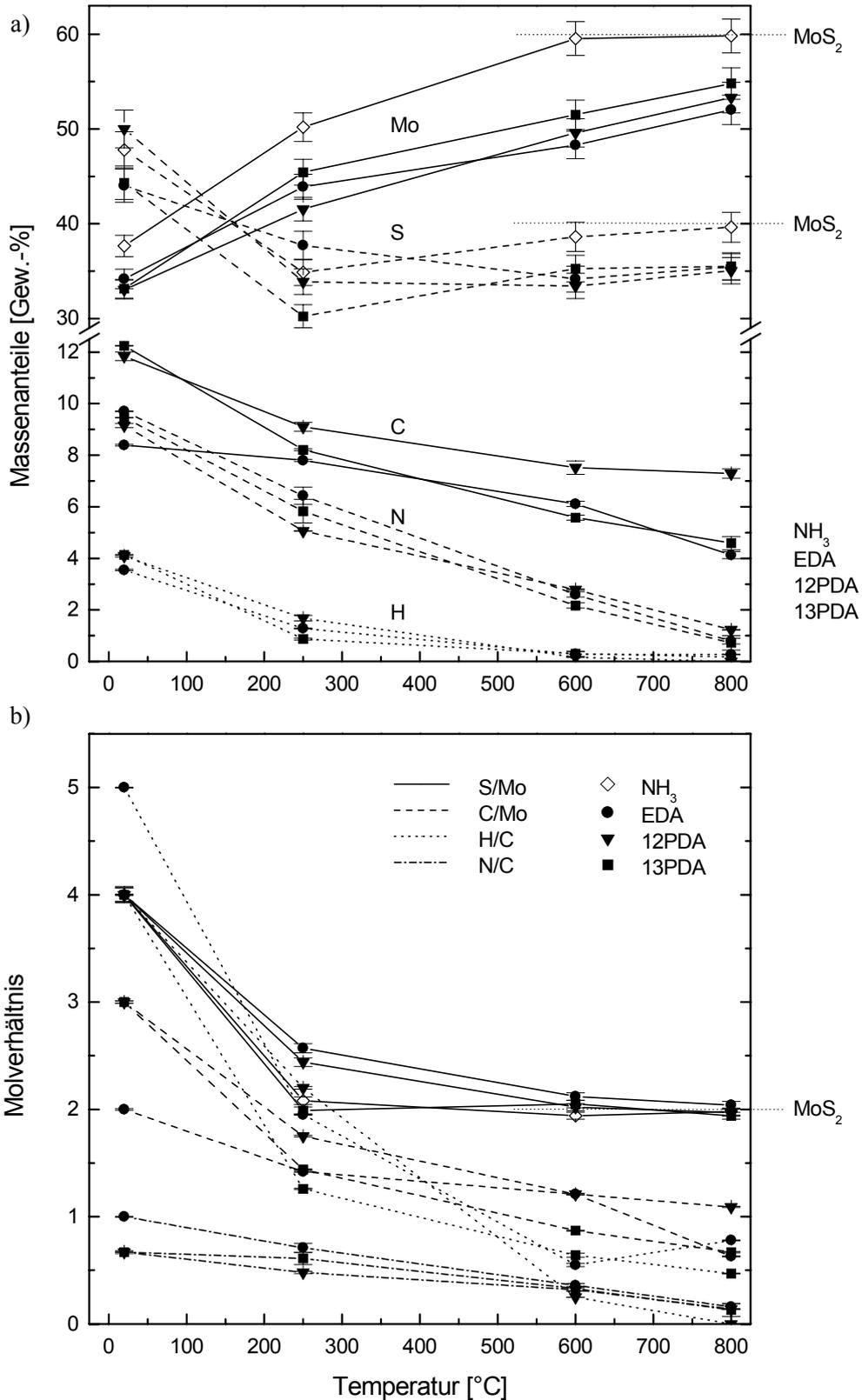


Abb. 21: a) Massenanteile der Elemente C, H, N, Mo und S und b) Molverhältnisse S/Mo, C/Mo, H/C und N/C der Verbindungen $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ wie hergestellt und nach Thermolyse. Herstellung der Pulver: Trocknung an Luft bei 250°C (1 h); anschließendes Ausheizen bei 600 oder 800°C unter N₂ (1 h).

Betrachtet man zunächst das S/Mo-Verhältnis, so wird die stärkste Abnahme wiederum bis 250°C beobachtet, wobei das S/Mo-Verhältnis bereits deutlich unter einen Wert von 3 (MoS_3) fällt. Während das S/Mo-Verhältnis für $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ bereits bei 250°C nahe dem theoretischen Wert von etwa 2 (MoS_2) liegt, wird bei den übrigen Verbindungen dieser Wert nach stetiger Abnahme erst ab etwa 800°C erreicht. Aus dem abnehmenden C/Mo-Verhältnis kann, basierend auf der Annahme, dass der Mo-Anteil vollständig in den Produkten verbleibt, zumindest auf ein teilweises Entweichen des Kohlenstoffs geschlossen werden. Demnach finden sich etwa 22 % $[(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4]$ bis 36 % $[(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4]$ des ursprünglichen Kohlenstoff-Gehaltes nach der Thermolyse bei 800°C in den Proben wieder. Das C/Mo-Verhältnis nimmt bei dieser Ausheiztemperatur für $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ Werte von etwa 0.65, für $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ hingegen von etwa 1.1 an. In allen Proben ist somit davon auszugehen, dass der Kohlenstoff maßgeblich am Aufbau der Reaktionsprodukte beteiligt ist, möglicherweise nicht nur in elementarer Form oder in Verbindung mit H und N, sondern auch durch Verbindungsbildung mit Mo-haltigen Phasen.

Aus der stetigen Abnahme der H/C- und N/C-Verhältnisse lässt sich entsprechend entnehmen, dass beide Elemente (H, N) zu einem höheren Anteil aus den Proben entweichen als Kohlenstoff.

Tab. 23: Zusammensetzung verschiedener Tetrathiomolybdate nach Thermolyse.

Verbindung	Stoffmengenverhältnis bezogen auf Mo															
	vor Therm. ^{a)}				250°C ^{b)}				600°C ^{b)}				800°C ^{b)}			
	C	H	N	S	C	H	N	S	C	H	N	S	C	H	N	S
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	-	8	2	4	-	nb	nb	2.08	-	nb	nb	1.94	-	nb	nb	1.98
$(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$	2	10	2	4	1.42	2.76	1.00	2.57	1.21	0.66	0.44	2.12	0.63	0.49	0.10	2.04
$(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$	3	12	2	4	1.75	3.85	0.83	2.44	1.21	0.31	0.38	2.02	1.09	0.00	0.16	1.97
$(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$	3	12	2	4	1.44	1.81	0.87	1.99	0.87	0.55	0.29	2.05	0.67	0.31	0.09	1.94

^{a)} Theoretische Zusammensetzung der Verbindungen vor der Thermolyse; zu den Messwerten s. Tab. 36, S. 221.

^{b)} Zu den mittleren Fehlern der einzelnen Bestimmungen s. Anhang A.3.1 und A.3.2; nb - nicht bestimmt.

4.3.4 Pyknometrische Dichte

Der in den Thermolyseprodukten nachgewiesene Anteil organischer Reste sollte sich auch in deren Dichten bemerkbar machen, die in Abb. 22 für den Temperaturbereich bis 800°C gezeigt sind. Die Dichtekurve des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ spiegelt deutlich die bei der Thermoanalyse erhaltenen Temperaturbereiche wider (s. Abschn. 4.3.1). Bis 150°C tritt nur eine geringe Zunahme der Dichte auf, zwischen 150 und 200°C wird dann ein verstärkter Anstieg

beobachtet. Zwischen 300 und 800°C wird unter stetiger Zunahme die theoretische Dichte des MoS₂ von etwa 5.0 g/cm³ erreicht.

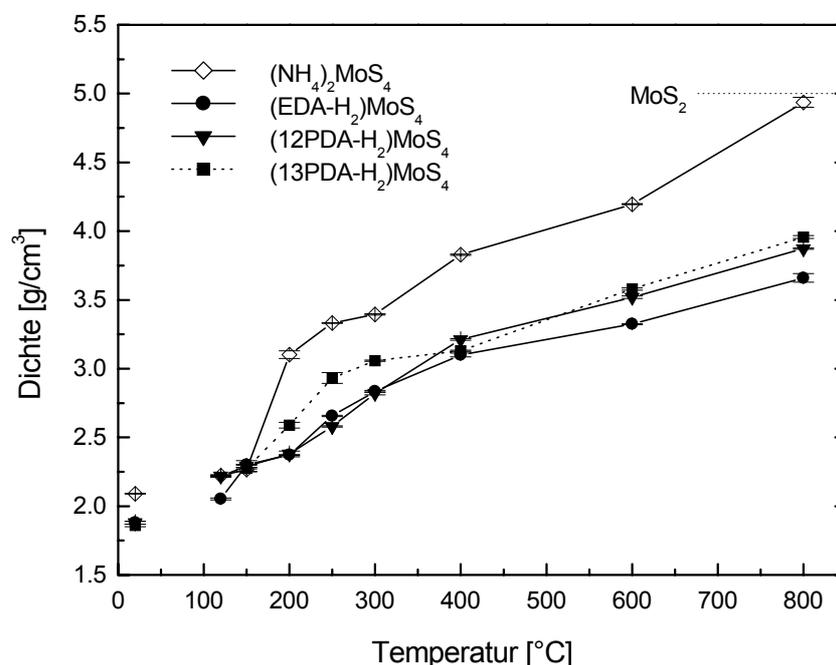


Abb. 22: Pyknometrische Dichten des (NH₄)₂MoS₄, (EDA-H₂)MoS₄, (12PDA-H₂)MoS₄ und (13PDA-H₂)MoS₄ wie erhalten sowie nach Thermolyse bei 120-800°C. Herstellung: bis 250°C Trocknung an Luft (1 h); ab 300°C Trocknung bei 250°C an Luft und Ausheizen unter N₂ (1 h).

Die Alkyldiammonium-Verbindungen zeigen im Gegensatz dazu bis etwa 300°C einen geringeren Anstieg ohne ausgeprägten Sprung. Die Dichte liegt besonders im Falle des (EDA-H₂)MoS₄ und (12PDA-H₂)MoS₄ weit unterhalb des bei der (NH₄)₂MoS₄-Probe erhaltenen Wertes, was für den weitgehenden Verbleib der organischen Anteile in den Proben spricht. Im weiteren Verlauf der Thermolyse nimmt die Dichte der Proben weiterhin stetig zu, doch wird der Unterschied zur (NH₄)₂MoS₄-Probe und der theoretischen Dichte des MoS₂ größer. Sehr ähnlich verhalten sich (12PDA-H₂)MoS₄ und (13PDA-H₂)MoS₄, deren Dichte nach Thermolyse bei 800°C bei etwa 3.9 g/cm³ liegt. Demgegenüber wird für das Thermolyseprodukt des (EDA-H₂)MoS₄ bei 600°C eine Dichte von lediglich 3.7 g/cm³ gefunden.

Die niedrigere Dichte der zersetzten Proben der Alkyldiammonium-Salze lässt sich zum Teil auf die enthaltenen Reste der organischen Kationen, insbesondere den Kohlenstoff, zurückführen, doch kann die beobachtete Erniedrigung der Dichte gegenüber der des MoS₂ nicht alleine durch eine Mischphase mit dem Kohlenstoff (maximal 7 Gew.-%) erreicht werden. Vielmehr ist die Bildung einer Phase geringerer Dichte, möglicherweise aber auch sehr kleiner MoS₂-Kristallite denkbar, deren Dichte stark von derjenigen der idealen 2H-MoS₂-Struktur abweicht.

4.3.5 DRIFT-Spektroskopie

Die thermoanalytischen und chemischen Untersuchungen lassen bisher nur Aussagen über die elementare Zusammensetzung der Proben während der Temperaturbehandlung zu. Um Aufschlüsse über die bei der Zersetzung auftretenden Spezies zu erhalten, wurde deshalb eine schwingungsspektroskopische Charakterisierung durchgeführt. Hierzu wurde die DRIFT-Spektroskopie (*diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) gewählt, da in den entsprechenden FTIR-Spektren ein sehr starker Christiansen-Effekt [248] beobachtet wurde (s. Anhang A.3.7), der eine Zuordnung der Banden erschwerte. Die bei den Precursoren eingesetzte Raman-Spektroskopie konnte bedingt durch eine Aufheizung der Proben ebenfalls nicht angewandt werden¹¹. Die Auswertung der DRIFT-Spektren beschränkt sich hier auf die charakteristischen Banden, da aufgrund der Vielzahl möglicher Zersetzungsprodukte sehr bandenreiche Spektren erhalten werden. Die Banden sind zudem oft überlagert und lassen sich aufgrund von Verschiebungen nur schwer anhand von Literaturdaten zuordnen.

Die Abbildungen 23a-d zeigen die DRIFT-Spektren der Zersetzungsprodukte des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$, $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$. In sämtlichen Spektren sind starke Absorptionen bei Wellenzahlen von 2349¹² und 1388 cm^{-1} sichtbar, die dem CO_2 zuzuordnen sind [242] und auf den wechselnden CO_2 -Gehalt im Probenraum zurückgeführt werden können. Bedingt durch die Änderung der CO_2 -Konzentration im Probenraum zwischen der Erstellung der Basislinie und der eigentlichen Messung kommt es zu starken Schwankungen der Intensität und sogar zu einer Intensitätsumkehr (s. vor allem Abb. 23b). Daneben zeigen die Spektren insbesondere nach Trocknung bis 300°C zum Teil intensive Wasserbanden zwischen 3400 und 3700 cm^{-1} , die vermutlich von einer Wasseraufnahme während der DRIFT-Probenpräparation oder im Anschluss daran herrühren.

Die grundlegenden Reaktionen der MoS_4^{2-} -Zersetzung lassen sich in dem vergrößert dargestellten Wellenzahlbereich von 600-400 cm^{-1} verfolgen, in dem wichtige Schwingungsbanden des MoS_4^{2-} und des MoS_3 zu finden sind (Tab. 24, s.a. Abb. 10). Sämtliche Precursoren zeigen bei Raumtemperatur die charakteristischen $\nu(\text{Mo-S})$ - und $\delta(\text{Mo-S})$ -Schwingungen im Bereich von etwa 490-470 bzw. 455 cm^{-1} , die gegenüber den Raman-Spektren (s. Abschn. 4.2.2) eine starke Bandenverbreiterung zeigen. Die Zersetzung der Precursoren verläuft zunächst über MoS_3 , dessen Bildung am Auftreten der $\nu(\text{S-S})$ -Schwingungsbande bei etwa 520 cm^{-1} [250] und der gleichzeitigen Abnahme der Intensität der starken $\nu(\text{Mo-S})$ - und $\delta(\text{Mo-S})$ -Schwingungen zu erkennen ist.

Derartige Hinweise auf eine Zersetzung treten bei der $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Probe ab etwa 150-200°C, bei $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ ab 150°C und bei $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$

¹¹ Die thermolytisch zersetzten Verbindungen besitzen eine hohe Absorption im Bereich der sich entwickelnden Bandkanten des MoS_3 und MoS_2 , in dem auch die Wellenlänge des Raman-Lasers (1064 nm) liegt.

¹² Die Bande bei 2349 cm^{-1} zeigt einen ausgeprägten *Lamb-dip*-Effekt [249].

bereits ab 120°C auf. Die Intensität der $\nu(\text{S-S})$ -Bande nimmt bis zu Zersetzungstemperaturen von etwa 200°C leicht zu, während die Schwingungsbanden des MoS_4^{2-} vollständig verschwinden. Im weiteren Verlauf der Zersetzung bildet sich unter Abspaltung von Schwefel amorphes MoS_2 , das sich anhand einer Gitterschwingung bei 470 cm^{-1} identifizieren lässt. Hiermit einhergeht der Abbau der $\nu(\text{S-S})$ -Schwingung, wonach die Zersetzung des MoS_3 im Falle des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ bei etwa 250°C, bei $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ dagegen erst bei 300°C abgeschlossen ist. Die Gitterschwingung des MoS_2 ist jedoch nur bei den $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Proben deutlich ausgeprägt. Ab etwa 300°C ist dort eine schwache Bande bei ca. 470 cm^{-1} zu erkennen, die bei höheren Temperaturen an Intensität und Schärfe gewinnt. In den Spektren der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate dagegen lassen sich nur schwache Banden ab etwa 400°C ausmachen, die auf eine geringe Kristallinität oder eine andere Zusammensetzung der Thermolyseprodukte schließen lassen.

Bemerkenswert ist, dass die Schwingungsbande des H_2S bei 2600 cm^{-1} , die bei der anfänglichen Thermolyse des MoS_4^{2-} zu beobachten sein sollte, in keiner der Proben auftritt.

Tab. 24: IR- und Raman-Banden verschiedener Mo–S-Verbindungen (Literaturwerte).

Verbindung, Ion	$\nu(\text{Mo-S})$ [cm^{-1}]		$\delta(\text{Mo-S})$ [cm^{-1}]		$\nu(\text{S-S})$ [cm^{-1}]	weitere Banden [cm^{-1}]	Spektr. Methode ^{a)}	Lit.
	ν_{as}	ν_{s}	δ_{as}	δ_{s}				
$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	477, 469	455	194	180	-	-	R	[243]
	476	455	215	195	-	-	IR	[243]
MoS_4^{2-} (Lösung)	480, 472	458	184		-	-	R	[243]
MoS_3	335		-		522	373, 287	IR	[250],[251]
MoS_2	384		-		-	470	IR	[252]
	385				-	470	IR	[250]

^{a)} R: Raman-Spektroskopie, IR: IR-Spektroskopie.

Ebenso lassen sich aus den Spektren Aufschlüsse über die Zersetzung des Kations erhalten, doch wird die Auswertung durch den Bandenreichtum der Spektren erschwert. Das einfachste Spektrum der untersuchten Precursoren besitzt das $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Die breite Bande des NH_4^+ -Ions tritt zwischen 3500 und 2400 cm^{-1} auf und zeigt die charakteristische Feinstruktur aus Valenz-, Gerüst- und Kombinationsschwingungen [242, 248]. Weitere Banden bei 1640 und 1375 cm^{-1} können den $\delta(\text{NH}_4^+)$ -Schwingungen zugeordnet werden. Erst ab 200°C wird eine Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ beobachtet, in deren Folge sich eine Verschiebung der Ammonium-Banden vollzieht. Die komplizierte Feinstruktur, besonders im Bereich der Schwingungen bei 2750 cm^{-1} und um 1800 cm^{-1} , geht verloren, was auf einen Abbau des

Ammonium-Ions hindeutet. Die $\delta(\text{NH}_4^+)$ -Banden bei etwa 1640 und 1400 cm^{-1} nehmen an Intensität ab, wobei sich zunehmend die Deformationsschwingung des NH_3 herausbildet.

Die Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate zeigen in gleicher Weise einen Zerfall des Ammonium-Ions R-NH_3^+ zur entsprechenden Amino-Funktion. Die Verbindungen besitzen eine intensive und breite $\nu(\text{NH}_3^+)$ -Bande zwischen 3500 und 2000 cm^{-1} mit der bereits angesprochenen Feinstruktur, die im Falle der Alkyldiammonium-Salze jedoch bandenreicher als die des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ist. Eine Zersetzung lässt sich somit zum einen leicht an der Auflösung dieser Feinstruktur, zum anderen an einer Verschiebung der Ammonium-Bande zu höheren Wellenzahlen in Richtung der $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingung erkennen. Demnach zersetzt sich $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ ab 150°C, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ bereits um 120°C, $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ dagegen erst ab 150-200°C, was sehr gut mit den Zersetzungstemperaturen aus der DTA/TG übereinstimmt (s. Abschn. 4.3.1). Als weiteres Indiz einer Zersetzung kann das Auftreten der $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande bei etwa 1600 cm^{-1} herangezogen werden, doch ist eine sichere Zuordnung hier schwieriger.

Über die Ammonium-Gruppe hinaus lassen sich in den Spektren auch Schwingungen des Kohlenstoff-Gerüsts der Alkyldiamine finden, deren Verhalten sich anhand der $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen zwischen 2980 und 2850 cm^{-1} und der $\delta(\text{CH})$ -Schwingungen bei etwa 1450 cm^{-1} diskutieren lässt. In den Alkyldiammonium-Verbindungen sind die $\nu(\text{CH})$ -Banden bis etwa 250°C zu erkennen, doch liefern die $\delta(\text{CH})$ -Banden hier deutlichere Hinweise auf eine Zersetzung. Bis etwa 200°C liegt eine ausgeprägte Bande vor, die im Verlauf der weiteren Zersetzung an Intensität und Schärfe verliert, was auf eine beginnende Zersetzung hindeutet. Letzte Reste der $\delta(\text{CH})$ -Bande sind noch bei etwa 300°C vorhanden.

Auffällig ist eine starke Bande bei etwa 2060 cm^{-1} , die nur in den Spektren der Alkyldiammonium-Ionen auftritt und somit vermutlich auf einer kohlenstoffhaltigen Gruppe beruht, zumal das Auftreten dieser Bande mit der Zersetzung des Kohlenstoff-Gerüsts (vgl. $\delta(\text{CH})$ -Bande) einhergeht. In Verbindung mit dieser Bande lässt sich eine weitere jedoch schwächere Bande um 3100 cm^{-1} beobachten. Als mögliche Spezies können in diesem Zusammenhang als Abbau- und Folgeprodukte der primären Amine beispielsweise Methylenimin ($\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$), das Cyanid- (CN^-) und das Isothiocyanat-Ion (SCN^-) diskutiert werden, doch konnte eine eindeutige Zuordnung bisher nicht erfolgen.

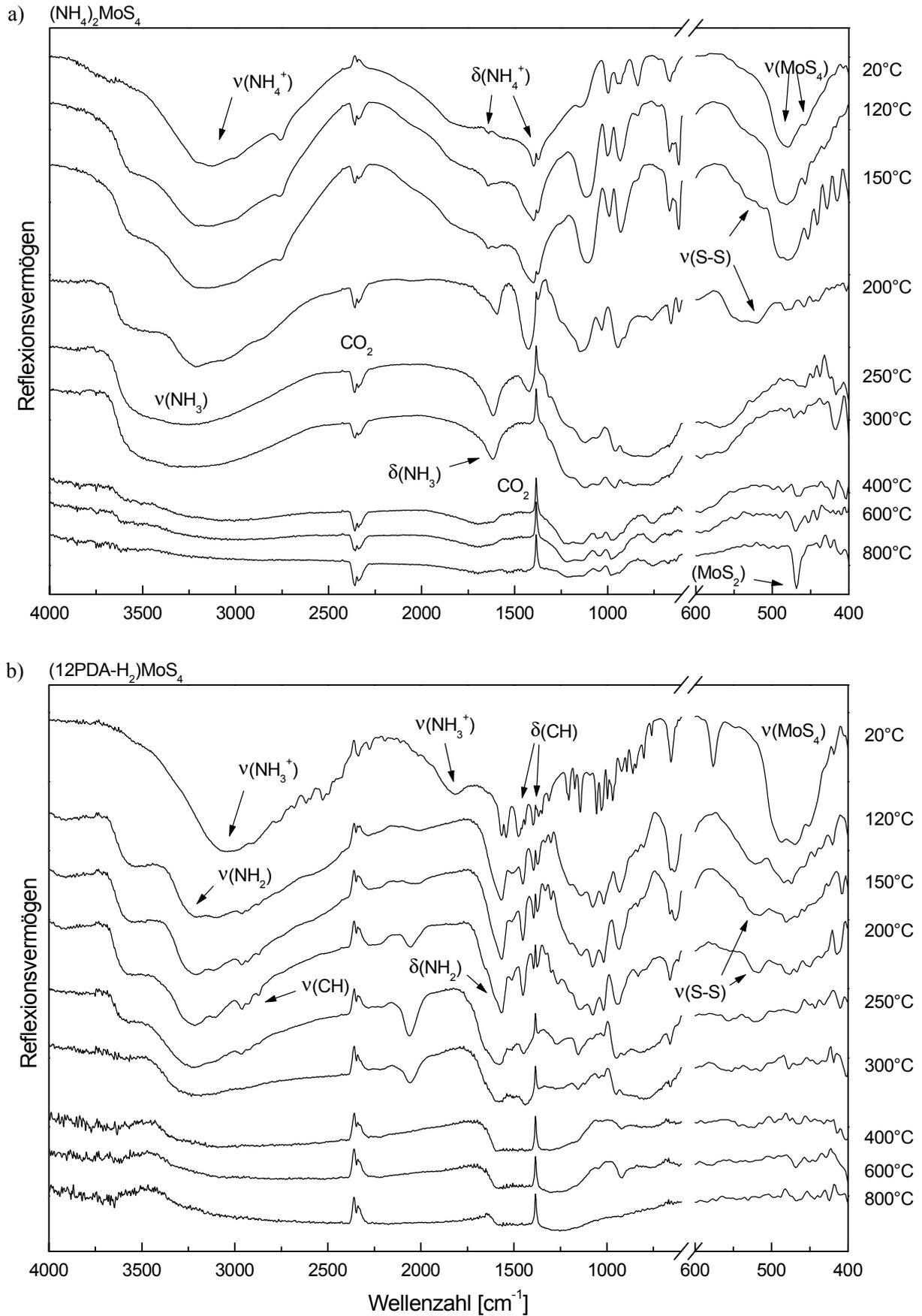


Abb. 23: DRIFT-Spektren von a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und b) $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ wie erhalten und nach Temperaturbehandlung bei 120 bis 250°C an Luft und 300 bis 800°C unter N_2 .

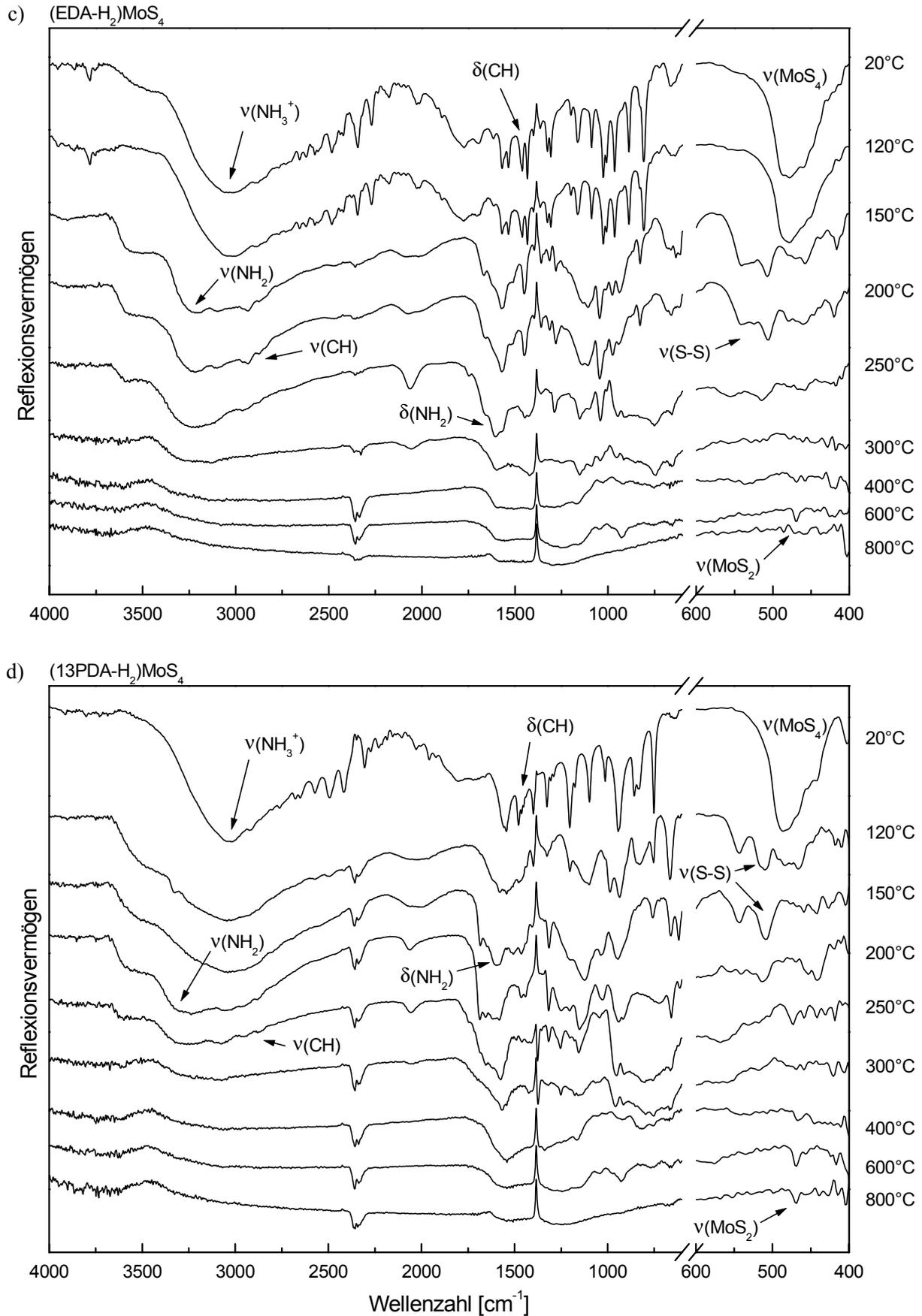


Abb. 23: (Fortsetzung) DRIFT-Spektren von c) $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und d) $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ wie erhalten und nach Temperaturbehandlung bei 120 bis 250°C an Luft und 300 bis 800°C unter N_2 .

4.3.6 Röntgenographische Untersuchung

Morphologische Veränderungen und Umwandlungen der vorliegenden Phasen während der Thermolyse wurden anhand der in Abb. 24 gezeigten Röntgendiffraktogramme thermisch zersetzter Proben des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und des $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ untersucht.

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ (Abb. 24a und b) zeigen ein vergleichbares Verhalten während der Thermolyse. Bis 150°C liegt $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ nahezu unverändert vor, doch wird mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der Intensität beobachtet, die auf eine beginnende Zersetzung hindeutet. Ab 200°C zeigt sich die Bildung von MoS_3 bzw. amorphem MoS_2 , die durch einen breiten Reflex bei etwa 14° gekennzeichnet ist [31, 250]. Die nachfolgende Kristallisation des MoS_2 beginnt ab etwa 400°C , wie an der abnehmenden Halbwertsbreite des (002)-Peaks bei etwa 14° und am Auftreten weiterer Peaks zu erkennen ist, die dem $2H\text{-MoS}_2$ zuzuordnen sind. Eine eingehende Diskussion der MoS_2 -Bildung wird weiter unten anhand von Abb. 25 durchgeführt. Der schwache Peak bei etwa 26° bei den $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Proben zwischen 300 und 600°C ist vermutlich auf MoO_3 zurückzuführen, das durch eine oberflächliche Oxidation während der Thermolyse bei 250°C an Luft entstanden ist. Beim $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ liegt bei 120°C ein reflexarmes Diffraktogramm vor, das bei 150°C weitere Reflexe verliert. Da die stärksten Peaks mit denen des eingesetzten Precursors übereinstimmen, handelt es sich vermutlich lediglich um eine Abnahme der Intensität. Auffallend ist bei dieser Verbindung das frühe Auftreten eines breiten Reflexes zwischen 7 und 20° , bedingt durch die Bildung von MoS_3 . Bei 200°C zeigen sich lediglich zwei breite und flache Peaks im Bereich um etwa 10 und 15° .

In den homologen Verbindungen des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ findet sich dagegen ein anderer Verlauf der Thermolyse. Es bildet sich hier zunächst, vermutlich unter Zersetzung, eine neue Struktur aus. Im Falle des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ tritt diese Struktur bei 150 und 200°C auf, während sie beim $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ bereits ab 120°C , jedoch mit deutlichen Resten des Precursors, zu erkennen ist. Die hohe Übereinstimmung der Röntgendiffraktogramme lässt vermuten, dass die Zersetzungsprodukte beider Verbindungen sehr ähnlich sind. In diesem Zusammenhang ist eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$ denkbar, wie sie bereits bei der thermischen Analyse postuliert wurde (s. Abschn. 2.1.4, 4.3.1). Vermutlich kommt es bereits in der Anfangsphase der Zersetzung zu einem Abbau der Ammonium-Funktion, in deren Folge es zu einem Zusammenbruch der ionischen Struktur des Diammonium-Salzes kommt. Die gebildeten Diamin-Moleküle liegen danach in einer verringerten Ordnung in den Zwischenräumen der zurückbleibenden $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$ -Einheiten vor. Für eine derartige Überstruktur spricht auch der durch die Lage der stärksten Peaks aufgezeigte, sehr große Gitterabstand und die Verschiebung der Peaklage in der Reihe der 13PDA-Proben, die auf eine flexible Struktur hindeutet.

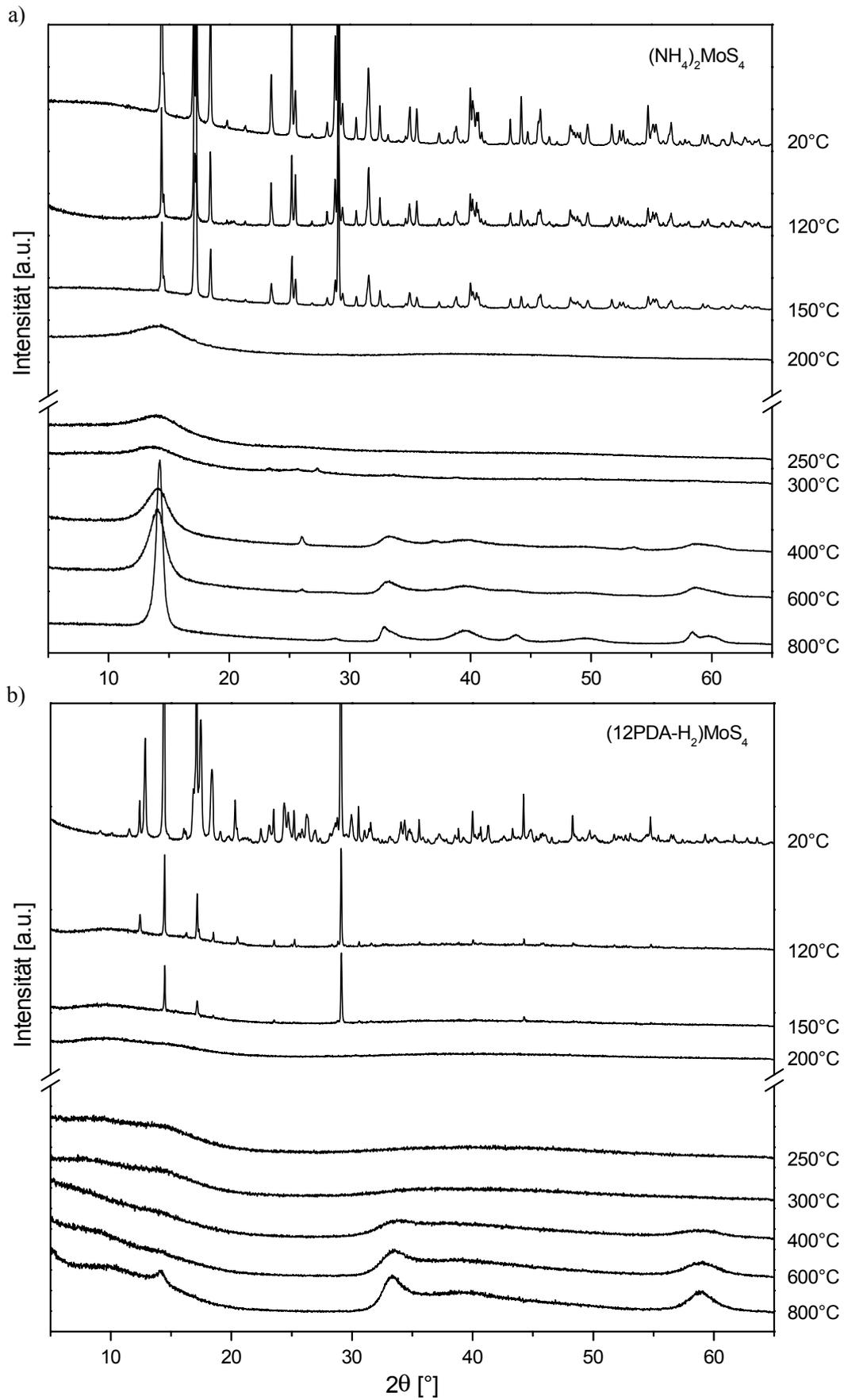


Abb. 24: Röntgendiffraktogramme von a) (NH₄)₂MoS₄ und b) (12PDA-H₂)MoS₄ wie erhalten und nach Temperaturbehandlung bei 120 bis 250°C an Luft und 300 bis 800°C unter N₂.

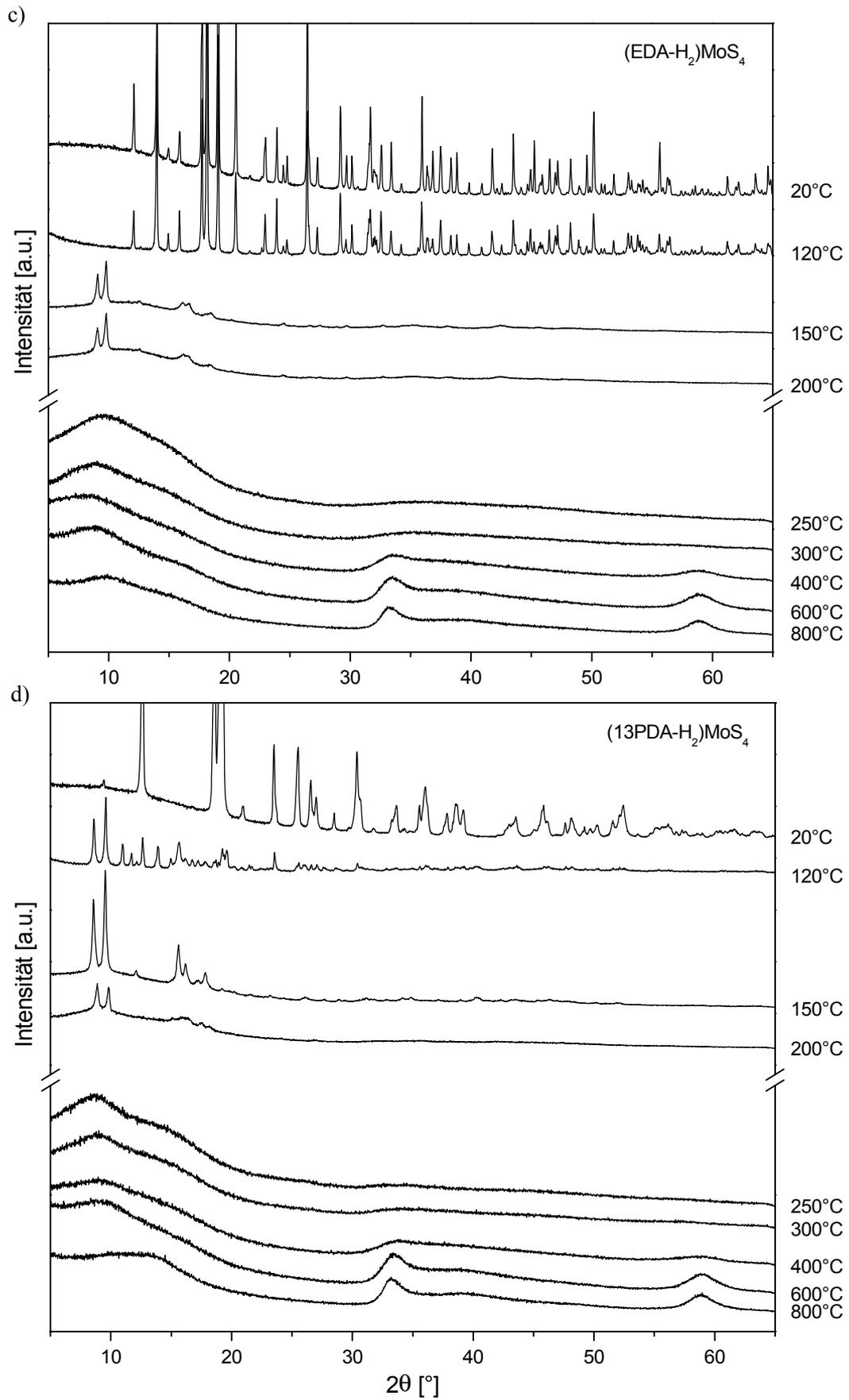


Abb. 24: (Fortsetzung) Röntgendiffraktogramme von c) (EDA-H₂)MoS₄ und d) (13PDA-H₂)MoS₄ wie erhalten und nach Temperaturbehandlung bei 120 bis 250°C an Luft und 300 bis 800°C unter N₂.

Im weiteren Verlauf der Thermolyse bilden sich zwei breite Peaks um 9° und 15° aus, deren Lage in etwa der Peaklage der stärksten Reflexe der neu aufgetretenen Struktur entsprechen. Ein solcher Zusammenhang deutet sich bereits durch die Verbreiterung und Intensitätsabnahme bei der bei 200°C zersetzten 13PDA-Probe an. Es ist deshalb zu vermuten, dass die beiden Peaks in diesen Diffraktogrammen mit der zwischenzeitlich gebildeten Struktur eng in Verbindung stehen. Die Verbreiterung der Peakform spricht für eine Beibehaltung von Nahordnungsbereichen, wie sie beispielsweise für die weitere Zersetzung des $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$ unter Bildung von MoS_3 und amorphem MoS_2 denkbar ist. Ebenso wie beim $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ wird eine Kristallisation des MoS_2 ab etwa 400°C beobachtet, wobei sich die breiten Peaks um 9° und 15° zurückbilden und der (002)-Peak des MoS_2 stärker wird.

Um die Unterschiede der einzelnen Precursoren bezüglich der Kristallisation des MoS_2 zu verdeutlichen, sind die Röntgendiffraktogramme nach Thermolyse bei 800°C in Abb. 25 nochmals zusammengefasst. Den höchsten Grad an Kristallinität weist die $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Probe auf, doch zeigt auch diese bis auf den (002)-Peak bei 14.2° keine scharfen Reflexe. Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung mit den Peaklagen des $2H\text{-MoS}_2$ -Diffraktogramms (JCPDS 37-1492) festzustellen. Aus der asymmetrischen, sägezahn-ähnlichen Form des (100)-Peaks und der starken Verbreiterung der (103)- und (105)-Peaks lässt sich nach LIANG et al. [253] auf ein polykristallines Gefüge mit Abweichungen von der $2H\text{-MoS}_2$ -Struktur schließen. Anhand von Modellrechnungen konnte von diesen Autoren die Verschiebung und Form der Peaks mit der Kristallitgröße in Zusammenhang gebracht werden. Eine Beschreibung der Methode sowie der zugehörigen Diagramme findet sich in Anhang A.3.4.

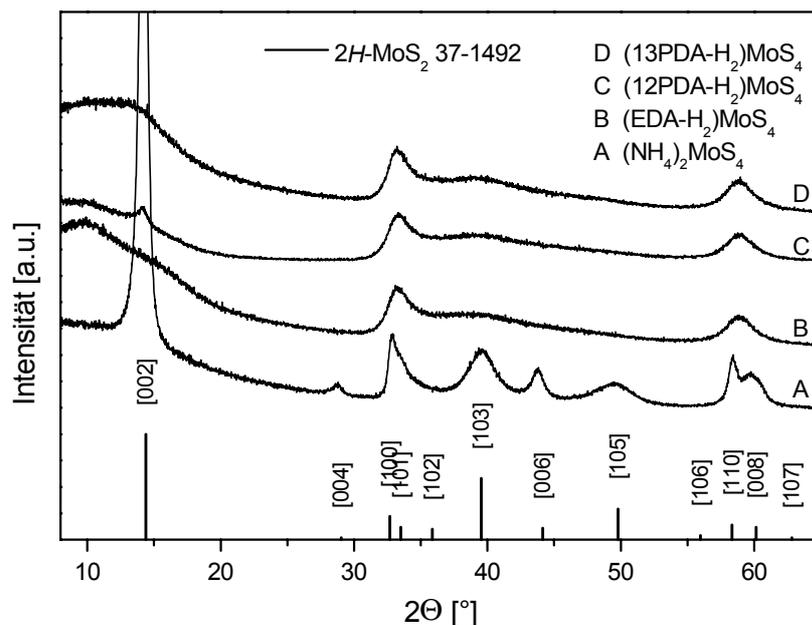


Abb. 25: Röntgendiffraktogramme von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (A), $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ (B), $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ (C) und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ (D) nach Temperaturbehandlung bei 800°C unter N_2 während 1 h.

Die hiernach abgeschätzten Kristallitgrößen sind zusammen mit den zugrunde gelegten Reflexlagen und -breiten in Tab. 25 aufgelistet. Für die Kristallitgröße der $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Zersetzungsprodukte ergeben sich nach Thermolyse bei 400, 600 und 800°C Werte von etwa 4, 5 und 11 nm, was in etwa 7, 10 bzw. 19 MoS_2 -Lagen entspricht. Die Abweichung der Peaklagen nach niedrigeren 2Θ -Werten über die für $2H\text{-MoS}_2$ berechnete Verschiebung (Abb. 108) hinaus deutet auf einen erhöhten Lagenabstand hin, der beispielsweise durch eine Verdrehung der Lagen gegeneinander (turbostratische Anordnung) hervorgerufen sein kann [170, 253]. Aus der Lage und Form des kombinierten (110)/(008)-Peaks lässt sich die Größe der basalen Flächen nach Thermolyse bei 400 und 600°C zu etwa 5 nm abschätzen, während die Methode aufgrund einer Aufspaltung der beiden Peaks für die 800°C-Probe nicht angewandt werden konnte. Die so erhaltenen Kristallitgrößen und Verschiebungen zeigen eine hohe Übereinstimmung mit den von LIANG et al. [253] beschriebenen Werten.

Die Thermolyseprodukte der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate dagegen zeigen nur sehr schwach ausgeprägte Reflexe. Oberhalb von 25° zeigen die Diffraktogramme ein nahezu identisches Aussehen mit zwei breiten Peaks bei etwa 33 und 59°, die den (100)- und (110)-Reflexen des $2H\text{-MoS}_2$ zugeordnet werden können. Daneben tritt im Bereich um 39° ein sehr flacher und breiter Peak des (103)-Reflexes auf, wohingegen der (105)-Reflex bei etwa 50° kaum zu erkennen ist. Im Bereich kleiner Beugungswinkel zeigen sich jedoch Unterschiede in den Diffraktogrammen der Thermolyseprodukte. Der (002)-Reflex als stärkster Peak des $2H\text{-MoS}_2$ ist sehr schwach ausgeprägt und lediglich im Falle des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ zu erkennen. In allen Fällen wird ein breiter Reflex bei sehr kleinen 2Θ -Winkeln um 10-12° gefunden.

Aus dem schwachen (002)-Reflex und dem Ausbleiben höherer (00*l*)-Reflexe lässt sich schließen, dass die Stapelung der basalen Lagen nur schwach ausgeprägt ist. Bestätigt wird diese Annahme durch das Auftreten sehr breiter Reflexe mit (00*l*)-Beteiligung, wie etwa den (103)- und (105)-Reflexen. Aus den gleichen Gründen ist die durch benachbarte Reflexe mit (00*l*)-Beteiligung verursachte Asymmetrie der (100)- und (110)-Reflexe geringer. Die bei kleinen Beugungswinkeln um 10° liegenden Peaks lassen darüber hinaus vermuten, dass der Abstand der Lagen stark vergrößert ist gegenüber dem der $2H\text{-MoS}_2$ -Struktur.

Die beiden einzigen Reflexe dieser Diffraktogramme sind somit auf die basalen Lagen zurückzuführen. Eine Abschätzung der Ausmaße der Lagen über den (110)/(008)-Peak (Tab. 25) ergibt einen Wert von etwa 6 nm nach Thermolyse bei 800°C, während bei geringeren Temperaturen von 400 bzw. 600°C entsprechend Größen von etwa 3-5 nm gefunden werden. Eine Bestimmung der Anzahl der Lagen ist aufgrund fehlender Reflexe nicht möglich, doch lässt sich aus den Modellrechnungen von LIANG et al. [253] auf eine maximale Stapelhöhe von 2-3 Lagen pro Kristallit schließen.

Es zeigt sich, dass die Größe der basalen Flächen in den Zersetzungsprodukten der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate nur geringfügig unter der in den $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Proben gefundenen liegt, dass die Stapelung dieser Schichten jedoch stark eingeschränkt ist. Der

durchschnittliche Abstand der Lagen ist zudem größer, als dies für die 2H-MoS₂-Struktur zu erwarten wäre. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen kann der hohe Kohlenstoff-Gehalt der Thermolyseprodukte sein. Die Bildung der basalen Flächen verläuft nahezu uneingeschränkt, während eine gehinderte Annäherung der Lagen durch dazwischen liegende Verunreinigungen wahrscheinlich ist.

Tab. 25: Reflexlage (2Θ), Breite des Reflexes in Höhe der halben Maximalintensität ($\Delta 2\Theta$) der (002)- und (110)/(008)-Reflexe und daraus abgeschätzte Kristallitgröße D für (NH₄)₂MoS₄, (EDA-H₂)MoS₄, (12PDA-H₂)MoS₄ und (13PDA-H₂)MoS₄ nach Thermolyse bei 400, 600 und 800°C unter N₂.

Precursor	Temperatur [°C]	(002)			(110)/(008)		
		2Θ [°]	$\Delta 2\Theta$ [°]	D_{002} [nm]	2Θ [°]	$\Delta 2\Theta$ [°]	D_{110} [nm]
(NH ₄) ₂ MoS ₄	400	14.1		4	58.6	3.1	4
	600	14.1		5	58.7	2.6	5
	800	14.2	0.61	11	58.4 59.8	- -	- -
(EDA-H ₂)MoS ₄	400	-	-	-	58.8	3.4	4
	600	-	-	-	58.9	2.8	5
	800	-	-	-	58.9	2.4	6
(12PDA-H ₂)MoS ₄	400	-	-	-	58.8	3.9	3
	600	-	-	-	59.1	3.0	4
	800	14.1	-	-	58.9	2.3	6
(13PDA-H ₂)MoS ₄	400	-	-	-	58.8	3.9	3
	600	-	-	-	58.9	2.7	5
	800	-	-	-	58.9	2.4	6

4.3.7 Diskussion - Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte sollen im Folgenden dazu genutzt werden, die Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate zu beschreiben. Nach einer zusammenfassenden Darstellung der thermischen Zersetzung wird zunächst der Thermolyseverlauf anhand eines einfachen Modells vorgestellt, anschließend werden die Zersetzungsmechanismen der eingesetzten Diamine sowie die zurückbleibenden Kohlenstoff-Verunreinigungen betrachtet.

Thermolyse des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

In Ergänzung zu den Literaturberichten zur Thermolyse des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (s. Abschn. 2.1.4) wurde ein direkter Vergleich des Zersetzungsverhaltens unter oxidativen, inerten sowie reduktiven Bedingungen durchgeführt. An Luft beginnt die Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ demnach bei etwa 150-180°C unter stetigem Massenverlust und der Bildung von MoS_3 , das sich anhand der $\nu(\text{S-S})$ -Schwingung bei etwa 520 cm^{-1} und der Ausbildung eines flachen Beugungspeaks in der XRD unterhalb 20° zu erkennen gibt. Verbunden ist dieser Reaktionsschritt mit einem Abbau der NH_4^+ -Ionen ab etwa 200°C. Die über einen weiten Temperaturbereich vollzogene Zersetzung des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ lässt vermuten, dass in der Anfangsphase der Thermolyse nur oberflächliche Bereiche der Kristallite reagieren, während der innere Anteil unverändert bleibt. In der TG zeigt sich bis 245°C eine Zwischenstufe der Zusammensetzung $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$, wie sie auch von WANG et al. [82] postuliert wurde. In der Folge verschwindet bis etwa 300°C die $\nu(\text{S-S})$ -Schwingung des MoS_3 und es bildet sich eine schwefelärmere Phase der Zusammensetzung $\text{MoS}_{2.7}$, die ab Temperaturen von etwa 380°C stufenweise über Oxosulfide zum MoO_3 oxidiert wird.

Unter inerten Bedingungen tritt keine derartige Zwischenstufe auf, vielmehr liegt im Temperaturbereich von 240 bis 360°C amorphes MoS_3 vor, das sich bis 550°C unter Abgabe eines weiteren Schwefel-Atoms zersetzt. Die Gitterschwingung des $2H\text{-MoS}_2$ zeichnet sich zwar bereits ab etwa 400°C in den DRIFT-Spektren ab, doch werden die MoS_2 -Stöchiometrie und -Dichte erst nach Thermolyse bei etwa 800°C erreicht. In gleichem Maße wächst die Kristallitgröße in Richtung der c-Achse (Stapelhöhe) von etwa 4 nm bei 400°C auf etwa 11 nm bei 800°C an, während die basalen Ebenen eine mittlere Größe von etwa 5 nm nach Ausheizen bei 800°C besitzen.

Für reduktive Reaktionsbedingungen (Formiergas) wird in Übereinstimmung mit den Arbeiten von BRITO et al. [79] eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des MoS_3 auf etwa 250°C gefunden, während die Zersetzung ansonsten weitgehend der unter inerten Bedingungen gleicht. Eine Reduktion des gebildeten MoS_2 hingegen tritt bis 800°C nicht ein.

Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Die thermische Zersetzung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate zeigt Ähnlichkeiten mit der des zuvor besprochenen $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. Bedingt durch die organischen Bestandteile ergeben sich jedoch signifikante Abweichungen, die im Folgenden diskutiert werden.

Oxidative Reaktionsbedingungen. Unter oxidativen Bedingungen wird bei der Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate einheitlich ein dreistufiger Zerfallsprozess beobachtet, dessen Anfangstemperatur in der homologen Reihe der $1,\omega$ -Diammonium-Salze von etwa 160-170°C für $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ bis auf etwa 140°C beim $(16\text{HDA-H}_2)\text{MoS}_4$ abnimmt. $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ fällt mit einer Zersetzungstemperatur von lediglich 120°C aus der Reihe

der untersuchten Salze heraus, was vermutlich in der instabileren Kristallstruktur als Folge der Mischkristallbildung der enantiomeren $(12\text{PDA-H}_2)^{2+}$ -Kationen begründet ist. Einhergehend mit einem Massenverlust zeigt sich in den DRIFT-Spektren ein Abbau der Ammonium-Funktion sowie eine beginnende Bildung von MoS_3 , das sich in der $\nu(\text{S-S})$ -Bande zu erkennen gibt. Im Falle des $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ fällt jedoch auf, dass sich die Zersetzung in den DRIFT-Spektren und auch in den Röntgendiffraktogrammen bereits ab 120°C ankündigt, während ein reaktiver Massenverlust in der DTA/TG erst ab 150°C eintritt. Zudem zeigt sich bei dieser Verbindung, aber auch beim $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$, sowohl in der TG und als auch in der Röntgendiffraktometrie die Bildung einer stabilen Zwischenstufe zwischen etwa 150°C und 200°C . Es ist deshalb zu vermuten, dass es zunächst nur zu einem Verlust der inneren Ordnung kommt, bei der die Mobilität der vorliegenden Spezies nicht ausreicht, um die Probe zu verlassen. Das Fehlen einer röntgenographischen Zwischenstufe im Falle des 12PDA-Salzes hingegen erklärt sich möglicherweise durch die bereits höhere Unordnung im Ausgangsprodukt. Das Alkyldiammonium-Ion ist maßgeblich an diesem Zersetzungsschritt beteiligt, doch wird bei weitem kein vollständiges Entweichen beobachtet. Ab etwa 200°C im Falle des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und etwa 250°C bei $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ liegt eine röntgenamorphe Phase aus MoS_3 -Anteilen und organischen Resten vor.

Die zweite Zersetzungsstufe verläuft über einen weiten Temperaturbereich bis etwa 390°C . Die DRIFT-Spektren zeigen einen Zerfall des gebildeten MoS_3 , doch lässt sich die Gitterschwingung des $2H\text{-MoS}_2$ nicht erkennen. Die Verbreiterung und Abflachung der thermogravimetrischen Massenabnahme mit der Kettenlänge der Kationen weist auf eine Beeinflussung der Reaktionsabläufe durch die verbleibende Organik hin.

In der dritten Stufe findet zunächst ab etwa 390°C die Oxidation der sulfidischen Bestandteile statt, bevor es zu einer Verbrennung der kohlenstoffhaltigen organischen Reste kommt. Mit zunehmender Kettenlänge wird eine Verschiebung der Kohlenstoff-Verbrennung zu höheren Temperaturen von etwa 390°C beim $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ auf 440°C beim $(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4$ beobachtet, was vermutlich auf den anwachsenden Kohlenstoff-Gehalt zurückzuführen ist. Im Anschluss an die Oxidation lässt sich eine unterstöchiometrische Zusammensetzung des entstehenden MoO_3 beobachten, die auf eine partielle Reduktion hindeutet (vgl. Molybdän-Bronzen).

Inerte Reaktionsbedingungen. Unter inerten Bedingungen verläuft die Zersetzung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate im Wesentlichen in einem zweistufigen Prozess. Die Zersetzungstemperaturen sind vergleichbar mit den unter oxidativen Bedingungen erhaltenen, lediglich das $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ zersetzt sich unter inerter Atmosphäre bei einer höheren Temperatur von etwa 170°C , was vermuten lässt, dass in der Anfangsphase der Thermolyse oxidative Prozesse eine wichtige Rolle spielen. Mit zunehmender Kettenlänge der Kationen tritt wiederum eine Verschiebung des Zersetzungsbeginns zu niedrigeren Temperaturen auf. Ein thermogravimetrisches Plateau unter Bildung von MoS_3 wie im Falle des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ wird bei den Alkyldiammonium-Salzen nicht beobachtet, stattdessen vollzieht sich der

nachfolgende Zerfall der zweiten Stufe ab etwa 200°C bis bei etwa 350°C eine Verminderung der Massenabnahme eintritt. Aufgrund der Ähnlichkeit des Reaktionsverlaufes mit dem des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ unter reduktiven Bedingungen ist zu vermuten, dass die Zersetzungsprodukte der Alkyldiammonium-Ionen selbst reduzierend auf das MoS_3 wirken, was auch durch den Abbau der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungsbande in diesem Temperaturbereich bestätigt wird. Durch diese interne Reduktion wird zwar einerseits die Zersetzungstemperatur des MoS_3 auf etwa 250°C erniedrigt, andererseits schreitet jedoch der Zerfall der Organik unter Bildung weniger flüchtiger Kohlenstoff-Verbindungen fort, die letztlich in den Produkten verbleiben.

Im weiteren Verlauf der Thermolyse ist der Massenverlust nur noch gering und eine Kristallisation der entstandenen MoS_2 -Anteile setzt ein. Doch selbst nach Ausheizen bei 800°C ist die Kristallinität der Proben mit einer Kristallitgröße von etwa 6 nm und einer Höhe von etwa 2-3 Lagen im Vergleich zur Kristallinität des entsprechenden $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Zersetzungsproduktes sehr gering. Das gebildete Molybdänsulfid erreicht zwar eine Zusammensetzung nahe der des MoS_2 , doch weisen die Proben einen hohen Anteil an Kohlenstoff auf. Das C/Mo-Verhältnis beträgt im Falle der $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ - und $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ -Produkte etwa 0.63 (ca. 15 Atom-%, ca. 4.2 Gew.-%), beim Produkt des $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ dagegen 1.1 (ca. 26 Atom-%, ca. 7.3 Gew.-%), was etwa 36 % der ursprünglichen Kohlenstoff-Menge des Precursors entspricht. Der höhere Kohlenstoff-Gehalt des 12PDA-Salzes gegenüber dem 13PDA-Salz lässt bei der gleichen Zusammensetzung der Verbindungen unterschiedliche Zersetzungs Vorgänge vermuten.

Reduktive Reaktionsbedingungen. Der Einfluss der reduktiven Atmosphäre ist bei den Alkyldiammonium-Verbindungen aufgrund der reduzierenden Eigenschaften der organischen Reste nur gering ausgeprägt, so dass sich gegenüber den inerten Bedingungen entsprechend wenige Veränderungen im Zersetzungsverhalten ergeben. Bedingt durch die Reduktionswirkung des Formiergases bei höheren Temperaturen, ist die Verunreinigung durch Kohlenstoff insgesamt jedoch geringer.

Modell des Thermolyseverlaufs

Basierend auf den vorgestellten Untersuchungsergebnissen lässt sich für die Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate der in Abb. 26 schematisch dargestellte Ablauf erstellen. Das Modell beschreibt die Zersetzung am Beispiel des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ zunächst unter oxidativen Bedingungen bis etwa 250°C und nachfolgend unter inerten Bedingungen bis etwa 800°C, ähnlich wie dies auch bei der späteren Schichtherstellung durchgeführt wird (s. Abschn. 6.1).

Im kristallinen Zustand besitzt das $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ anfänglich einen hohen Ordnungsgrad mit Strängen aus MoS_4^{2-} - und $(\text{EDA-H}_2)^{2+}$ -Ionen, die untereinander über Wasserstoffbindungen stabilisiert sind. Bei der thermischen Zersetzung lassen sich dann im Wesentlichen drei Stufen unterscheiden:

1) *Verlust der kationischen Ordnung*

Ab etwa 150°C geht zunächst die Ordnung der Kationen unter Aufbrechen der Wasserstoffbindungen und Rückbildung des Diamins verloren, wobei die Protonen nachfolgend vermutlich zum Teil direkt an das MoS_4^{2-} gebunden sind. Der hohe Massenverlust der TG in diesem Temperaturbereich lässt zudem ein partielles Entweichen des Diamins und möglicherweise auch von H_2S vermuten, so dass dieser Schritt bereits von einer Bildung von MoS_3 überlagert wird. Die weitgehend unverändert zurückbleibenden MoS_4^{2-} -Einheiten liefern in der röntgenographischen Untersuchung diskrete Beugungserscheinungen, die einen verbleibenden Grad an Ordnung und eine Umorientierung anzeigen.

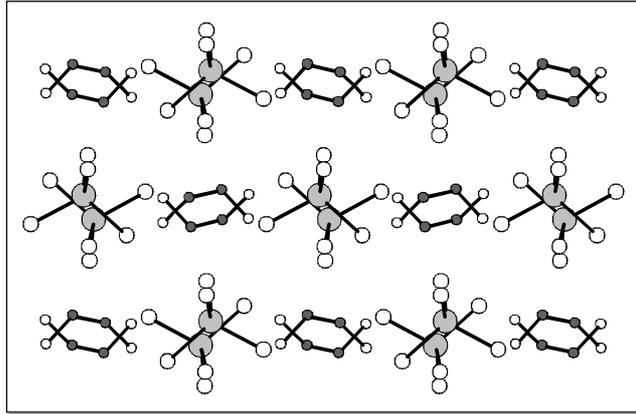
2) *Bildung von MoS_3*

Bei höheren Zersetzungstemperaturen von etwa 200°C finden tiefgreifendere Umwandlungen statt. Die MoS_4^{2-} -Einheiten bilden unter Abspaltung von S^{2-} (als H_2S) amorphes MoS_3 , in dessen Struktur jedoch Nahordnungsbereiche der zugrunde liegenden MoS_4^{2-} -Ionen vorzufinden sind. Nach dem Strukturmodell von LIANG et al. (s. Abb. 4, S. 9) kommt in dem kettenartigen Aufbau des MoS_3 auf je zwei Mo-Atome eine zusätzliche Disulfid-Brücke (S_2^{2-}). Untereinander werden die Ketten zusätzlich durch Brückenbindungen verknüpft. Bedingt durch die Reste der Kationen, die zum Teil in kleinere Bruchstücke wie beispielsweise die Imine (s. unten) zerfallen, ist die Ausbildung und Annäherung der MoS_3 -Ketten jedoch eingeschränkt und es kommt zur vermehrten Einlagerung kohlenstoffhaltiger Reste.

3) *Bildung von MoS_2*

Ab Temperaturen von etwa 250°C kommt es dann zu einer Reduktion des gebildeten MoS_3 durch die verbleibende Organik. Dies führt einerseits zur gewünschten Bildung von amorphem MoS_2 , andererseits kommt es jedoch zu einer Immobilisierung des organischen Kohlenstoffs. Die hohe Reaktivität der basalen Enden der MoS_2 -Phasenbereiche lässt vermuten, dass es in dieser Phase der Thermolyse zu einer - möglicherweise auch reaktiven - Wechselwirkung mit dem Kohlenstoff kommt. Ein weiteres Wachstum der MoS_2 -Phasenbereiche und deren Kristallisation werden auf diese Weise weitgehend verhindert.

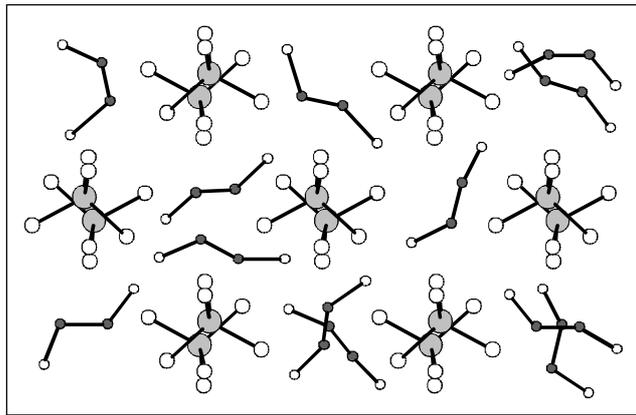
Kristallstruktur des
(EDA-H₂)MoS₄



● Mo
○ S
● C
○ N

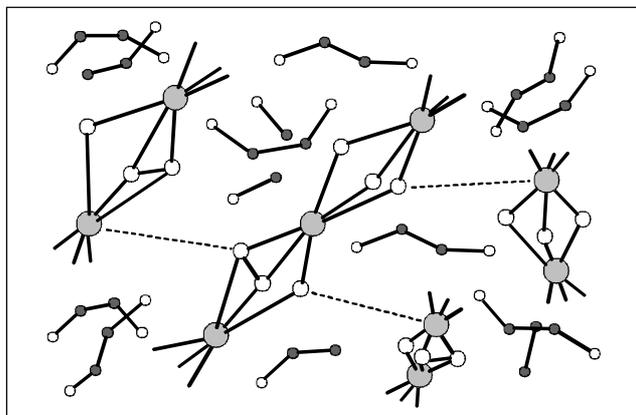
1) Verlust der
kationischen Ordnung

150 - 200°C
Luft



2) Bildung von MoS₃

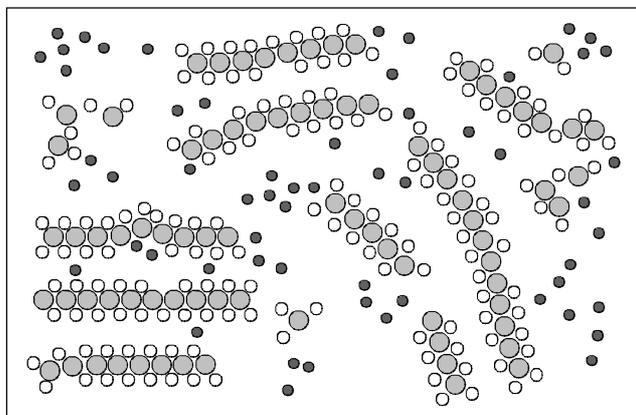
200 - 250°C
Luft



--- Brücken-
bindung

3) Bildung von MoS₂

> 400°C
N₂



● Mo
○ S
● C

Abb. 26: Schematische Darstellung der Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate am Beispiel des (EDA-H₂)MoS₄. Die H-Atome wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Thermolyseverhalten der Diamine

Der höhere Kohlenstoff-Gehalt des Zersetzungsproduktes des 12PDA-Salzes gegenüber denen des EDA- und 13PDA-Salzes lässt unterschiedliche Zersetzungsvorgänge der Diamine vermuten. Strukturell unterscheiden sich die angesprochenen Diamine sowohl in der Länge der Alkyl-Kette als auch in der Position der funktionellen Amino-Gruppe (s.a. Abschn. 5.2.1). Während die beiden 1, ω -Diamine (EDA und 13PDA) über Amino-Funktionen an primären C-Atomen verfügen, befindet sich beim 12PDA eine der Amino-Gruppen an einem sekundären, asymmetrischen C-Atom. Die racemische Mischung des eingesetzten 12PDA hingegen dürfte bei der Zersetzung des Diamins nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Zur Abschätzung der wahrscheinlich ablaufenden Thermolysereaktionen lassen sich die massenspektrometrischen Zerfallsmuster der Diamine heranziehen [254]. Demnach kommt es im Falle der 1, ω -Diamine bevorzugt zur Bildung von Methylenimin $\text{CH}_2=\text{NH}$ bzw. höheren Iminen der allgemeinen Struktur $\text{RCH}=\text{NH}$ (s. Abb. 27). EDA bildet hierbei als Hauptprodukt Methylenimin $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, während sich beim 13PDA aufgrund der längeren C-Kette neben Methylenimin auch die beiden höheren Homologen finden. Anders verläuft dagegen die Zersetzung beim 12PDA, das zunächst bevorzugt unter Abspaltung der Amino-Funktion am sekundären C-Atom ein Carbenium-Ion als Zwischenstufe ausbildet. In der Folge kommt es zum einen zu den bereits beschriebenen Fragmentierungen unter Bildung von Methylenimin $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ und Ethylenimin $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{NH}$, zum anderen wird auch die Bildung von Ethen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ begünstigt.

Die Zerfallsprodukte selbst zerfallen bei höheren Temperaturen und möglicherweise auch in Gegenwart oxidierender Substanzen wie dem MoS_3 stufenweise zu kleineren Kohlenwasserstoff-Fragmenten und möglicherweise zum Cyanid CN^- , die weiter bis hin zum Kohlenstoff abgebaut werden. Es kommt zu einer Immobilisierung der vorhandenen Kohlenstoff-Verbindungen, wohingegen der zurückbleibende Stickstoff-Anteil nahezu vollständig entweicht. Ein zweifelsfreier Nachweis der Zersetzungsprodukte konnte bisher nicht geführt werden, doch liefern die FTIR-Spektren deutliche Hinweise auf eine Existenz derartiger C-N-Verbindungen anhand der starken Bande bei etwa 2060 cm^{-1} .

Die in Abb. 27 dargestellten Reaktionen verlaufen jedoch wahrscheinlich nicht vollständig in der beschriebenen Weise und werden zudem beeinflusst durch die Wechselwirkung mit den Mo-S-Verbindungen (vgl. Reduktion des MoS_3), so dass es in allen Fällen zu mehr oder weniger großen Anteilen von Kohlenstoff in den Produkten kommt. Der höhere Kohlenstoff-Gehalt der $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ -Zersetzungsprodukte lässt sich jedoch bisher nicht erklären. Möglicherweise spielen hier unterschiedliche Reaktivitäten der organischen Zerfallsprodukte bei der zwischenzeitlichen Reduktion des MoS_3 eine maßgebliche Rolle.

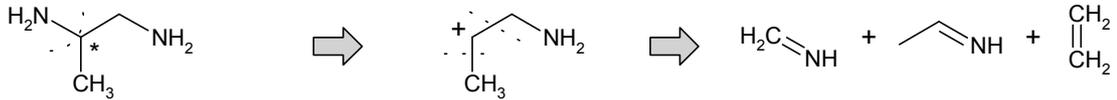
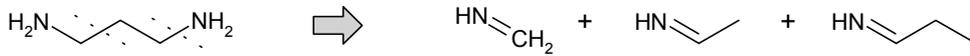
EDA**12PDA****13PDA**

Abb. 27: Wahrscheinliche thermische Zerfallsreaktionen des EDA, 12PDA und 13PDA.

Verbleib der Kohlenstoff-Reste

Bisher unbeantwortet blieb die Frage, in welcher Form der nach dem Ausheizen unter N_2 in den Thermolyseprodukten zurückbleibende Kohlenstoff vorliegt. Bereits ab etwa 400°C ist von einer nahezu vollständigen Zersetzung der organischen Bestandteile auszugehen, da entsprechende spektroskopische Hinweise auf C–H- oder C–N-Bindungen fehlen. Die entstehenden kohlenstoffhaltigen Phasen lassen sich auf der Basis der folgenden Reaktionen diskutieren:

- Bildung einer Mischphase aus MoS_2 und amorphem C,
- Einlagerung von C in die $2H$ - MoS_2 -Struktur (Intercalation),
- Bildung einer neuartigen MoS_xC_y -Phase.

Ein Nachweis des freien Kohlenstoffs oder anorganischer Kohlenstoff-Verbindungen gestaltet sich jedoch in der experimentellen Praxis schwierig. So gibt eine spektroskopische Untersuchung derartiger Phasen mittels DRIFT-Spektroskopie aufgrund der schwachen C–C-Banden in der Regel nur geringen Aufschluss.

Dagegen zeigen sich in den Röntgendiffraktogrammen in Verbindung mit dem Kohlenstoff zwei zusätzliche Beugungsreflexe bei sehr niedrigen Winkeln, die auf die Bildung einer neuen Phase oder zumindest auf eine stark aufgeweitete MoS_x -Struktur hindeuten (s.a.

Abschn. 1.1). Die Lagen dieser Reflexe stimmen mit denjenigen der zwischenzeitlich auftretenden Zwischenstufe überein, doch deutet die breite und flache Form lediglich auf verbleibende Nahordnungsbereiche hin. Aufgrund des frühen Auftretens dieser Peaks lässt sich auch eine Beteiligung des MoS_2 an dieser Phase weitgehend ausschließen. Denkbar ist, dass die zwischen den MoS_4^{2-} - bzw. den hieraus gebildeten MoS_3 -Einheiten eingelagerten organischen Reste eine Annäherung der Molybdänsulfide behindern. Vergleicht man beispielsweise die aus den Beugungswinkeln bestimmten Netzebenenabstände, so liegen diese mit etwa 1.0 nm durchaus im Bereich der nächsten Mo–Mo-Abstände in den Ausgangsverbindungen (vgl. Abschn. 4.2.4). Eine Verbindungsbildung ist als Ursache dieser zusätzlichen Peaks daher eher unwahrscheinlich, zudem deren Verschiebungen auf eine sehr flexible Struktur hindeuten.

Einen Hinweis auf die Beteiligung von Kohlenstoff erhält man auch beim nasschemischen Aufschluss der Zersetzungsprodukte für die ICP-OES. Der dabei zurückbleibende schwarze Bodensatz (s. Anhang A.3.2) trägt jedoch nur wenig zur Aufklärung der Kohlenstoff-Phasen bei, da es sich sowohl um elementaren Kohlenstoff als auch um eine kohlenstoffhaltige Verbindung handeln kann.

Der Verbleib von Kohlenstoff bei der thermischen Zersetzung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate wird auch von CHIANELLI et al. in einer Reihe von Patenten zur Herstellung von HDS-Katalysatoren beschrieben [86] (s.a. Abschn. 2.1.4). Die bei der Thermolyse des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ entstehende Phase wird als kohlenstoffhaltiges MoS_2 der Zusammensetzung $\text{MoS}_{2-z}\text{C}_z$ mit $0.01 \leq z \leq 0.5$ und $0.01 \leq z' \leq 3.0$ dargestellt, doch werden keine näheren Angaben zu den vorliegenden Phasen gemacht. Die starke Abnahme des S-Gehaltes deutet bei diesen Proben jedoch möglicherweise auf eine reaktive Wechselwirkung des MoS_x mit dem Kohlenstoff hin.

Bei einer derartigen Verbindungsbildung könnten sich beispielsweise Carbosulfide des Molybdäns bilden, wie sie in ähnlicher Form von den benachbarten Übergangsmetallen der Gruppen IVb und Vb bekannt sind [255, 256]. Diese Verbindungen der Zusammensetzung M_2SC ($\text{M}_4\text{S}_2\text{C}_2$) und $\text{M}_2\text{S}_2\text{C}$ ($\text{M} \equiv \text{IVb- bzw. Vb-Übergangsmetall}$) besitzen ebenso wie die zugrunde liegenden Sulfide eine Schichtenstruktur. Analoge Verbindungen des Mo sind bisher jedoch in der Literatur nicht beschrieben.

Wahrscheinlicher ist hingegen, dass es lediglich zu einer Absättigung reaktiver Bindungen des entstehenden amorphen MoS_3 und MoS_2 durch den vorhandenen Kohlenstoff kommt. Die entstehende Phase lässt sich als amorphes Carbosulfid der Zusammensetzung MoS_xC_y beschreiben. Daneben liegen aber vermutlich auch amorphe, freie Kohlenstoff-Anteile vor.

4.4 Reduktive thermische Behandlung der Precursoren

Die thermolytische Zersetzung der Verbindungen wurde neben den zuvor besprochenen inerten Bedingungen auch unter reduktiver Formiergas-Atmosphäre ($\text{N}_2 / 10 \text{ Vol.-% H}_2$) durchgeführt. Untersuchungen hierzu erfolgten an $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$

nach direkter Thermolyse während 5 h bei 800°C. Die erhaltenen Pulver zeigten in beiden Fällen ein blau-graues Aussehen mit metallisch-glänzenden Partikeln. Das typische fettartige Reibungsverhalten des MoS₂ konnte aber nicht beobachtet werden. Analysen der Zusammensetzung der Proben (Tab. 26) ergaben einen erheblichen Kohlenstoff-Gehalt, während Reste von Stickstoff nur in der (EDA-H₂)MoS₄-Probe gefunden wurden. Dagegen enthielt keine der beiden Proben Wasserstoff, der aus der Zersetzung der Verbindung selbst oder aus der Formiergas-Atmosphäre hätte stammen können.

Tab. 26: Zusammensetzung der Thermolyseprodukte der reduktiven Behandlung von (EDA-H₂)MoS₄ und (12PDA-H₂)MoS₄ unter Formiergas-Atmosphäre (10 % H₂) bei 800°C.

Precursor	CHN-Analyse [Gew.-%]			ICP-OES ^{a)} [Gew.-%]		Stoffmengenverhältnis bezogen auf Mo			
	C	H	N	Mo	S	C	H	N	S
(EDA-H ₂)MoS ₄	3.2 ± 0.3	-	0.21 ± 0.07	60.9	35.9	0.42	-	0.02	1.76
(12PDA-H ₂)MoS ₄	4.9 ± 0.3	-	-	66.2	29.2	0.59	-	-	1.32

^{a)} Mittlerer Fehler - Mo: ± 2 %, S: ± 3 % (s. Anhang A.3.2).

Für die reduzierten Proben ergeben sich Zusammensetzungen von MoS_{1.76}C_{0.42}N_{0.02} (EDA-Produkt) bzw. MoS_{1.32}C_{0.59} (12PDA-Produkt). In beiden Fällen liegt ein Schwefel-Defizit gegenüber MoS₂ vor, das vermutlich zum Teil durch den Kohlenstoff ausgeglichen wird. Bekräftigt wird dies durch die Tatsache, dass bei niedrigeren Schwefel-Gehalten ein höherer Anteil an Kohlenstoff gefunden wird. Der Unterschied im Kohlenstoff-Gehalt der beiden Proben entspricht in etwa dem der eingesetzten Precursoren, lässt sich somit auf die unterschiedliche C-Kettenlänge zurückführen.

Ein Vergleich der erhaltenen Zusammensetzungen mit denen der unter inerten Bedingungen zersetzten Proben (s. Abschn. 4.3.3) zeigt, dass die Anteile an C, H, N und auch an S in den reduktiv behandelten Proben niedriger liegen. Eine Reduktion findet somit nicht nur an den organischen Komponenten, sondern auch an der gebildeten Sulfid-Phase statt.

Die Röntgendiffraktogramme der beiden Zersetzungsprodukte (Abb. 28) unterscheiden sich deutlich von denen der unter N₂ zersetzten Proben (s. Abb. 25, S. 82). Es lassen sich Anzeichen für die Bildung einer α-Mo₂C-Phase¹³ [258-260] entnehmen, insbesondere im Falle der (12PDA-H₂)MoS₄-Probe, die aufgrund des höheren Kohlenstoff-Gehaltes vermutlich einen größeren Anteil dieser Phase enthält. Gleichzeitig ist bei dieser Probe eine Intensitätsabnahme der MoS₂-Beugungsreflexe zu erkennen, die im Einklang mit dem dort gefundenen geringeren Schwefel-Gehalt steht.

¹³ Basierend auf dem Mo-C-Phasendiagramm von VELIKANOVA et al. [257] wird diese Phase in jüngeren Arbeiten oft auch als β-Mo₂C bezeichnet.

Für die Zusammensetzung der Proben lässt sich somit folglich eine Mischung von $2H$ - MoS_2 und α - Mo_2C annehmen, die jedoch möglicherweise zusätzlich amorphen Kohlenstoff enthält. Eine formale Berechnung der Phasenanteile anhand der Elementanalyse ergibt $0.88 \text{ MoS}_2 + 0.06 \text{ Mo}_2\text{C} + 0.36 \text{ C}$ für die EDA-Probe und $0.66 \text{ MoS}_2 + 0.17 \text{ Mo}_2\text{C} + 0.42 \text{ C}$ für die 12PDA-Probe, was sowohl die höhere Intensität der MoS_2 -Reflexe als auch die niedrigere Intensität der Mo_2C -Reflexe erklärt. Denkbar ist in diesem Zusammenhang jedoch auch die Bildung einer bisher nicht beschriebenen Mo–S–C-Phase.

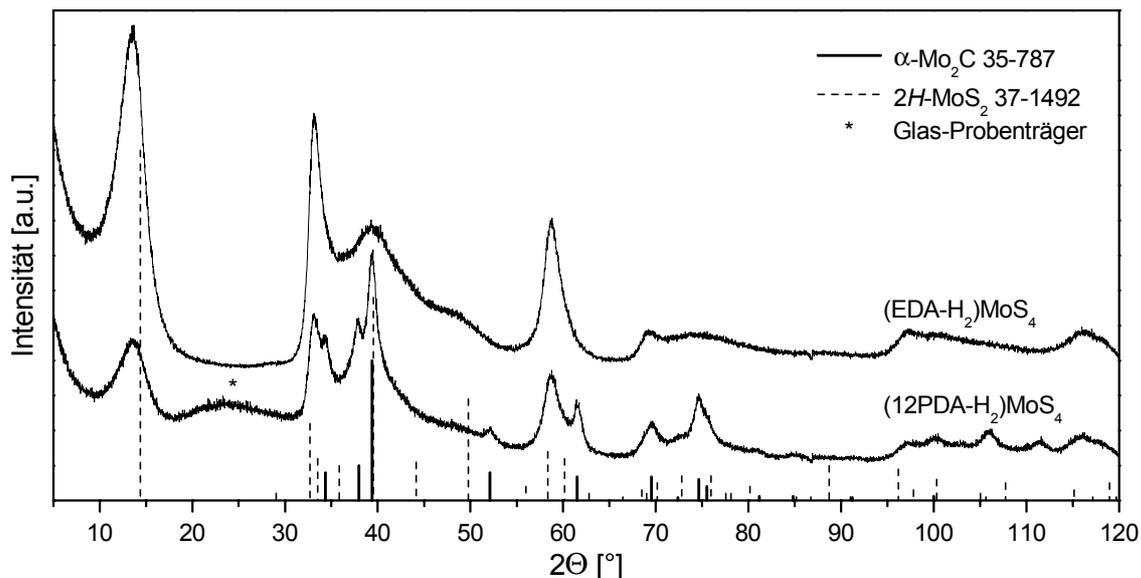


Abb. 28: Röntgendiffraktogramme der Thermolyseprodukte des $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ nach reduktiver Behandlung unter Formiergas-Atmosphäre (10 % H_2) bei 800°C .

4.5 Schlussfolgerungen - Herstellung und Eigenschaften der Precursoren

Synthese und Eigenschaften der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Die Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate $(\text{H}_3\text{N-C}_n\text{H}_{2n}\text{-NH}_3)\text{MoS}_4$ konnten bis zu einer Alkyl-Kettenlänge von $n = 8$ in einer einfach durchzuführenden Sulfidierungsreaktion in wässriger Lösung als intensiv rot- bis orangefarbene, kristalline Pulver synthetisiert werden. Eine Ausnahme bildet das Salz des racemischen 12PDA, das aufgrund seiner geringen Kristallisationstendenz über eine Kationenaustausch-Reaktion ausgehend von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ hergestellt werden musste. Die spektroskopische Charakterisierung der Reaktionsprodukte ergab keine Hinweise auf eine Verunreinigung durch Oxothiomolybdate oder freies Diamin.

Die Verbindungen besitzen eine ionische Kristallstruktur aus Alkyldiammonium- und MoS_4^{2-} -Ionen, die zusätzlich über Wasserstoffbindungen stabilisiert sind. Während die EDA- und 13PDA-Verbindung einfache Kristallstrukturen mit einer regelmäßigen Anordnung der kationischen Alkyl-Ketten einnehmen ($P 2_1 2_1 2_1$ bzw. $P 2_1/c$), liegen im Kristallverband des 12PDA-Salzes jeweils zwei unterschiedliche Diammonium- und MoS_4^{2-} -Ionen vor ($C 2/c$). Die beiden enantiomeren Kationen des 12PDA bilden hierin eine Mischkristallstruktur mit statistischer Verteilung.

Thermolyse der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Bei der thermischen Zersetzung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate wird mit zunehmender Kettenlänge eine Verschiebung des Zersetzungsbeginns zu niedrigeren Temperaturen von etwa 160°C für $n = 2$ bis zu etwa 140°C für $n = 6$ beobachtet. Das 12PDA-Salz zersetzt sich bereits ab etwa 120°C , was vermutlich in der geringeren Ordnung im Kristallverband infolge der zusätzlichen Methyl-Gruppe und der racemischen Mischung begründet ist.

In der Anfangsphase der Zersetzung kommt es an Luft zunächst unter Abbau der Ammonium-Funktionen zu einem Verlust der kationischen Ordnung und einem partiellen Entweichen des Diamins, wobei die zugehörigen Röntgendiffraktogramme eine kristalline Zwischenstufe der zurückbleibenden, möglicherweise protonierten MoS_4^{2-} -Einheiten zeigen. Die nachfolgende Zersetzung der entstehenden Diamine verläuft bei den homologen $1,\omega$ -Diaminen EDA und 13PDA vornehmlich über Imine ($\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$, $\text{RCH}=\text{NH}$), während das 12PDA zunächst bevorzugt ein Carbenium-Ion am asymmetrischen C-Atom bildet, das wiederum in die entsprechenden Imine oder aber unter Eliminierung zum Ethen zerfallen kann. Im weiteren Verlauf der Thermolyse kommt es vermutlich zur Bildung von Cyaniden, die letztendlich zum Kohlenstoff abgebaut werden. Ein spektroskopischer Nachweis der Zwischenprodukte konnte bisher nicht zweifelsfrei geführt werden. Zwischen 380 und 440°C werden die Molybdänsulfide und organischen Reste an Luft unter Bildung von unterstöchiometrischem MoO_3 (Molybdän-Bronze) oxidiert.

Unter inerten Thermolysebedingungen hingegen findet ab etwa 250°C eine Reduktion des MoS_3 zum MoS_2 unter maßgeblicher Beteiligung der organischen Bestandteile statt, die dabei offensichtlich selbst zu wenig flüchtigen Kohlenstoff-Verbindungen oxidiert werden. Hierin begründet sich auch vermutlich der mit 15 Atom-% $[(\text{EDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4]$, $[(13\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4]$ bzw. 26 Atom-% $[(12\text{PDA}-\text{H}_2)\text{MoS}_4]$ sehr hohe Kohlenstoff-Gehalt der Zersetzungsprodukte. Bezüglich der Form des Kohlenstoffs ist eine Mischphase aus MoS_2 , amorphem Kohlenstoff, sowie einem amorphem Carbosulfid der Zusammensetzung MoS_xC_y wahrscheinlich, doch konnten die Phasen bisher nicht identifiziert werden. Die Kohlenstoff-Verunreinigungen beschränken maßgeblich die Kristallisation des gebildeten MoS_2 , dessen mittlere Kristallgröße mit etwa 6 nm bei einer Stapelhöhe von etwa 2-3 Lagen (< 2 nm) nach Ausheizen bei 800°C deutlich hinter der entsprechenden $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Zersetzungsprodukte mit etwa 11 nm Länge und 5 nm Stapelhöhe zurückbleibt. Unter reduzierender Formiergas-

Atmosphäre hingegen führt die thermische Behandlung der Verbindungen bei 800°C zur partiellen Bildung von α -Mo₂C aus den Kohlenstoff-Anteilen der Zersetzungsprodukte.

Thermolyse des (NH₄)₂MoS₄

Die in der Literatur eingehend beschriebenen Thermolysereaktionen des (NH₄)₂MoS₄ konnten weitgehend bestätigt werden. Darüber hinaus wurde bei der Zersetzung an Luft ab etwa 240°C eine Zwischenstufe der Zusammensetzung {H₂MoS₄} beobachtet, die weiter zu MoS₃ und MoS_{2,7} zerfällt. Ab etwa 380°C wird das Sulfid dann stufenweise zum MoO₃ oxidiert.

Die Kristallinität nach Ausheizen unter inerten Bedingungen ist mit einer Stapelhöhe von etwa 4 nm bei 400°C und etwa 11 nm bei 800°C sowie einer basalen Ausdehnung von etwa 5 nm gering ausgeprägt, liegt jedoch deutlich über derjenigen vergleichbarer Zersetzungsprodukte der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate.

In reduktiver Formiergas-Atmosphäre zeigte sich in Übereinstimmung mit BRITO et al. [79] eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur des MoS₃ auf etwa 250°C. Eine Reduktion des gebildeten MoS₂ wird dagegen bis 800°C nicht beobachtet.

Thermolyse anderer organischer Tetrathiomolybdate

Unter den weiterhin untersuchten organischen Tetrathiomolybdaten zeigt das (tBuNH₃)₂MoS₄ an Luft den geringsten Grad an Verunreinigung bei der thermischen Zersetzung, nachdem es ab etwa 250°C zu einer Oxidation und einem nahezu vollständigen Entweichen der organischen *tert*-Butyl-Gruppen kommt. Unvollständig verläuft die Thermolyse hingegen im Falle der Tetraalkylammonium-Ionen (R₄N⁺, R ≡ Me, Et, Bu) und des in der Synthese vielfach verwendeten Ph₄P⁺-Ions. Deren Eignung als Gegen-Ion bei der thermischen Zersetzung muss aufgrund der starken Verunreinigung durch organische Zersetzungsprodukte und aufgrund des hohen Massenanteils des Ions an der Gesamtmasse des Precursors in Frage gestellt werden.

Das Ni-haltige Ni(EDA)₃MoS₄ ergibt bei der Thermolyse an Luft ab etwa 480°C NiMoO₄, unter inerten Bedingungen ab etwa 350°C eine Mischung aus MoS₃ und NiS, weshalb sich die Verbindung durchaus als lösliche Nickelsulfid-Vorstufe zur Erhöhung der Kristallinität des gebildeten MoS₂ (s. Abschn. 2.3.5) eignet.

5 Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate

Zur nasschemischen Beschichtung werden die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate in Form ihrer Diamin-Lösungen eingesetzt. Im Zusammenhang mit der späteren Schichtbildung sind vor allem Untersuchungen zur inneren Struktur dieser Lösungen, d.h. den vorliegenden Spezies sowie deren Wechselwirkung, von Interesse, da diese einen maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung der abgeschiedenen Precursor-Filme besitzt und somit auch die Schichteigenschaften beeinflusst. Im Folgenden werden zur Klärung dieser Fragen rheologische, spektroskopische sowie thermische Eigenschaften der Lösungen diskutiert. Untersucht werden die Lösungssysteme der kurzkettigen, aliphatischen Diamine 1,2-Diaminoethan (EDA), 1,2-Diaminopropan (12PDA) und 1,3-Diaminopropan (13PDA), die ihre grundsätzliche Eignung zur Beschichtung bereits in Kapitel 3 gezeigt haben.

5.1 Herstellung der Lösungen

Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate sind neben der direkten Auflösung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate auch durch Auflösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ im entsprechenden Diamin zugänglich. Bei letzterer Umsetzung findet ein Austausch des Ammonium-Ions gegen das Alkyldiammonium-Ion statt, wobei der entstehende Ammoniak zum Teil unter Aufbrausen entweicht, zum Teil aber auch in gelöster Form in der Lösung verbleibt. Die Reaktion beruht auf einer Säure-Base-Reaktion zwischen dem NH_4^+ -Ion und dem Diamin, bei der das NH_4^+ -Ion als Salz der schwächeren Base (s. Tab. 27) ein Proton an das Diamin unter Bildung des gasförmigen NH_3 abgibt. Als Maß für die Basizität der reinen Diamine können die in Tab. 27 aufgeführten pK_b -Werte wässriger Lösungen herangezogen werden.

Der Anteil an gelöstem Ammoniak variiert bei dieser Herstellungsmethode und hängt beispielsweise von der Zugabegeschwindigkeit des Diamins zum $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ab. Durch kontinuierliches Entweichen des NH_3 ändern sich die Lösungseigenschaften fortwährend. Bei

Tab. 27: pK_b -Werte des NH_3 und der verwendeten Diamine in wässriger Lösung [238].

Base	pK_{b1}	pK_{b2}	Temperatur [°C]
NH_3	4.75	-	25
EDA	3.29	6.44	0
12PDA	4.18	7.39	25
13PDA	3.06	4.97	10

der Beschichtung mit derartigen Lösungen ergeben sich zudem Schwierigkeiten durch eine erhöhte Kristallisationstendenz vermutlich gemischter Ammonium- / Alkyldiammonium-Salze (s.a. Abschn. 6.1), weshalb der gelöste Ammoniak unter Vakuum bei Raumtemperatur aus der Lösung abgezogen wurde. Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung des Ammoniaks besteht im Erhitzen der Lösungen, doch besteht hierbei die Gefahr einer beginnenden Zersetzung der Tetrathiomolybdate.

Wie bereits zu Beginn angesprochen, können die Alkyldiammonium-Salze neben dieser reaktiven In-situ-Bildung auch unmittelbar zur Herstellung der Lösungen eingesetzt werden, wobei die Entfernung des NH_3 aus der Lösung entfällt. Die Salze lösen sich bereitwillig und ohne große Wärmeentwicklung. Für die Herstellung der im Folgenden untersuchten Lösungen wurde dennoch auf die Auflösung von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ zurückgegriffen, da die Methode im Hinblick auf die experimentelle Durchführung einen geringeren Aufwand für die Synthese des Precursors bedeutet.

5.2 Eigenschaften der Lösungen

5.2.1 Vorbetrachtung

Vor der Beschreibung der Lösungseigenschaften bietet sich zunächst eine Betrachtung der verwendeten Diamine an. Neben den geradkettigen 1, ω -Diaminen 1,2-Diaminoethan (EDA) und 1,3-Diaminopropan (13PDA) wurde auch 1,2-Diaminopropan (12PDA) zur Herstellung der Lösungen eingesetzt. Aus den in Abb. 29 dargestellten Strukturformeln wird deutlich, dass 12PDA strukturell eine Mittelstellung zwischen den beiden anderen Diaminen einnimmt. So kann es als Methyl-Derivat des EDA angesehen werden, da es wie dieses benachbarte (vicinale) Amin-Gruppen besitzt, oder aber bei gleicher Kettenlänge dem 13PDA ähnlich sein.

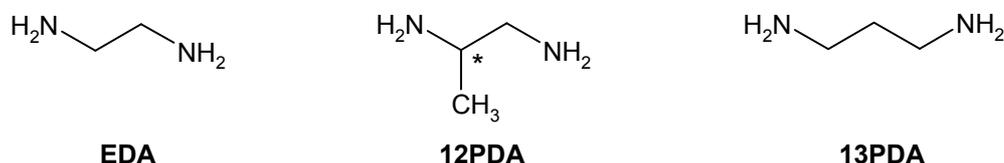


Abb. 29: Strukturformeln des EDA, 12PDA und 13PDA.

Aufgrund der sperrigen Methyl-Gruppe besitzt 12PDA jedoch eine gedrungene und asymmetrische Struktur, die dem kettenförmigen, symmetrischen Aufbau der 1, ω -Diamine gegenübersteht. Darüber hinaus verfügt das 12PDA jedoch über ein asymmetrisches Kohlenstoff-Atom und wurde hier als Racemat eingesetzt.

Die beschriebenen Struktureigenschaften spiegeln sich in den physikalischen Eigenschaften der Diamine wider (Tab. 28). EDA und 12PDA besitzen sehr ähnliche Siedepunkte und Viskositäten, die auf vergleichbare Wechselwirkungen und Molekülgrößen hindeuten. Die Werte des 13PDA liegen in beiden Fällen deutlich höher, was auf die größeren Moleküle zurückgeführt werden kann. Bei den stoffmengenbezogenen Eigenschaften dagegen zeigen 12PDA und 13PDA aufgrund der gleichen Molmasse Ähnlichkeiten. Die etwas niedrigere Dichte und der deutlich niedrigere Schmelzpunkt des 12PDA gegenüber den beiden 1, ω -Diaminen wiederum lässt sich als Folge der racemischen Mischung sehen.

Tab. 28: Chemische und physikalische Eigenschaften des EDA, 12PDA und 13PDA.

	1,2-Diaminoethan EDA <i>Ethylendiamin</i> <i>en</i> [107-15-3]	1,2-Diaminopropan 12PDA <i>Propylendiamin</i> <i>pn</i> [78-90-0]	1,3-Diaminopropan 13PDA <i>Trimethylendiamin</i> <i>tn</i> [109-76-2]
Summenformel	C ₂ H ₈ N ₂	C ₃ H ₁₀ N ₂	C ₃ H ₁₀ N ₂
Molmasse [g/mol]	60.10	74.13	74.13
Schmelzpunkt [°C] ^{a)}	10.9	-37.2	-11.8 ^{b)}
Siedepunkt [°C] ^{a)}	117.0	120.5	139.7
Dichte [g/cm ³] ^{a)}	0.897 (20°C)	0.858 (25°C)	0.884 (25°C)
Molvolumen [ml/mol] ^{c)}	67.0	86.4	83.9
Dyn. Viskosität [mPa·s], 20°C ^{d)}	1.6	1.6	2.0
^{e)}	1.56	1.69	1.89
Dielektrizitätskonstante [1/ ϵ_0]	13.8 (20°C) ^{b)}	-	-

Quelle: ^{a)} [261]; ^{b)} [238]; ^{c)} berechnet; ^{d)} [262]; ^{e)} diese Arbeit, relativer Fehler 0.01 mPa·s.

Ein Vergleich der Lösungseigenschaften wird erschwert durch die unterschiedlichen Molvolumina der Diamine. Lösungen gleicher Konzentration besitzen zwar die gleiche Volumenkonzentration an Gelöstem, doch ist die Anzahl der Moleküle an Gelöstem pro Lösemittelmolekül sehr unterschiedlich in den jeweiligen Diamin-Lösungen. Bei niedrigen Konzentrationen und entsprechend hoher Verdünnung machen sich diese Unterschiede kaum bemerkbar, dagegen treten bei höheren Konzentrationen an Gelöstem, wie sie zur Beschichtung notwendig sind, zum Teil starke Abweichungen innerhalb der Eigenschaften der Diamin-Lösungen auf. So kann zur Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösemittel eine Betrachtung der molaren Verhältnisse von Vorteil sein.

Anschaulich kann das Stoffmengenverhältnis von Lösemittel zu Gelöstem als die Anzahl an Solvensmolekülen betrachtet werden, die pro Molekül an gelöstem Stoff zur Solvation zur Verfügung stehen. In der graphischen Auswertung bietet sich stattdessen der zugehörige

Kehrwert an, der die Anzahl an Tetrathiomolybdat-Ionen pro Diamin-Molekül (DA) angibt, da dieser in etwa der Stoffmengenkonzentration an Gelöstem proportional ist (s.u.).

Die Berechnung der Stoffmenge an Lösemittel in der Lösung wurde über deren Dichte (in g/l) durchgeführt, indem zunächst nach Abzug der Masse des gelösten Tetrathiomolybdat (als MoS_4^{2-}) die Masse und Stoffmenge des Lösemittels ermittelt wurde (Gl. (12)).

$$\frac{n(\text{MoS}_4^{2-})}{n(\text{DA})} = \frac{c(\text{MoS}_4^{2-})}{\frac{\rho(\text{Lösung}) - \{c(\text{MoS}_4^{2-}) \cdot M(\text{MoS}_4^{2-})\}}{M(\text{DA})}} \quad (12)$$

Dabei wurde nicht zwischen dem Lösemittel selbst und seiner protonierten Form (dem Gegenion des Tetrathiomolybdat) unterschieden, da das Proton in Lösung vermutlich nicht als diskretes Ammonium-Ion vorliegt und zudem einem stetigen Austausch unterliegt [263] (s.a. Abschn. 5.3.2).

Abb. 30 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin für die verwendeten Diamine EDA, 12PDA und 13PDA in Abhängigkeit von der molaren Konzentration. Für 12PDA und 13PDA zeigt sich ein nahezu identischer Verlauf, der die sehr ähnlichen Molvolumina der beiden Diamine widerspiegelt. In gleichem Maße werden für EDA bei gleicher molarer Konzentration niedrigere Werte des Molverhältnisses beobachtet. Während bei niedrigen Konzentrationen ein nahezu proportionales Verhalten zwischen der molaren Konzentration und dem Molverhältnis im betrachteten Konzentrationsbereich gefunden wird, lässt sich bei höheren Konzentrationen die durch den funktionalen Zusammenhang

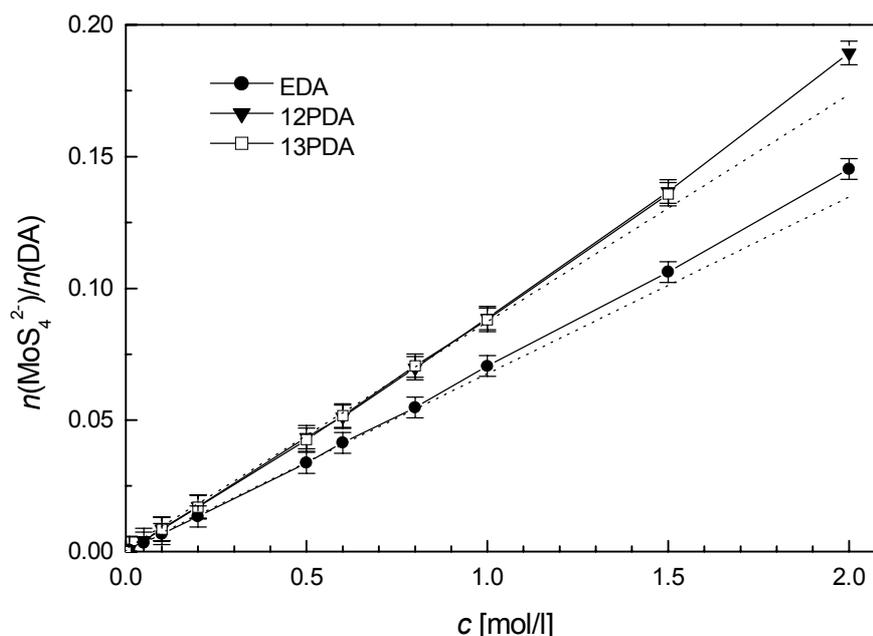


Abb. 30: Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin (DA) in Abhängigkeit von der molaren Konzentration c an MoS_4^{2-} für Lösungen in EDA, 12PDA und 13PDA (s. Gl. (12)). Die punktierte Linie gibt die lineare Extrapolation zu niedrigen Konzentrationen wieder.

(Gl. (12)) bedingte Abweichung zu höheren Molverhältnissen beobachten. Die Stärke der Abweichung wird zum einen durch die unterschiedliche Raumbeanspruchung der Lösemittelmoleküle und der Moleküle des eingebrachten Stoffes beeinflusst, zum anderen spielen sicherlich auch Wechselwirkungen zwischen diesen Komponenten eine Rolle, da hierdurch die effektive Größe der beteiligten Moleküle und Ionen und somit beispielsweise die Dichte der Lösung verändert wird.

Für eine 2.0-molare $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösung beispielsweise berechnet sich das Molverhältnis von Thiomolybdat zu Diamin zu 0.145 für EDA und 0.189 für 12PDA, so dass etwa 6.9 bzw. 5.3 Lösemittelmoleküle für eine Solvatation des MoS_4^{2-} zur Verfügung stehen¹⁴. Bei diesen Solvationsverhältnissen kann kaum noch von „echten“ Lösungen gesprochen werden.

5.2.2 Beschreibung der Lösungen

Die Diamin-Lösungen der Tetrathiomolybdate besitzen eine intensiv rote Farbe selbst in Konzentrationen von 0.01 mol/l, die durch einen *Charge-Transfer* ($\text{S} \rightarrow \text{Mo}$) hervorgerufen wird [68]. Unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit zeichnen sich die Lösungen durch eine hohe zeitliche Stabilität (> 12 Monate) aus. Bei wiederholtem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit jedoch bilden sich in verdünnten Lösungen flockige, weiße Niederschläge, in Lösungen höherer Konzentration ausgeprägte, farblose Kristallnadeln, die vermutlich auf hydratisiertes Diamin zurückzuführen sind.

5.2.3 Pyknometrische Dichte

Die pyknometrischen Dichten der Lösungen sind in Abb. 31 gegen die molare Konzentration und das Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin aufgetragen. Für die Abhängigkeit der Dichte von der molaren Konzentration (Abb. 31a) ergibt sich ein nahezu linearer Anstieg, der bei höheren Konzentrationen leicht abnimmt. Die Dichteunterschiede zwischen den verschiedenen Lösungsreihen entsprechen in etwa den Unterschieden in den gemessenen Dichten der reinen Diamine. Demnach zeigt sich in der EDA-Reihe die höchste Dichte, innerhalb der Propandiamine wiederum zeigen die 13PDA-Lösungen eine höhere Dichte als die 12PDA-Lösungen. In der Auftragung gegen das Molverhältnis (Abb. 31b) zeigen lediglich die EDA-Lösungen einen nahezu linearen Verlauf der Dichte, wohingegen in den beiden anderen Lösungen eine deutliche Abnahme des Dichteanstiegs festzustellen ist.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte in den sterisch anspruchsvolleren Strukturen der beiden Propandiamine gegenüber dem kompakteren EDA liegen, die aufgrund von Solvatationseffekten in Gegenwart des MoS_4^{2-} eine offeneren Nahordnung mit einer geringeren Beweglichkeit einnehmen. Bekräftigt wird diese Vermutung durch die Unterschiede in den Dichten der reinen Diamine, die die dichteste Struktur im EDA (0.897 g/cm^3),

¹⁴ Zum Vergleich: Für eine 2-molare HCl-Lösung in Wasser beträgt das Molverhältnis von H_2O zu Cl^- etwa 26.

die offenste dagegen im 12PDA (0.858 g/cm^3) aufzeigen. 12PDA zeigt bei gleicher Zusammensetzung eine wesentlich niedrigere Dichte als 13PDA, was auf die raumgreifende Methyl-Gruppe und die racemische Mischung zurückgeführt werden kann. Im Vergleich zum EDA besitzt 13PDA jedoch aufgrund der längeren C-Kette eine niedrigere Dichte, was vor allem durch den höheren Anteil leichter Atome und die eingeschränkte Beweglichkeit des längeren Moleküls bedingt ist.

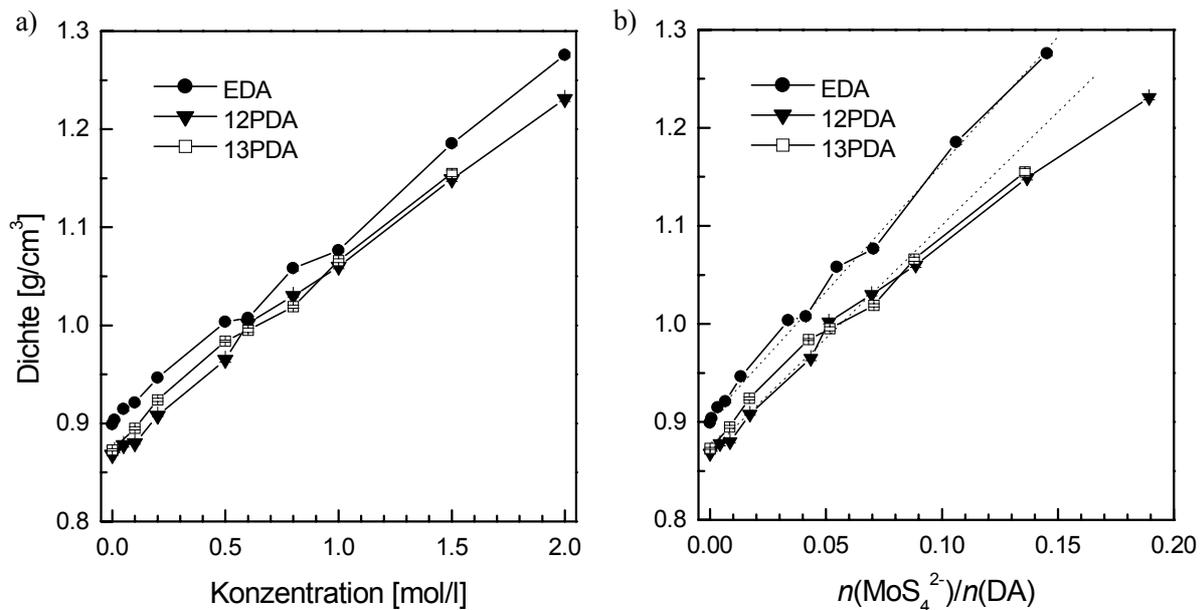


Abb. 31: Dichte ρ von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösungen in EDA, 12PDA und 13PDA in Abhängigkeit von a) der molaren Konzentration und b) dem Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin (DA). Die punktierten Linien dienen zur Veranschaulichung.

5.2.4 Dynamische Viskosität

Als weitere makroskopische Eigenschaft wurde die dynamische Viskosität der EDA-, 12PDA und 13PDA-Lösungen im Konzentrationsbereich bis 2.0 mol/l untersucht. In Abb. 32a ist ein starker Anstieg der dynamischen Viskosität mit der molaren Konzentration an gelöstem Alkyldiammonium-tetrathiomolybdat erkennbar, wobei die Stärke des Anstiegs in der Reihe EDA \rightarrow 13PDA \rightarrow 12PDA zunimmt. Selbst in hohen Konzentrationen zeigen die Lösungen ein Newtonsches Verhalten.

Da die Viskosität der Lösungen sehr stark von den intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt wird, lässt sich eine Diskussion vorteilhaft anhand der Stoffmengenverhältnisse in der Lösung führen. Trägt man die dynamische Viskosität dementsprechend gegen das Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin auf (Abb. 32b), so zeigen alle Lösungen in der logarithmischen Darstellung eine lineare Zunahme der Viskosität, die lediglich bei Molverhältnissen ab etwa 0.15 zu höheren Werten abweicht. Für EDA und 13PDA werden sehr ähnliche Visko-

sitäten gefunden, während die entsprechenden Viskositäten der 12PDA-Lösungen deutlich darüber liegen.

Ähnlich wie im Falle der Dichte lässt sich das unterschiedliche Verhalten der Lösungen anhand von Strukturunterschieden in den Diamin-Lösungen erklären. Die Viskosität der Diamine wird maßgeblich von deren Molekülgestalt und den intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt, doch treten in den Lösungen zusätzlich Solvatationseffekte und interionische Wechselwirkungen auf. Vergleicht man die Molekülgrößen der Diamine, so sollte 12PDA eine Viskosität zwischen der des EDA und der des 13PDA besitzen, vorausgesetzt die intermolekularen Wechselwirkungen der Amin-Gruppen (Wasserstoffbindungen) sind in etwa vergleichbar. Dieses Verhalten wird auch tatsächlich bei den reinen Diaminen beobachtet, bei denen 12PDA eine nur geringfügig höhere Viskosität als EDA, aber eine deutlich niedrigere Viskosität als 13PDA besitzt (s. Tab. 28). Dagegen spiegeln die Lösungen ein anderes Verhalten wider, indem die 12PDA-Lösungen wesentlich höhere Viskositäten als vergleichbare Lösungen des EDA und 13PDA zeigen. Es ist deshalb zu vermuten, dass im Falle der 12PDA-Lösungen weitreichendere intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen, die die Beweglichkeit der Lösungskomponenten herabsetzen. Entsprechend sind für die Lösungen in EDA und 13PDA sehr ähnliche Wechselwirkungen anzunehmen.

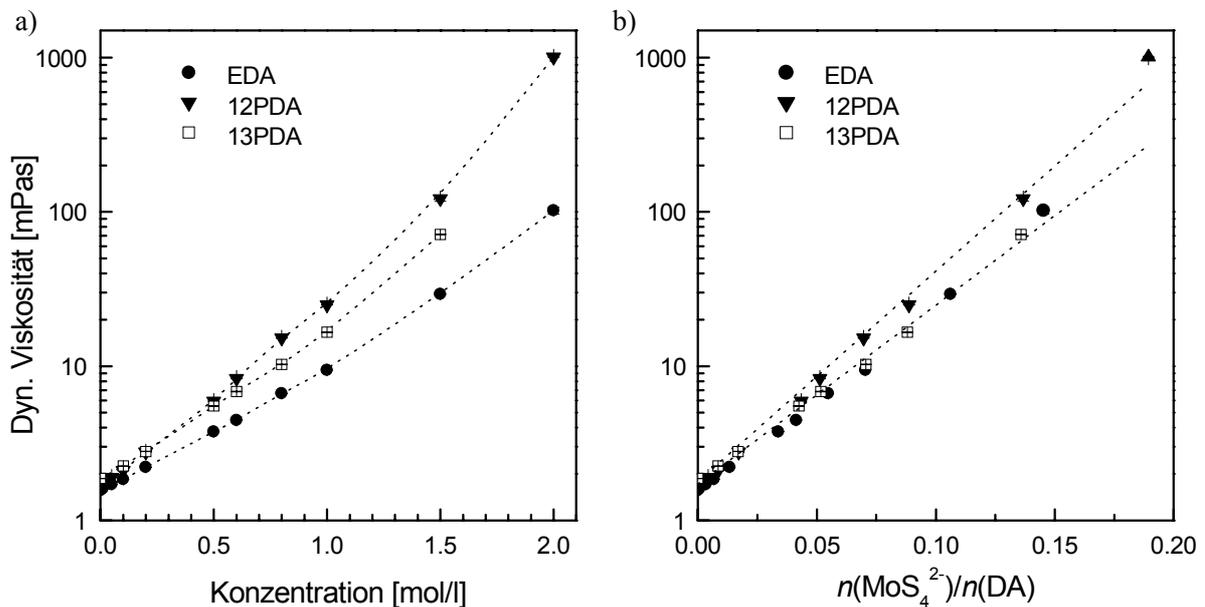


Abb. 32: Dynamische Viskosität η von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösungen in EDA, 12PDA und 13PDA in Abhängigkeit von a) der molaren Konzentration und b) vom Molverhältnis MoS_4^{2-} zu Diamin. Die punktierten Linien dienen zur Veranschaulichung.

5.2.5 Elektrische Leitfähigkeit

Auch aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen lassen sich Aussagen über die in der Lösung vorhandenen Spezies und deren Wechselwirkung treffen. Als zentrale Frage stellt sich hierbei, ob das Alkyldiammonium-tetrathiomolybdat in Lösung als assoziiertes Ionenpaar oder aber in Form vollständig dissoziierter Ionen vorliegt.

In Abb. 33 sind die elektrischen Leitfähigkeiten von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösungen in EDA, 12PDA und 13PDA dargestellt. Die Messwerte wurden auch hier gegen das Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin aufgetragen, da aufgrund der hohen Lösungskonzentrationen die interionische Wechselwirkung überwiegen sollte. Die drei Lösungsreihen zeigen ein vergleichbares Verhalten mit einem Maximum in der Leitfähigkeit bei einem Molverhältnis von etwa 0.8-1.0. Mit zunehmendem MoS_4^{2-} -Gehalt steigt die Viskosität und die elektrische Beweglichkeit der Ionen nimmt ab, was unter anderem für die Abnahme der Leitfähigkeit bei hohen Konzentrationen verantwortlich ist [264]. Möglicherweise kommt es auch aufgrund der geringer werdenden Anzahl der pro MoS_4^{2-} verfügbaren Solvensmoleküle zur vermehrten Bildung assoziierter Ionenpaare, die einen geringeren Beitrag zur Leitfähigkeit als die entsprechend solvatisierten Ionen leisten.

Die Leitfähigkeitswerte unterscheiden sich innerhalb der Lösungsreihen stärker als dies aufgrund der Viskositäten zu erwarten wäre. Die EDA-Lösungen zeigen die höchste elektrische Leitfähigkeit, wohingegen die 12PDA-Lösungen einen sehr flachen Verlauf mit den niedrigsten Leitfähigkeiten der untersuchten Diamine aufweisen. Hierbei spielen sicherlich auch die dielektrischen Eigenschaften der Diamine eine wichtige Rolle, doch konnte ein

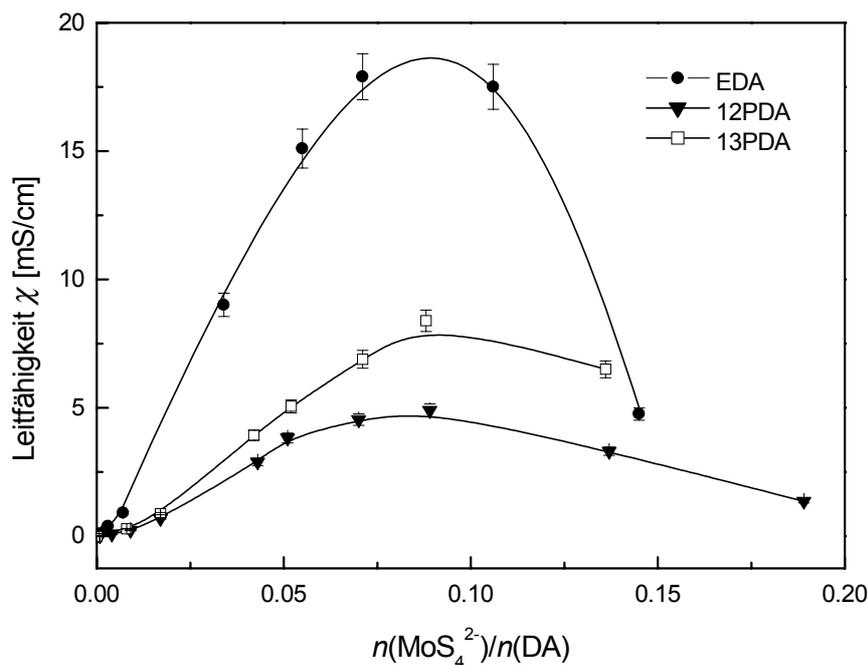


Abb. 33: Elektrische Leitfähigkeit χ (25°C) von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösungen in EDA, 12PDA und 13PDA in Abhängigkeit vom Molverhältnis MoS_4^{2-} zu Diamin.

derartiger Zusammenhang nicht überprüft werden, da entsprechende Daten der Propandiamine in der Literatur fehlen (s. Tab. 28). Inwieweit die beobachteten Leitfähigkeitsunterschiede auf die Bildung vernetzter Strukturen oder einen unterschiedlichen Anteil an Kontaktionenpaaren zurückzuführen sind, lässt sich anhand der einfachen Leitfähigkeitsmessung nicht erkennen. Die Beobachtung einer Leitfähigkeit an sich weist jedoch darauf hin, dass in den Lösungen zumindest teilweise dissoziierte Ionen vorliegen.

5.3 Spektroskopische Charakterisierung der Lösungen

5.3.1 UV-VIS-Spektroskopie

Die ausgesprochene Farbigkeit der Lösungen legt eine spektroskopische Untersuchung im sichtbaren Spektralbereich nahe. In Abb. 34 sind hierzu die UV-VIS-Spektren des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in EDA, 12PDA, 13PDA sowie in ammoniakalischer Lösung dargestellt. Aufgrund der hohen Eigenabsorption der Diamine im unteren Wellenlängenbereich („cut-off“) sind die Absorptionsspektren für diese Lösemittel nur oberhalb etwa 260 nm (EDA, 13PDA) bzw. oberhalb 340 nm (12PDA) zugänglich. Eine Auflistung der gemessenen Absorptionsmaxima und der zugehörigen Extinktionskoeffizienten findet sich in Tab. 29.

Die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der ammoniakalischen Lösung stimmen weitgehend mit den in der Literatur angegebenen Werten für wässrige Lösungen überein (Tab. 30), lediglich die Absorptionsbande bei 207 nm konnte aufgrund der Eigen-

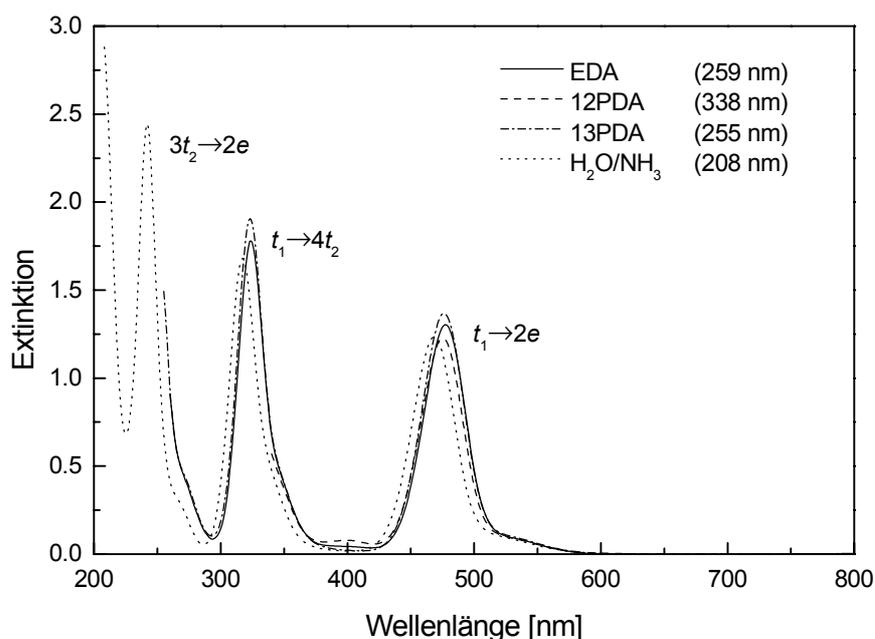


Abb. 34: Elektronenspektren des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (1×10^{-4} mol/l) in EDA, 12PDA, 13PDA und wässriger NH_3 -Lösung (1 %). In Klammern: „cut-off points“ der Lösemittel. Zuordnung der Übergänge nach DIEMANN et al. [49].

absorption der ammoniakalischen Lösung nicht bestimmt werden. Für die Lösungen in den untersuchten Diaminen werden geringe Verschiebungen des für den Farbeindruck verantwortlichen $(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$ -Übergangs um 7-10 nm zu höheren Wellenlängen beobachtet. Für EDA ist diese Verschiebung mit 10 nm am größten, wobei der Extinktionskoeffizient leicht abnimmt. Eine ähnliche Verschiebung tritt bei der $(\pi)t_1 \rightarrow (d)4t_2$ -Absorptionsbande bei 320 nm auf. Die schwache Absorption im Bereich um 400 nm konnte weder dem Tetrathiomolybdat noch einem der Oxothiomolybdate zugeordnet werden (s. Tab. 30).

Tab. 29: Elektronische Übergänge des MoS_4^{2-} (1×10^{-4} mol/l) in EDA, 12PDA, 13PDA und wässriger NH_3 -Lösung (1 %). Zuordnung der Übergänge nach MÜLLER et al. [49, 265].

Lösemittel	λ [nm]	$\tilde{\nu}$ [10^3 cm^{-1}]	ϵ [10^3]	Übergang
EDA	478	20.9	13	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$
	324	30.9	18	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)4t_2$
12PDA	475	21.1	12	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$
13PDA	476	21.0	14	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$
	323	31.0	19	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)4t_2$
wässrige NH_3 -Lösung (1 %)	468	21.4	12	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$
	317	31.5	17	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)4t_2$
	241	41.5	24	$(\pi)3t_2 \rightarrow (d)2e$

Tab. 30: Elektronische Übergänge des Tetrathiomolybdat und der Oxothiomolybdate in wässriger Lösung nach MÜLLER et al. [265] (Literaturwerte).

Ion	λ [nm]	$\tilde{\nu}$ [10^3 cm^{-1}]	ϵ [10^3]	Übergang
MoS_4^{2-}	467	21.4	13	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$
	317	31.5	17	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)4t_2$
	242	41.3	24	$(\pi)3t_2 \rightarrow (d)2e$
	207	48.3	40	-
MoOS_3^{2-}	465	21.5	2.3	$(\pi)a_2 \rightarrow (d)e$
	392	25.5	8.7	$(\pi)e \rightarrow (d)e$
	313	32.0	6.6	-
	227	44.1	14	-
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	394	25.4	3.0	-
	318	31.4	6.0	-
	288	34.7	3.0	-
$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	394	25.4	-	$(\pi)e \rightarrow (d)e$
	288	34.7	-	-
	224	44.7	-	-
	192	52.0	-	-
MoO_4^{2-}	231	43.2	2.8	$(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$
	208	48.0	8.4	$(\pi)3t_2 \rightarrow (d)2e$

5.3.2 Raman-Lösungsspektroskopie

Eine eingehende Untersuchung der Lösungsstruktur ist mit Hilfe der Raman-Spektroskopie möglich. So lassen die auftretenden Banden und insbesondere deren konzentrationsabhängige Veränderungen Rückschlüsse auf die vorliegenden Spezies und die innere Struktur der Lösung zu. Gegenüber der FTIR-Spektroskopie zeichnet sich die Raman-Spektroskopie durch eine einfachere Handhabung flüssiger Proben (s.a. Anhang A.4.5) und eine geringere Halbwertsbreite der Banden aus, was bei der Auswertung der Spektren insbesondere im Bereich der N–H-Valenzschwingungen von Vorteil ist.

Die Untersuchungen wurden zu diesem Zweck an Lösungen in EDA (Abb. 35) und 12PDA (Abb. 36) im Konzentrationsbereich von 0 bis 2.0 mol/l durchgeführt. Bei der Diskussion der Spektren ist zu berücksichtigen, dass das Lösemittel selbst bei Lösungskonzentrationen von 2.0 mol/l noch in einem 5 bis 7-fachen Überschuss gegenüber dem Tetrathiomolybdat vorliegt (vgl. Abschn. 5.2.1) und somit Veränderungen meist von Lösemittelbanden überlagert werden. Ein Vergleich der Lösungsspektren mit den Festkörperspektren der entsprechenden Alkyldiammonium-Salze wird am Ende des Abschnitts durchgeführt.

Augenfällig ist in beiden Spektrenreihen eine Erhöhung der Raman-Intensität des Untergrundes mit zunehmender MoS_4^{2-} -Konzentration in der Lösung, die sich ausgehend von den $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen zu niedrigeren Wellenzahlen hinzieht. Ein solches Kontinuum wird ebenfalls in den IR-Spektren protonenhaltiger Amin-Lösungen gefunden und ist vermutlich auf die Bildung eines leicht polarisierbaren Kations der Form $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ unter Beteiligung intermolekularer Wasserstoffbindungen zurückzuführen [263].

Die auftretenden Schwingungsbanden lassen sich zweckmäßig in die Gruppe der Mo–S-Schwingungen des MoS_4^{2-} sowie die Schwingungen des Alkyl-Gerüsts und der funktionellen Amino-Gruppe des Diamins einteilen. Das MoS_4^{2-} -Ion besitzt in beiden Lösungsreihen drei sehr starke Schwingungsbanden, die den Schwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{Mo–S})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{Mo–S})$ bei 473 bzw. 450 cm^{-1} und $\delta(\text{Mo–S})$ bei 176 cm^{-1} zuzuordnen sind (s. Tab. 24). Die Konstanz der Bandenlagen dieser Schwingungen innerhalb der Konzentrationsreihen und die Übereinstimmung in beiden Konzentrationsreihen sprechen für eine vergleichbare Umgebung der MoS_4^{2-} -Ionen. Ebenso kann aus dem einzelnen Auftreten der dreifach entarteten $\nu_{\text{as}}(\text{Mo–S})$ -Bande bei 473 cm^{-1} und der zweifach entarteten $\delta(\text{Mo–S})$ -Bande bei 176 cm^{-1} auf eine unverzerrte, ideale Tetraederform des MoS_4^{2-} geschlossen werden, da ein Abweichen von dieser Geometrie zu einer Aufhebung der Entartung und somit zu einer Aufspaltung der Bande führt [243]. Gegenüber den Raman-Spektren wässriger MoS_4^{2-} -Lösungen sind die beobachteten Banden bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen zu finden (s. Tab. 24), was auf eine schwächere Wechselwirkung mit den Diaminen hindeutet.

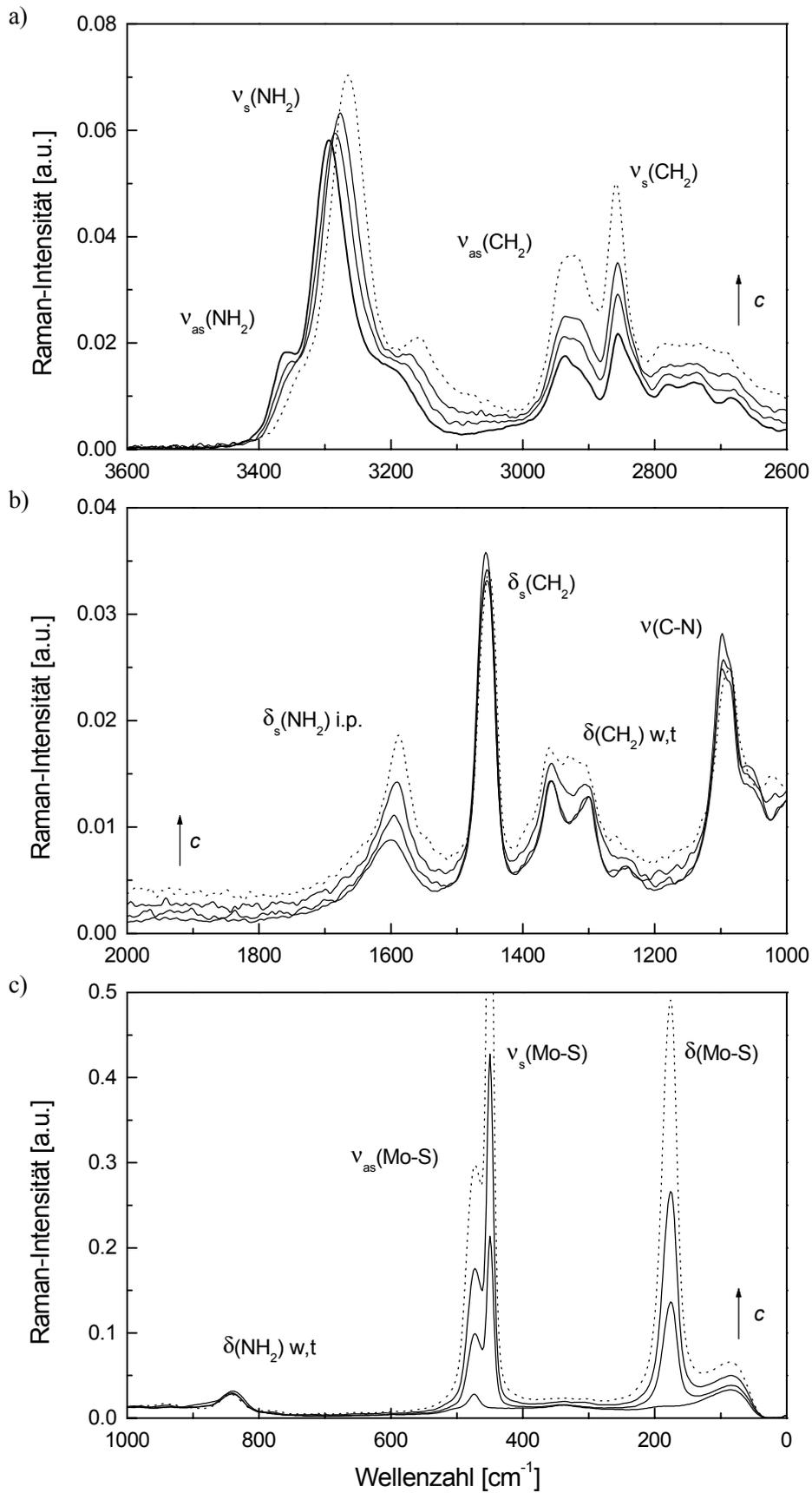


Abb. 35: Raman-Spektren von (EDA-H₂)MoS₄-Lösungen in EDA für Konzentrationen von 0 / 0.5 / 1.0 (—) und 2.0 mol/l (····). Darstellung a) bis c) in unterschiedlichen Wellenzahlbereichen.

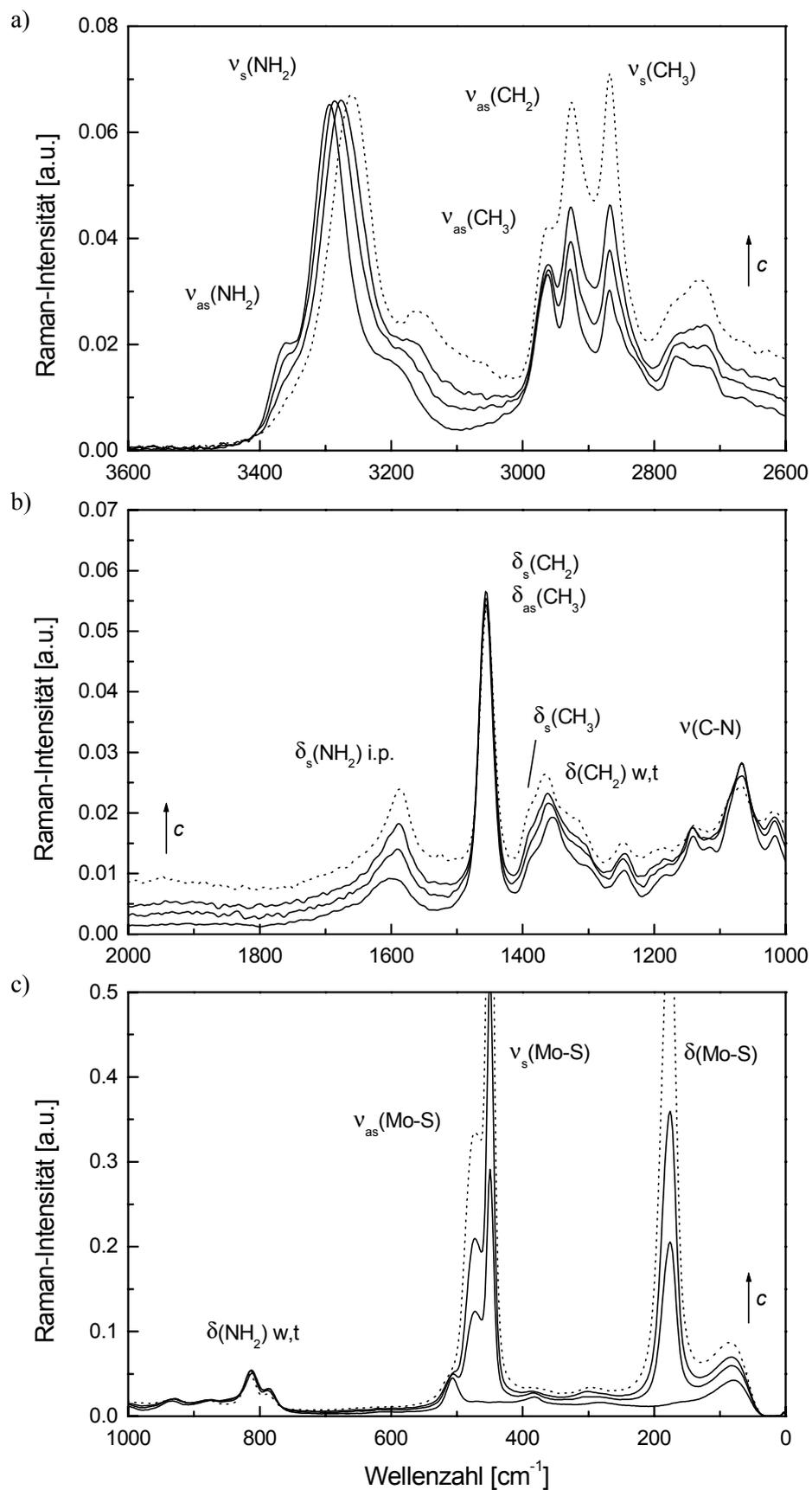


Abb. 36: Raman-Spektren von $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ -Lösungen in 12PDA für Konzentrationen von 0 / 0.5 / 1.0 (—) und 2.0 mol/l (⋯). Darstellung a) bis c) in unterschiedlichen Wellenzahlbereichen.

Das Alkyl-Gerüst der Diamine zeigt sich in den Spektren im Wesentlichen in den Valenzschwingungen und Deformationsschwingungen der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen. Die CH_2 -Valenzschwingungen treten im Bereich um 2935 cm^{-1} (ν_{as}) und 2855 cm^{-1} (ν_{s}) mit einem Abstand von etwa 80 cm^{-1} auf. Im Falle des 12PDA werden zusätzliche Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe bei 2962 cm^{-1} (ν_{as}) und 2868 cm^{-1} (ν_{s}) beobachtet. Die Deformationsschwingungen $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ und $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ sind zusammen bei etwa 1455 cm^{-1} zu finden, $\delta(\text{CH}_2)_{\text{w,t}}$ und $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ treten im Bereich um 1360 bzw. 1380 cm^{-1} auf. Veränderungen werden mit zunehmender Konzentration an MoS_4^{2-} lediglich bei der $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ -Schwingung als geringe Intensitätsabnahme sowie im Bereich der $\delta(\text{CH}_2)_{\text{w,t}}$ -Schwingung beobachtet, bei der sich eine schwache Verschiebung zu etwas höheren Wellenzahlen zeigt. Insgesamt lässt sich somit auf eine geringe Beteiligung des Alkyl-Gerüsts an den Wechselwirkungen mit den gelösten MoS_4^{2-} -Ionen schließen. Eine detaillierte Untersuchung der Intensitätsverhältnisse der Banden zur Konformationsanalyse wurde nicht durchgeführt.

Stärkere Veränderungen werden dagegen in den Banden der Amino-Gruppe erwartet, da diese aufgrund der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbindungen in Wechselwirkung mit dem MoS_4^{2-} -Ion treten können. Die stärkste Veränderung zeigen die NH_2 -Valenzschwingungen und hier vor allem die $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ -Schwingung im Bereich um 3290 cm^{-1} , die zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Die $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ -Bande tritt lediglich in den reinen Diaminen deutlich bei etwa 3360 cm^{-1} auf, verschwindet dann jedoch mit steigender Konzentration an MoS_4^{2-} . Gleichzeitig zeichnet sich bei etwa 3160 cm^{-1} die Bildung einer neuen Bande ab. Eine ähnlich starke Verschiebung findet sich bei der $\delta(\text{NH}_2)$ -Bande, deren Lage von etwa 1600 cm^{-1} im reinen Lösemittel nach etwa 1588 cm^{-1} wandert.

Im Bereich von 1060 - 1100 cm^{-1} liegen die $\nu(\text{C-N})$ -Schwingungsbanden, die aufgrund der Beteiligung des Amin-Stickstoffs auf Wechselwirkungen mit der Umgebung reagieren sollten, wenn auch etwas schwächer als die Amino-Bande. Aus den Spektren lässt sich entnehmen, dass sich die Bande offensichtlich aus mehreren überlagerten Banden zusammensetzt, deren Intensitäten sich mit zunehmender MoS_4^{2-} -Konzentration verschieben. Während in den EDA-Lösungen die niederenergetische Bande (niedrigere Wellenzahl) an Intensität gewinnt, wird in den 12PDA-Lösungen die Bande bei höheren Schwingungsenergien (höhere Wellenzahl) verstärkt.

Trägt man die Wellenzahl des Maximums der $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ -Bande beider Lösungsreihen gegen das Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin auf, so erhält man den in Abb. 37 dargestellten Verlauf. In den reinen Diaminen und den verdünnten Lösungen unterscheiden sich die $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ -Bandenlagen der beiden Diamine kaum. Mit zunehmender MoS_4^{2-} -Konzentration weisen die EDA-Lösungen eine deutlich höhere Verschiebung als die 12PDA-Lösungen auf, woraus in gleichem Maße auf eine stärkere Wechselwirkung des EDA mit dem Gelösten zu schließen ist. Die Verschiebung der Bandenlage verläuft bis zu einem Molverhältnis von 0.03 (0.8 mol/l) nahezu linear und nähert sich in der Folge den Werten der

12PDA-Lösungen an. Dagegen zeigt die Verschiebung im Falle der 12PDA-Lösungen erst ab einem Molverhältnis von etwa 0.18 (2.0 mol/l) eine Abweichung vom linearen Verlauf.

Die Verlagerung der NH_2 -Schwingungsbanden zu niedrigeren Wellenzahlen lässt sich anhand einer Gleichgewichtsverschiebung der Wasserstoffbindungen im Diamin erklären [263, 266]. Aufgrund der zweifachen Möglichkeit jeder NH_2 -Gruppe zur Ausbildung von Wasserstoffbindungen, liegt im Diamin stets ein gewisser Anteil nicht an Wasserstoffbindungen beteiligter N–H-Gruppen vor [266, 267]. Da die beiden Bindungen sehr ähnliche Kraftkonstanten aufweisen, mit etwas niedrigeren Werten im Falle der über Wasserstoffbindungen gebundenen N–H-Gruppen, führt dies zur Überlagerung und Verbreiterung der beobachteten $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Schwingungsbande. Eine Veränderung der Anteile der beiden N–H-Bindungen in der Lösung macht sich somit als Intensitätsverschiebung bemerkbar. Die Verschiebung selbst kann als Maß für die Stärke der Wechselwirkung des gelösten Stoffes mit dem Lösemittel herangezogen werden.

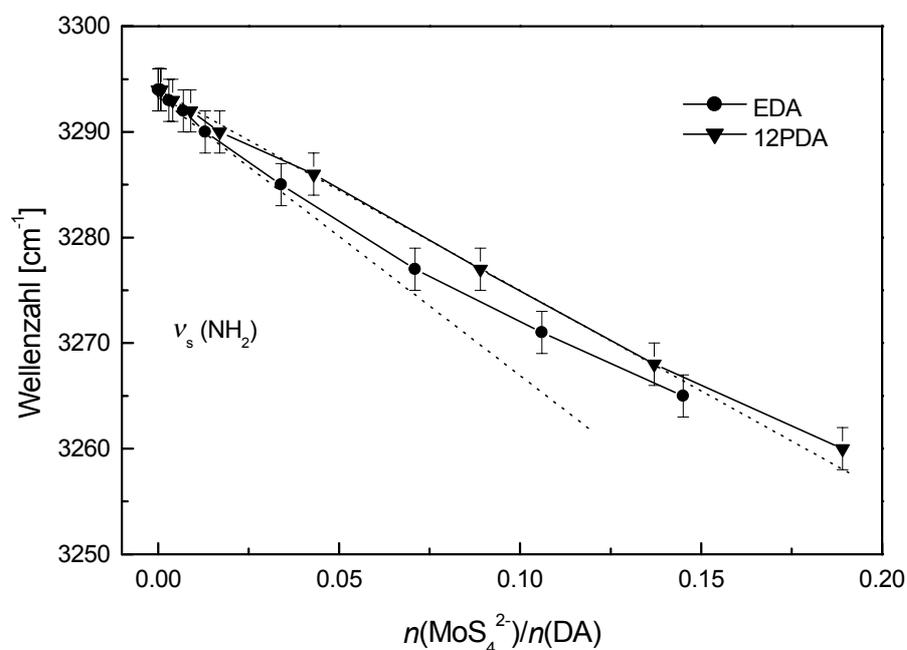


Abb. 37: Wellenzahl des Maximums der $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Schwingung in Abhängigkeit vom Molverhältnis von MoS_4^{2-} zu Diamin für Lösungen in EDA und 12PDA. Die punktierten Linien zeigen die Extrapolation zu niedrigen Konzentrationen.

Eine derartige Änderung der Gleichgewichtsverhältnisse in den Lösungen mit zunehmender Konzentration an MoS_4^{2-} lässt sich anhand der Lösungsstruktur erklären. Betrachtet man die Lösungen als Lösungen der instabilen - und möglicherweise hypothetischen - Tetrathiomolybdänsäure $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$ ¹⁵, so liegen pro MoS_4^{2-} zwei Protonen in der Lösung vor, die von

¹⁵ Frühere Berichte einer instabilen protonierten Form des MoS_4^{2-} ließen sich bisher nicht bestätigen [17], doch konnte die analoge Thiowolframsäure $\{\text{H}_2\text{WS}_4\}$ spektroskopisch nachweisen werden [49].

dem basischen Diamin abgefangen werden. Von DRYJANSKI [263] wurde für vergleichbare Lösungen starker Säuren in EDA die bereits zu Beginn des Abschnitts vorgestellte protonierte Spezies $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ postuliert, wohingegen die Existenz diskreter 1,2-Ethandiammonium-Ionen in verdünnter Lösung weitgehend ausgeschlossen wurde. Die beschriebenen Kationen bilden in Lösung Kontakt-Ionenpaare mit den MoS_4^{2-} -Anionen unter Verdrängung der EDA-Moleküle der anionischen Solvathülle. Die N–H-Schwingungsfrequenzen des $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ -Kations unterscheiden sich nur geringfügig von denen des ebenfalls an Wasserstoffbindungen beteiligten „freien“ Diamins.

Eine ähnliche Nahordnung ist auch für die in dieser Arbeit betrachteten Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate zu erwarten. Jedoch wird in den konzentrierteren Lösungen eine zusätzliche Bande bei etwa 3160 cm^{-1} gefunden, die auf die Bildung diskreter Spezies hindeuten könnte. Eine Übereinstimmung mit der $\nu(\text{NH}_3^+)$ -Bande im Festkörperspektrum der Alkyldiammonium-Salze (s. Abschn. 4.2.2) lässt sich jedoch nicht feststellen, so dass das Vorliegen diskreter Diammonium-Ionen in Lösung unwahrscheinlich ist. Das in den Spektren beobachtete Kontinuum spricht stattdessen für die Existenz der postulierten $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ -Kationen. Da der Anteil der an Wasserstoffbindungen beteiligten N–H-Bindungen in der Lösung mit der Protonen-Konzentration aufgrund der Bildung der $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ -Kationen zunimmt, lässt sich auch die beobachtete Verschiebung des Bandenmaximums verstehen. Die Abschwächung der anfänglich linearen Verschiebung der Bandenlage mit dem Gehalt an MoS_4^{2-} lässt sich durch eine zunehmende Behinderung der Bildung der $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ -Kationen erklären.

5.4 Thermisches Verhalten der Lösungen

Aufgrund der Bildung assoziierter Strukturen mit dem Lösemittel sind Veränderungen im thermischen Verhalten der Lösungsrückstände gegenüber den reinen Alkyldiammonium-Verbindungen zu erwarten. Zur Überprüfung dieses Sachverhalts wurden thermoanalytische Untersuchungen an Lösungen in EDA und 12PDA nach Einrotieren im Vakuum bei 50°C durchgeführt (Abb. 38). Zum Vergleich sind in der Darstellung auch die DTA-TG-Kurven der zugrunde liegenden Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate (s. Abschn. 4.3.1) mit aufgeführt.

Zunächst wurde die Zusammensetzung der Rückstände über die Masse an MoO_3 nach Oxidation an Luft bestimmt. Hieraus ergab sich für den EDA-Rückstand ein Lösemittelgehalt von etwa 33 Gew.-%, was einem Stoffmengenverhältnis von etwa 2.4-2.5 bezogen auf Mo entspricht. Berücksichtigt man ferner das ohnehin enthaltene Alkyldiammonium-Ion, so liegen pro MoS_4^{2-} etwa 3.5 Moleküle des Diamins vor. Im Rückstand der 12PDA-Lösung wurde ein Lösemittelgehalt von etwa 40 Gew.-%, entsprechend einem Molverhältnis von etwa 2.7 (3.7), gefunden. Die Zusammensetzung der beiden Rückstände ist somit durchaus vergleichbar. Die Diamin/Mo-Molverhältnisse von ca. 4 lassen zudem vermuten, dass in den getrockneten Proben tatsächlich etwa 2 Diamin-Moleküle an der Stabilisierung eines Protons

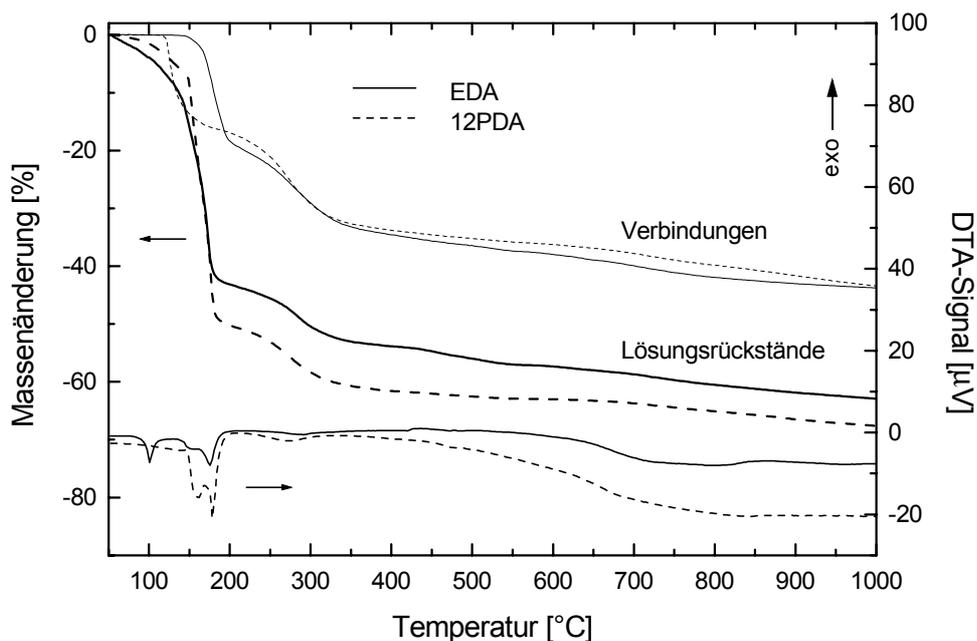


Abb. 38: DTA/TG von Thiomolybdat-Lösungsrückständen in EDA und 12PDA sowie der zugrunde liegenden Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate unter N_2 bei einer Aufheizrate von 5 K/min. Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösungen (0.5 M); Eintrocknung bei 50°C (20 mbar, 4 h).

beteiligt sind, wie sich auch aus der Struktur der postulierten $[RNH_2 \cdots H \cdots NH_2R]^+$ -Kationen ergibt.

Bereits ab 50°C wird bei beiden Proben ein kontinuierliches Entweichen des jeweiligen Diamins beobachtet. Ein erster starker Massenverlust tritt bis etwa 180°C auf und lässt sich zum einen auf freies Diamin, zum anderen sicherlich aber auch, wie bei den Alkyldiammonium-Verbindungen, auf die teilweise Zersetzung der Diammonium-Ionen zurückführen. Die DTA-Signale zeigen im diskutierten Temperaturbereich zwei verdampfungsbedingte, endotherme Peaks bei etwa 160 und 180°C. Im Falle der EDA-Lösungsrückstände tritt ein weiterer endothermer Peak bei 100°C auf, dessen Herkunft möglicherweise in adsorbiertem Wasser zu suchen ist. Gegenüber den reinen Alkyldiammonium-Verbindungen findet der Massenverlust beim EDA-Rückstand bei deutlich niedrigeren, beim Rückstand der 12PDA-Lösung dagegen bei höheren Temperaturen statt. Bei der EDA-Lösung spielt hierbei vermutlich der niedrigere Ordnungsgrad gegenüber dem Salz eine entscheidende Rolle, während im Falle der 12PDA-Lösung anzunehmen ist, dass die eigentliche Zersetzung schon deutlich früher eintritt, der Massenverlust jedoch erst mit der Verdampfung des zusätzlichen Diamins beginnt.

Ab etwa 200°C zeigt der Verlauf der TG-Kurven der Lösungsrückstände einen hohen Grad an Übereinstimmung mit dem der Alkyldiammonium-Verbindungen. Bis 350°C wird ein verstärkter Massenverlust beobachtet, der hauptsächlich mit der Zersetzung des MoS_3 in Verbindung steht (s. Abschn. 4.3.1). Im Folgenden nimmt die Masse der beiden Proben kontinuierlich ab, wobei der EDA-Rückstand zwischen 350 und 700°C einen verstärkten

Massenverlust zeigt. Im Gegensatz zu den Salzen, bei denen das $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$ trotz des geringeren Organikanteils den höheren Massenverlust zeigt, tritt die höchste Massenabnahme beim Rückstand der 12PDA-Lösung auf.

Eine Mo-Gehaltsbestimmung der Zersetzungsprodukte nach Oxidation ergibt einen Mo-Anteil von 61 Gew.-% für das EDA- und 55 Gew.-% für das 12PDA-Produkt. Vergleicht man diese Werte mit dem theoretischen Mo-Massenanteil im MoS_2 von 60.0 Gew.-%, so muss für das EDA-Produkt auf ein Schwefeldefizit gegenüber MoS_2 geschlossen werden. Andererseits lässt der niedrige Mo-Anteil der 12PDA-Probe einen erhöhten Anteil kohlenstoffhaltiger Reste vermuten. Da die Thermolyseprodukte in ihrer Zusammensetzung ähnlich sein sollten, kann in beiden Proben von organischen Resten und einem Schwefeldefizit ausgegangen werden, wie dies auch bei der Precursor-Thermolyse gefunden wurde (s. Abschn. 4.3.1).

5.5 Diskussion - Zusammensetzung und Struktur der Lösungen

Die in den Lösungen vorliegenden Spezies sowie die innere Struktur der Lösungen konnten wesentlich mit Hilfe der Raman-Spektroskopie aufgeklärt werden. Das MoS_4^{2-} -Ion liegt demnach in Lösung in der zu erwartenden ideal-tetraedrischen Konfiguration vor und zeigt nur eine geringe Beeinflussung durch das Lösemittel. Dies wird durch die UV-VIS-Spektren bestätigt, in denen die Bandenlage des für den Farbeindruck verantwortlichen Übergangs bei etwa 470 nm nur geringfügig zu höheren Wellenlängen verschoben ist.

Die Struktur des Kations zeigt dagegen in den Lösungen stärkere Veränderungen gegenüber der Kristallstruktur des Alkyldiammonium-Salzes. Das Auftreten eines Absorptionskontinuums und die Verschiebung der $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Bande mit der Konzentration an gelöstem Salz lassen sich durch die Bildung eines leicht polarisierbaren Kations der Form $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ erklären. Demnach liegen in der Lösung keine freien Alkyldiammonium-Ionen vor, vielmehr werden die Protonen über intermolekulare Wasserstoffbindungen zu jeweils zwei Diamin-Molekülen stabilisiert. Eine erhöhte Beweglichkeit des Protons nach Art des GROTHUS-Mechanismus [268] unter Ausnutzung der Wasserstoffbindungen ist wahrscheinlich.

Die Lösungen können somit formal als Lösungen der instabilen Tetrathiomolybdänsäure $\{\text{H}_2\text{MoS}_4\}$ angesehen werden, deren Lösungsstruktur mit der starker Säuren in den Diaminen vergleichbar sein sollte [263]. Zusammen mit den intermolekularen Wasserstoffbindungen der Diamine der Form $\text{RHN-H}\cdots\text{NH}_2\text{R}$ kommt es zur Ausbildung eines protonierten Diamin-Netzwerkes, in das die MoS_4^{2-} -Ionen über Wasserstoffbrücken und elektrostatische Wechselwirkungen eingebunden sind. Einen schematischen Strukturausschnitt der beschriebenen Lösungsstruktur vermittelt Abb. 39. Inwieweit es hierbei zur Bildung von Kontakt-Ionenpaaren oder aber vollständig dissoziierter Ionen kommt, konnte anhand der vorliegenden Untersuchungsergebnisse nicht geklärt werden. Prinzipiell wird jedoch das Vorliegen

ionischer Spezies in den Lösungen durch die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt.

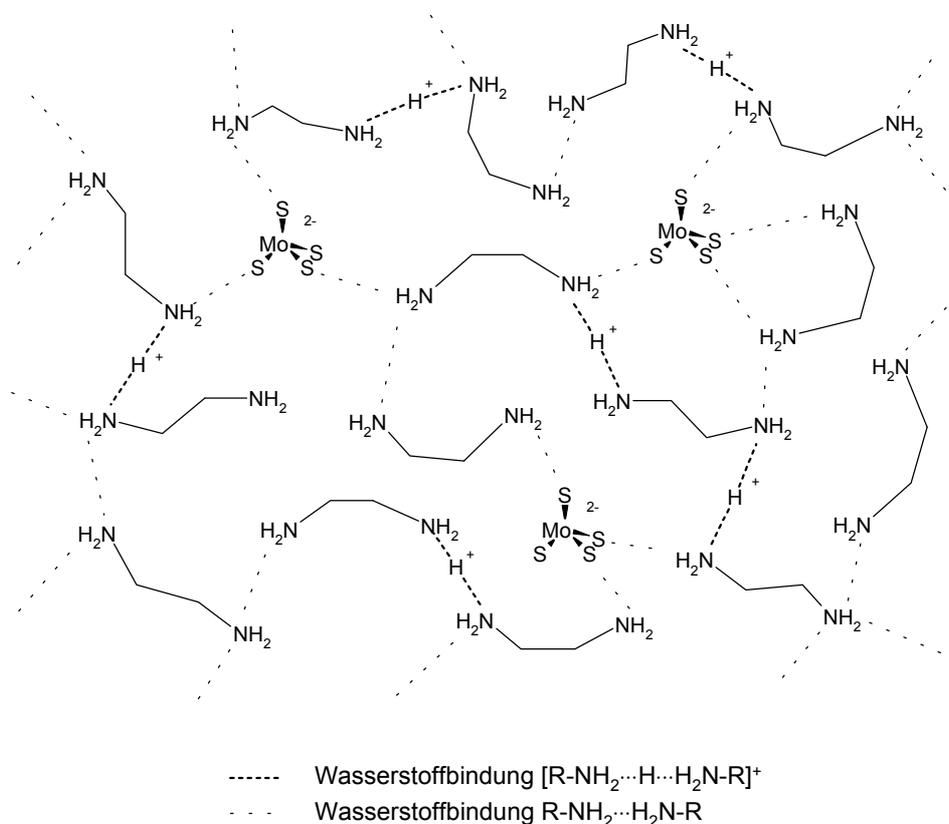


Abb. 39: Vorschlag zur Struktur der Diamin-Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate am Beispiel des EDA.

Die vernetzte und in der Folge starrere Struktur der Lösungen äußert sich auch in den makroskopischen Eigenschaften wie deren Viskosität und Dichte. Mit zunehmender Konzentration an Alkyldiammonium-tetrathiomolybdat wird einerseits ein starker Anstieg der Viskosität, andererseits eine Abschwächung der Dichtezunahme insbesondere bei den längerkettigen Propandiaminen beobachtet. Unterschiede in den Eigenschaften der Diamin-Lösungen untereinander lassen sich im Wesentlichen auf die Struktureigenschaften der zugrunde liegenden Diamine zurückführen. So deutet die etwas geringere Dichte der 12PDA-Lösungen auf eine offenere Struktur hin, die durch die sperrige Methyl-Gruppe und das racemische Gemisch bedingt ist. Die Lösungen des 12PDA zeigen ebenso die höchste Viskosität der untersuchten Lösungen, obwohl reines 12PDA selbst eine niedrige Viskosität aufweist, die mit der des EDA vergleichbar ist und unterhalb der des 13PDA liegt. Es ist deshalb anzunehmen, dass sich die Vernetzung innerhalb der ohnehin offeneren Struktur des 12PDA stärker auf die Beweglichkeit der Lösungsbestandteile auswirkt, als dies bei den geradkettigen $1,\omega$ -Diaminen der Fall ist. Die $[RNH_2 \cdots H^+ \cdots NH_2R]^+$ -Wechselwirkung selbst scheint jedoch

schwächer als in den EDA-Lösungen zu sein, wie sich aus dem Vergleich der Verschiebungen in den Raman-Spektren ergibt.

Der oligomere Charakter der Lösungen zeigt sich auch in der vermehrten Einlagerung von Diamin bei der Trocknung der Lösungen. Die Thermoanalyse ergibt einen Diamin-Gehalt von etwa 3-4 Molekülen pro MoS_4^{2-} in den getrockneten Proben, der für eine weitgehende Aufrechterhaltung der $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ -Struktur in den Lösungsrückständen spricht. Die Affinität der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate zu den Diaminen äußerte sich bereits bei der Synthese der Salze, bei der sich im Überschuss des Diamins stets größere Diamin-Mengen in den Produkten wiederfanden.

Bei einer Verwendung der Lösungen in der MOD werden somit nach der Trocknung der Flüssigfilme nicht, wie ursprünglich beabsichtigt, die reinen Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate, sondern deren Assoziate mit dem Diamin-Lösemittel erhalten. Für den weiteren Einsatz der Lösungen in der Beschichtung sind in der Folge auch Auswirkungen dieses Diamin-Überschusses auf die Zusammensetzung und Struktur des nassen Filmes und der resultierenden Schicht zu erwarten.

5.6 Schlussfolgerungen - Eigenschaften der Lösungen

Die tiefroten Diamin-Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate lassen sich durch Auflösen von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ im entsprechenden Diamin (EDA, 12PDA, 13PDA) mit Konzentrationen bis zu 2.0 mol/l herstellen. In einer Säure-Base-Reaktion zwischen dem NH_4^+ -Ion und dem Diamin kommt es hierbei zu einem Kationenaustausch unter Freisetzung von NH_3 , das anschließend aus der Lösung entfernt werden muss.

Die Lösungen sind durch starke Wechselwirkungen zwischen den gelösten Salzen und den jeweiligen Diamin-Lösemitteln gekennzeichnet. Während das MoS_4^{2-} -Ion weitgehend unverändert in der ideal tetraedrischen Konfiguration vorliegt, treten die Alkyldiammonium-Ionen nicht mehr als diskrete Spezies auf, sondern bilden Kationen der Form $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$. Unter Einbeziehung der intermolekularen Wasserstoffbindungen der Diamine kommt es zur Ausbildung eines protonierten Diamin-Netzwerkes, in das die MoS_4^{2-} -Ionen über Wasserstoffbindungen und ionische Wechselwirkungen eingebunden sind. Die resultierende starre Struktur wirkt sich auf die Viskosität und Dichte der Lösungen aus, die wiederum eine hohe Relevanz für die Flüssigfilm-Beschichtung besitzen. Insbesondere im Falle des racemischen 12PDA kommt es zu einem starken Anstieg der Viskosität mit der Konzentration an gelöstem Alkyldiammonium-tetrathiomolybdat. Die vernetzte Struktur wird auch nach Eintrocknung der Lösungen aufrecht erhalten, indem etwa 3-4 Diamin-Moleküle pro MoS_4^{2-} mit eingelagert werden.

6 MoS_x-Schichten

Nach einer eingehenden Diskussion der Precursor- und Lösungseigenschaften werden in diesem Kapitel die aus den Precursor-Lösungen hergestellten MoS_x-Schichten betrachtet. Die Untersuchungen hierzu wurden jeweils an Schichten aus EDA- und 12PDA-Lösungen sowie in einigen Fällen auch 13PDA-Lösungen durchgeführt, um Einflüsse der Lösungen auf die Schichteigenschaften offen zu legen. Im Anschluss an eine Beschreibung der Schichtherstellung werden vor allem die Zusammensetzung und Morphologie der resultierenden Schichten sowie deren optische Eigenschaften untersucht. Vor dem Hintergrund der hierbei erhaltenen Ergebnisse werden die Anwendungspotentiale der Schichten hinsichtlich der Li-Intercalation, der Reibungsminderung und als Ausgangspunkt zur Herstellung von Schichten anderer Mo-Verbindungen durch Konvertierung betrachtet.

6.1 Herstellung der Schichten

Die Herstellung der MoS_x-Schichten erfolgte über die metallorganische Abscheidung von Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten, die im Wesentlichen die Aufbringung einer Precursor-Lösung über ein Verfahren der Flüssigfilm-Beschichtung und die anschließende thermische Behandlung des abgeschiedenen Precursor-Films umfasst (s. Abschn. 2.4). Beide Schritte werden nachfolgend beschrieben. Eine graphische Darstellung der Schichtherstellung in Form eines Fließschemas findet sich darüber hinaus in Abb. 106 (S. 225) bei der experimentellen Beschreibung.

6.1.1 Aufbringung der Precursor-Lösung

Zur Aufbringung der Precursor-Lösungen wurde das Spin-Coating-Verfahren gewählt, da es bei einfacher Anwendbarkeit nur geringe Lösungsvolumina benötigt und sehr homogene Filme ergibt. Im Hinblick auf die Charakterisierungsmethoden und Anwendungen wurden als Substrate vor allem Gläser (Kieselglas, AF45, ITO-beschichtetes Borosilikatglas) aber auch Al₂O₃, Si-Wafer und Edelstahl eingesetzt (s. Tab. 37, S. 226). Um eine homogene Benetzung zu gewährleisten wurden die Substrate vor der Beschichtung sorgfältig gereinigt. Die Beschichtung erfolgte unter Verwendung der in Kapitel 5 beschriebenen Diamin-Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate in EDA, 12PDA und 13PDA mit Konzentrationen von 0.05-1.5 mol/l.

Die nach der Beschichtung mittels Spin-Coating erhaltenen Filme sind aufgrund der relativ hohen Siedepunkte der verwendeten Diamine (EDA: 117°C, 12PDA: 121°C, 13PDA: 140°C) nicht vollständig getrocknet, sondern klebrig-zähviskos, so dass jegliche Verunreinigung oder mechanische Beanspruchung in dieser Phase zu Schichtfehlern führt. Das intensiv

orangefarbene Aussehen der Flüssigfilme lässt sich durch die selbst in geringer Schichtdicke hohe Absorption des Thiomolybdat-Ions erklären (s.a. Abschn. 5.3.1). Während des Spin-Coating verdampfen zwar große Teile des Lösemittels, doch enthält der abgeschiedene Film noch Lösemittelreste, die einerseits eine Kristallisation des Precursors verhindern, andererseits jedoch eine Wasseraufnahme aus der Umgebung begünstigen. Die Filme wurden deshalb unmittelbar im Anschluss an die Aufbringung thermisch weiter behandelt.

6.1.2 Thermische Behandlung

Trocknung

Die Trocknung der noch nassen Filme stellt einen entscheidenden Schritt der Schichtherstellung dar. Wird das Lösemittel zu langsam entfernt, so tritt im Falle der EDA- und 13PDA-Flüssigfilme eine Kristallisation des jeweiligen Alkyldiammonium-tetrathiomolybdat ein. Derartige Schichten sind inhomogen mit kristallinen Bereichen von bis zu mehreren Millimetern an Größe (Abb. 40) und zeigen dementsprechend eine hohe Rauigkeit. Eine erhöhte Kristallisationstendenz des Precursors wird auch bei Lösungen mit Restgehalten an NH_3 beobachtet, was vermutlich auf eine Mischkristallbildung von Ammonium- und Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten zurückgeführt werden kann. Durch Entfernung des gelösten Ammoniaks kann dem jedoch entgegengewirkt werden (s.a. Abschn. 5.1). Dagegen wird bei 12PDA-Lösungen keine Kristallisation beobachtet, was im Einklang mit den bei der Precursor-Synthese gemachten Beobachtungen steht (s. Abschn. 4.1). Auch dort kristallisiert das $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ nicht in Gegenwart des 12PDA aus.

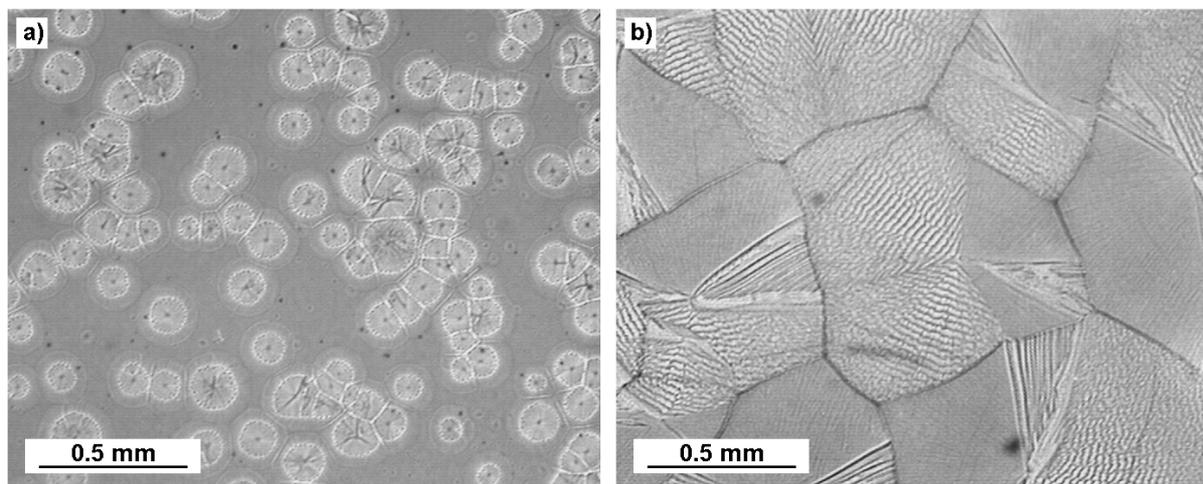


Abb. 40: Mikroskopaufnahmen auskristallisierter Schichten auf AF45-Substraten. Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M), Trocknung bei a) 100°C und b) 80°C (jeweils 15 min) an Luft.

Um homogene Schichten auch aus EDA- und 13PDA-Lösungen zu erhalten, ist es notwendig, die Kristallbildung zu unterdrücken. Dies lässt sich durch schnelles Aufheizen auf Temperaturen erreichen, bei denen zum einen der größte Teil des Lösemittels verdampft, zum anderen eine teilweise Zersetzung des Precursors stattfindet. Die bei dieser Zersetzung entstehenden Phasen sind amorph und kristallisieren nicht mehr aus. Wichtig ist hierbei, dass die für die Zersetzung erforderlichen Temperaturen in einer Zeit erreicht werden, in der die Keimbildung und vor allem das Kristallwachstum weitgehend übergangen werden¹⁶. Die Bestimmung der entsprechenden Temperaturen und Heizraten wird im nachfolgenden Abschnitt 6.1.3 beschrieben.

Die Trocknung der Filme wurde in einem vorgeheizten Umluftofen bei Temperaturen zwischen 150°C und 300°C vorgenommen. In ihrem Aussehen zeigen die Schichten nach der Trocknung eine je nach Schichtdicke schwach gelbe bis tiefbraune Farbe in Transmission. In Reflexion sind zusätzlich dickenabhängige Interferenzerscheinungen im roten bis grünen Spektralbereich erkennbar. Bei Trocknungstemperaturen ab etwa 380°C tritt rasch Oxidation zum MoO₃ ein, das transparente bis weiße Schichten bildet.

Ausheizen

Der nachfolgenden Temperaturbehandlung zwischen 300 und 1000°C kommt die Aufgabe zu, die getrockneten und teilweise zersetzten Precursoren vollständig in das gewünschte Molybdänsulfid zu überführen und letztlich eine Kristallisation des MoS₂ zu ermöglichen. Da ab etwa 380°C an Luft eine Oxidation der Molybdänsulfide zum MoO₃ eintritt, ist beim Ausheizen der Proben bei Temperaturen über 300°C auf den Ausschluss von Sauerstoff zu achten. Der Prozess wurde deshalb entweder unter inerter N₂-Atmosphäre oder unter dynamischem Vakuum durchgeführt. Daneben kamen als reaktive Gase Formiergas (N₂ / 5 Vol.-% H₂) und Ammoniak zum Einsatz, denen aufgrund der Bildung neuer Phasen ein eigener Abschnitt gewidmet ist (s. Abschn. 6.7). Zur experimentellen Durchführung sei an dieser Stelle angemerkt, dass eine Trennung von Trocknung und Ausheizen der Schichten nicht unbedingt erforderlich, aufgrund der geschilderten Anforderungen an den vorausgehenden Trocknungsprozess jedoch in der Praxis einfacher zu realisieren ist.

Die so behandelten Schichten zeigen nach dem Ausheizen bei über 600°C unter N₂ in Dicken unter etwa 50 nm ein metallisch-goldenes, bei höheren Schichtdicken ein metallisch-violettes Aussehen mit einer jeweils tiefbraunen Transmission.

Als problematisch erweist sich die mangelnde Haftung der Schicht auf den Glas-Substraten ab Temperaturen von etwa 600°C. Schichten ab etwa 300 nm Dicke weisen bereits nach Temperaturbehandlung bei 600°C Risse auf, die den Verlauf der Spannungen innerhalb des Substrates widerspiegeln (Abb. 41a). Dagegen wird bei dünneren Filmen bis etwa 150 nm Dicke ab etwa 700°C die Bildung einzelner Blasen beobachtet. Der Grund für dieses

¹⁶ Vgl. TAMMANN-Modell der Kristallisation [269, 270].

Verhalten könnte in punktförmigen Defekten oder Verunreinigungen auf dem Substrat liegen, an denen die Oberflächenspannung des noch nassen Films aufreißt. Auf Si treten ab etwa 800°C Spannungsrisse mit mäandrischem Verlauf auf, die in diesem Fall den Kristallebenen des Einkristalls folgen (Abb. 41b). Darüber hinaus tritt ab etwa $800\text{-}900^\circ\text{C}$ eine reaktive Veränderung der Substratoberfläche auf, die vermutlich mit der Bildung von SiSi_2 in Verbindung steht. Bestätigt wird diese Vermutung durch die an Luft allmählich eintretende Hydrolyse unter Freisetzung von H_2S und Bildung von SiO_2 .

Auf den raueren Al_2O_3 -Substraten wurden derartige Haftungsprobleme bis 1000°C nicht beobachtet, weshalb diese Substrate als einzige für die Hochtemperaturbehandlung eingesetzt wurden.

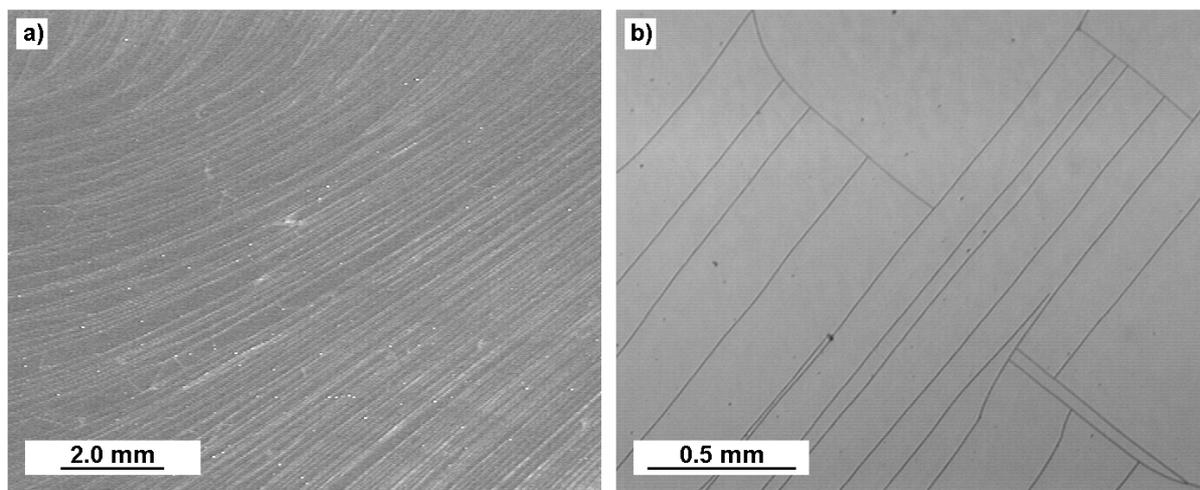


Abb. 41: Mikroskopaufnahmen von Spannungsrissen der MoS_x -Schichten auf a) AF45- und b) Si[100]-Substraten. Herstellung: 12PDA-Lösung a) 1.0 M b) 0.8 M; Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 800°C (1 h) unter N_2 . Schichtdicke ca. 300-350 nm.

6.1.3 Bestimmung thermischer Parameter des Heizprozesses

Die Trocknung der Proben im Umluftofen stellt sich bei näherer Betrachtung komplexer dar, als sie in der experimentellen Durchführung zunächst erscheint. Zwar werden die Proben in den bereits vorgeheizten Ofen gestellt, doch kommt es infolge des Wärmeausgleiches mit der Umgebung zu einer Verzögerung der Probenerwärmung. So zeigt sich, dass zur Bildung homogener Schichten Ofentemperaturen von etwa $225\text{-}300^\circ\text{C}$ notwendig sind, obwohl die Zersetzung der Precursor-Filme bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen eintreten sollte. Anhand der Ergebnisse der Thermoanalyse der Lösungsrückstände (s. Abschn. 5.4) beispielsweise lassen sich diese Zersetzungstemperaturen auf etwa $130\text{-}150^\circ\text{C}$ abschätzen.

Es wurden deshalb Messungen der Oberflächentemperatur der Substrate mit Hilfe eines Thermoelements durchgeführt (s. Anhang A.2.6), unter vergleichbaren Bedingungen wie sie

auch bei der Trocknung der Proben auftreten. Bei den Messergebnissen wird davon ausgegangen, dass die gemessene Oberflächentemperatur des Substrates in etwa der Temperatur entspricht, der der Film während des Trocknens ausgesetzt ist. Einschränkend lässt sich hier jedoch beispielsweise die Abschwächung des Temperaturanstiegs zu Beginn der Trocknung durch die Verdampfung des Lösemittels anführen.

In Abb. 42 sind die Aufheizraten eines AF45-Substrates ($60 \times 60 \text{ mm}^2$; 1.1 mm) in einem Umluftofen für Ofentemperaturen von 100-300°C aufgeführt. Es zeigt sich ein exponentieller Anstieg mit einer asymptotischen Annäherung an die jeweilige Ofentemperatur, wie dies für einen Wärmeausgleich mit der Umgebung zu erwarten ist. Mit der gewünschten Endtemperatur nehmen auch die Zeiten zu ihrer Erreichung linear zu, bis hin zu Werten von etwa 7 min für 300°C. Dementsprechend zeigen auch die Markierungen, dass die jeweils gewünschten Temperaturen (gleiche Symbole) je nach Ofentemperatur in sehr unterschiedlichen Zeiten erreicht werden.

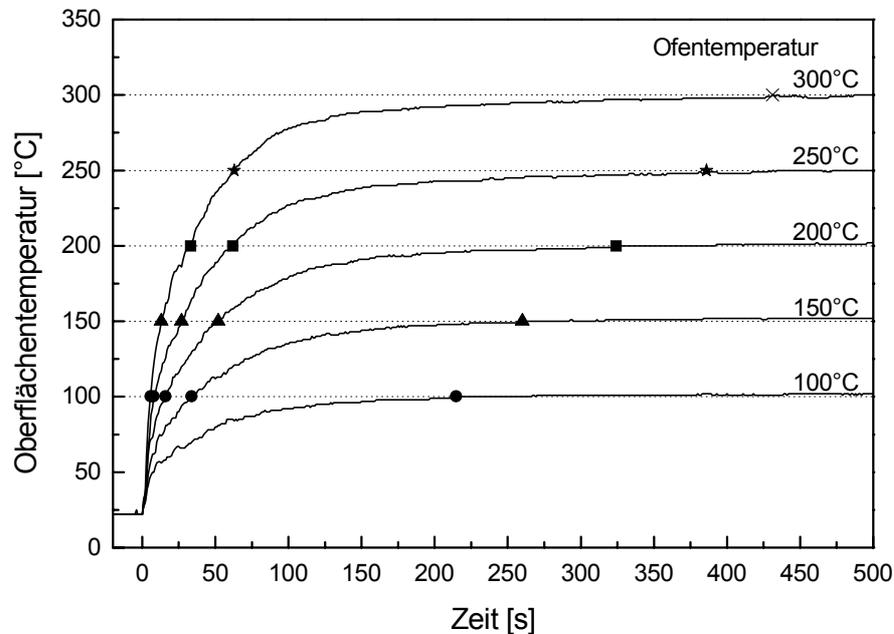


Abb. 42: Aufheizraten an der Oberfläche eines AF45-Substrates ($60 \times 60 \text{ mm}^2$; 1.1 mm) nach Platzieren in einem vorgeheizten Umluftofen bei Temperaturen von 100-300°C. Die Symbole markieren die Zeiten zum Erreichen der jeweils gleichen Temperatur.

Zur Bestimmung der wirksamen Zersetzungstemperatur und der erforderlichen Heizrate wurde deshalb die Zeit bestimmt, die zur Umwandlung in eine homogen-braune Schicht (in der Probenmitte) bei unterschiedlichen Ofentemperaturen benötigt wird (Abb. 43a). Für die EDA- und 12PDA-Lösungen zeigt sich ein nahezu identischer Verlauf der Kurve, während die 13PDA-Lösung längere Verweilzeiten und damit höhere Temperaturen benötigt, um eine Kristallisation zu verhindern. Die offenen Symbole markieren die Bildung von Kristallisa-

tionspunkten auf den Proben, die im Falle der EDA- und 13PDA-Lösung bei Ofentemperaturen von 150 und 200°C eintritt.

Anhand der in Abb. 42 dargestellten Aufheizraten der Substratoberfläche lässt sich aus den benötigten Trocknungszeiten die zum Zeitpunkt der Braunfärbung erreichte Temperatur an der Oberfläche abschätzen. Eine entsprechende Darstellung der Temperaturen findet sich in Abb. 43b ebenfalls in Abhängigkeit von der Ofentemperatur. Es zeigt sich, dass zur Bildung homogener, kristallisationsfreier Schichten unter teilweiser Zersetzung des Precursors Temperaturen von etwa 130°C für EDA- und 12PDA-Lösungen und etwa 140°C für 13PDA-Lösungen erforderlich sind. Da diese Temperaturen nur wenig über den Siedepunkten der entsprechenden Diamine mit 117°C (EDA), 121°C (12PDA) und 140°C (13PDA) liegen, ist zu vermuten, dass der entscheidende Schritt der Schichtbildung zunächst die Verdampfung des überschüssigen Diamins ist, bevor der zurückbleibende Precursor zersetzt wird.

Wichtiger als die ermittelten Zersetzungstemperaturen scheinen die Heizraten, mit denen diese Temperaturen erreicht werden. Hierfür ergeben sich Werte in der Größenordnung von etwa 3-6 K/s, so dass je nach Diamin Aufheizzeiten von etwa 25-35 s realisiert werden müssen. Darunter liegende Heizraten führen zur teilweisen Kristallisation des Precursors und damit zu inhomogenen Schichten.

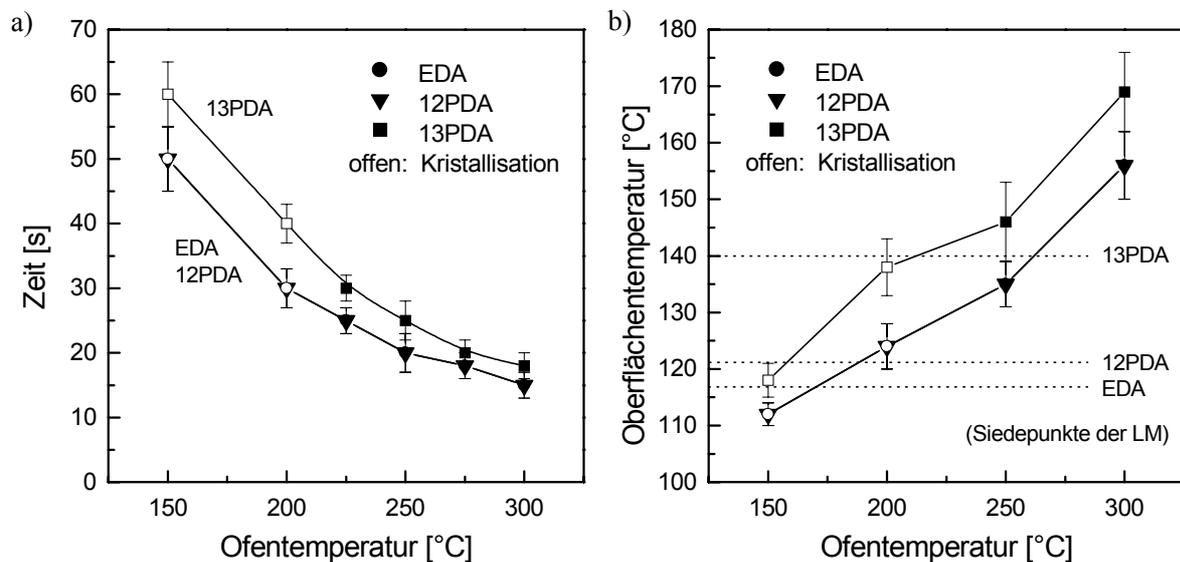


Abb. 43: a) Erforderliche Trocknungszeiten zur Umwandlung in eine homogen-braune Schicht und b) zugehörige Oberflächentemperatur des Substrates jeweils in Abhängigkeit von der Ofentemperatur für Schichten aus EDA-, 12PDA- und 13PDA-Lösungen (0.5 M). Offene Symbole: teilweise Kristallisation des Precursors. Gepunktete Linien: Siedepunkte der reinen Diamine (s.a. Tab. 28).

Die Aufheizgeschwindigkeit der Probe wird für einen gegebenen Heizprozess maßgeblich durch das Substrat bestimmt. Verglichen mit der aufgetragenen Schicht besitzt das Substrat eine um Größenordnungen höhere Dicke und Wärmekapazität. Durch den Wärmetransport ins Innere des Substrates wird die Aufheizung der Substratoberfläche und somit die der Schicht

zusätzlich verlangsamt. Dies zeigt sich deutlich in den Aufheizgeschwindigkeiten der Oberflächen der verwendeten Substrate, wie sie in Abb. 44 für eine Ofentemperatur von 250°C dargestellt sind. Die Substrate unterscheiden sich jedoch nicht nur in der Art des Materials, sondern auch in der Dicke und den Dimensionen (s. Tab. 37, S. 226), so dass hier lediglich ein qualitativer Vergleich möglich ist. Zum Vergleich ist auch die Aufheizkurve des Thermoelementes gezeigt, das zum einen eine gewisse Totzeit aufgrund der eigenen Wärmekapazität, zum anderen die Schwankungen des Ofenregelkreises (Schwingungsdauer ca. 57 s) erkennen lässt.

Bei AF45-, Kieselglas- und ITO-Borosilikatglas-Substraten, die jeweils eine Dicke von etwa 1 mm und vergleichbare thermische Eigenschaften¹⁷ besitzen, werden sehr ähnliche Aufheizkurven gefunden. Bereits deutlich langsamer werden das Al₂O₃- sowie das Si-Substrat aufgeheizt. FTO- und Edelstahl-Substrat heizen sich bis etwa 115 bzw. 75°C sehr schnell auf, gehen dann jedoch in einen nahezu linearen Verlauf über, der auf einen durch Wärmeübergang kontrollierten Prozess hindeutet. Die Ofentemperatur von 250°C wird im Falle des Edelstahl-Substrates erst nach etwa 15 min erreicht.

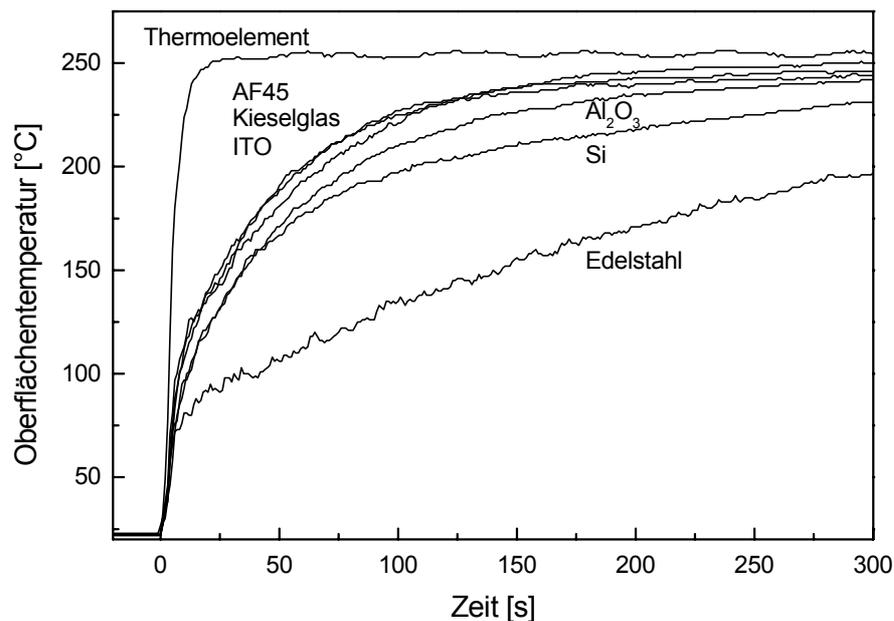


Abb. 44: Aufheizraten der Oberflächen verschiedener Substrate sowie des Thermoelements nach Platzieren in einem auf 250°C vorgeheizten Umluftofen. Substratabmessungen s. Tab. 37 (S. 226).

Wie sich bereits zeigte, ist für die Trocknung der abgeschiedenen Filme besonders der Temperaturbereich um 130-140°C von Interesse. Tatsächlich ergeben sich in diesem Bereich große Unterschiede während der Trocknung der Schichten auf unterschiedlichen Substraten, die durch das Aufheizverhalten erklärt werden können. So lassen sich lediglich auf AF45-,

¹⁷ Das ITO-Substrat besitzt aufgrund seiner elektrischen Leitfähigkeit eine hohe Reflexion im IR-Bereich und infolgedessen eine etwas niedrigere Aufheizgeschwindigkeit.

Kieselglas- und ITO-Borosilikatglas-Substraten homogene, kristallisationsfreie Schichten erhalten. Bereits geringfügig längere Zeiten zur Erreichung der geforderten Temperatur, wie sie beim Al_2O_3 - und Si-Substrat auftreten, führen zur Kristallisation der EDA- und 13PDA-Precursoren auf dem Substrat. Homogene Schichten werden auf diesen und insbesondere auf FTO- und Edelstahl-Substraten nicht mehr erhalten. Auch hier stellen sich Heizraten kleiner etwa 3-6 K/s als unzureichend heraus. 12PDA-Lösungen lassen sich dagegen aufgrund ihrer geringen Tendenz zur Kristallisation ohne Schwierigkeiten auf allen verwendeten Substraten in homogener Form trocknen.

Zur Trocknung von Schichten aus EDA- und 13PDA-Lösungen auf derartigen Substraten muss die Aufheizgeschwindigkeit der Proben entsprechend erhöht werden. Eine höhere Ofentemperatur zur Steigerung der Heizrate ist nur bedingt möglich, da hierbei die Gefahr einer Oxidation der Schicht besteht. Einfacher lässt sich ein schnelleres Aufheizen dagegen unter Verwendung eines anderen thermischen Verfahrens realisieren. Im Rahmen der Arbeit wurden hierzu die Gasflammenbehandlung und der Einsatz von IR-Strahlern näher untersucht. Eine Abschätzung der Heizraten aus den in Abb. 45 dargestellten Aufheizkurven beider Verfahren ergibt wie zuvor Werte von etwa > 3 K/s zur Bildung homogener Schichten bei Temperaturen von 130-140°C. Daneben wurden erfolgreiche Aufheizversuche unter Zuhilfenahme eines CO_2 -Lasers mit Heizraten von bis zu mehreren 10^3 K/s [271] unternommen.

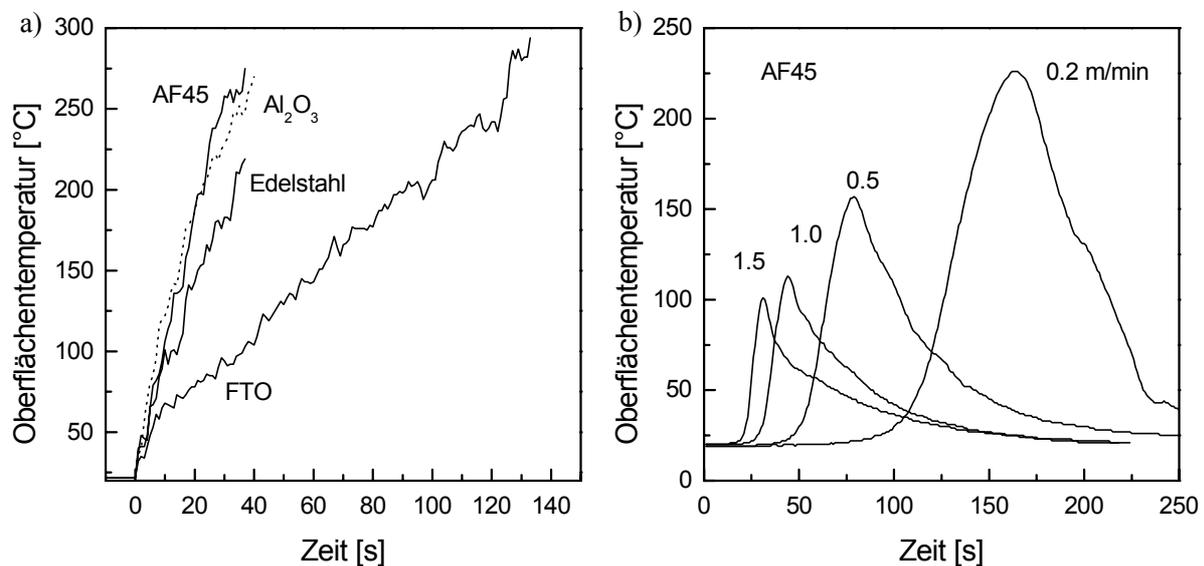


Abb. 45: Aufheizraten verschiedener Substrate während der Erwärmung durch a) eine Gasflammenbehandlung und b) einen IR-Strahler. In b) Angabe der Durchlaufgeschwindigkeit unter dem IR-Strahler in m/min. Messung auf der Unterseite des Substrats.

An dieser Stelle sei noch auf die unterschiedliche Aufheizgeschwindigkeit an verschiedenen Orten des Substrates hingewiesen, die sich bei senkrechter Platzierung im Ofen ergibt. In Abb. 46 ist dies für ein AF45-Substrat ($60 \times 60 \text{ mm}^2$; 1.1 mm) bei einer Ofentemperatur von 250°C aufgezeigt. Deutlich erkennbar ist die Aufheizgeschwindigkeit für den oberen

Randbereich höher als in der Mitte, so dass von der Ausbildung eines Gradienten in der Schichthomogenität ausgegangen werden muss. Noch größere Abweichungen ergeben sich für den unteren Rand, der in der Stahlhalterung teilweise vom Wärmeaustausch mit der Umgebung abgeschirmt ist. In der Praxis wurde deshalb lediglich der mittlere Teil der Schicht bis etwa 1 cm zum Rand für die Charakterisierung genutzt.

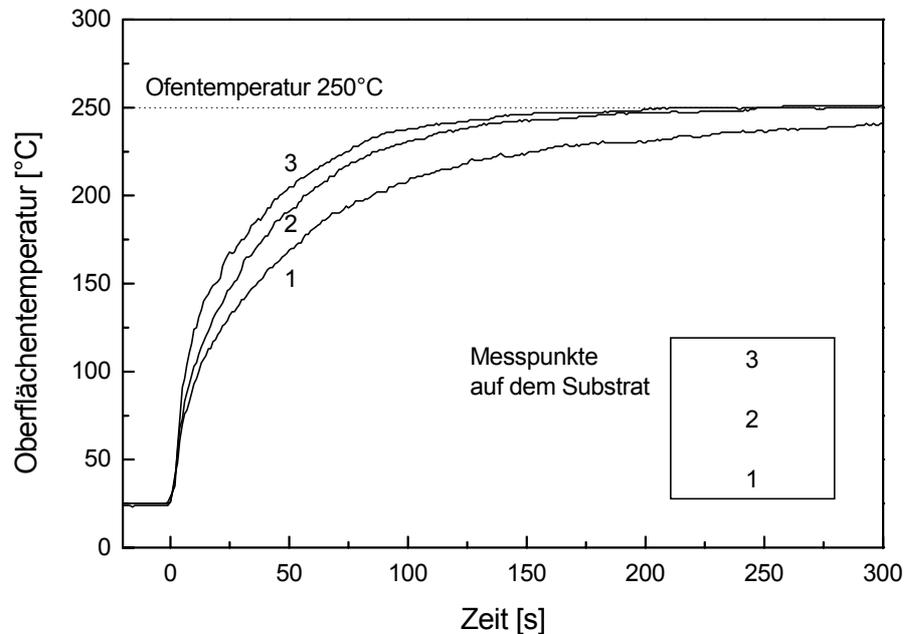


Abb. 46: Aufheizraten an der Oberfläche eines AF45-Substrates ($60 \times 60 \text{ mm}^2$, 1.1 mm) nach Platzieren in einem auf 250°C vorgeheizten Umluftofen in Abhängigkeit vom Ort der Messung. Aufbewahrung der Probe während der Messung senkrecht in einem Probenständer aus Stahl.

6.1.4 Thermoanalyse der Schichten

Das thermische Verhalten der Schichten wurde nach Trocknung an Luft bei 250°C (15 min) mittels DTA-TG untersucht. Die getrocknete Schicht wurde hierzu vom AF45-Substrat abgekratzt und unter N_2 bis 1000°C mit 5 K/min aufgeheizt (Abb. 47). Beide Schichten zeigen bis etwa 270°C einen stetigen Massenverlust, der auf eine unvollständige Trocknung schließen lässt. Die Thermolyse des getrockneten und damit bereits teilweise zersetzten Films vollzieht sich in mehreren Stufen im Wesentlichen bis etwa 550°C , wonach eine geringere, aber dennoch stetige Abnahme der Masse beobachtet wird. Im Falle der 12PDA-Schicht tritt ab 700°C erneut ein verstärkter Massenverlust auf. Hierbei verflüchtigen sich vermutlich vermehrt C-haltige Bestandteile, deren Anteil höher ist als bei der EDA-Schicht. Begleitet wird dieser Bereich von einem schwach ansteigenden DTA-Signal, während die EDA-Schicht ein zunehmend endothermes Signal aufweist.

Insgesamt finden sich in den TG-Kurven mehr Übereinstimmungen mit dem thermischen Verhalten der Lösungen, aus denen sie hergestellt wurden (s. Abschn. 5.4), als mit dem der

reinen Precursor-Verbindungen (s. Abschn. 4.3.1). Entsprechend ist auch von einer vermehrten Einlagerung von Lösemittelresten in den Schichten auszugehen.

Der Mo-Gehalt der Proben konnte nach Oxidation der Zersetzungsprodukte anhand des gebildeten MoO_3 bestimmt werden. Für die EDA-Schicht ergab sich ein Mo-Gehalt von 65 Gew.-%, für die 12PDA-Schicht von 61 Gew.-%, was in beiden Fällen um etwa 4 Gew.-% über den Werten der Lösungsrückstände liegt (s. Abschn. 5.4). Beide Werte deuten auf ein Schwefeldefizit gegenüber der MoS_2 -Stöchiometrie (60.0 Gew.-% Mo) durch Verbindungsbildung mit Kohlenstoff oder Bildung niedervalenter Mo-S-Phasen hin. Der höhere Mo-Anteil gegenüber den Lösungsrückständen wiederum lässt sich im Zusammenhang mit der großen Oberfläche der Schichten sehen, durch die der Austritt flüchtiger Bestandteile begünstigt wird.

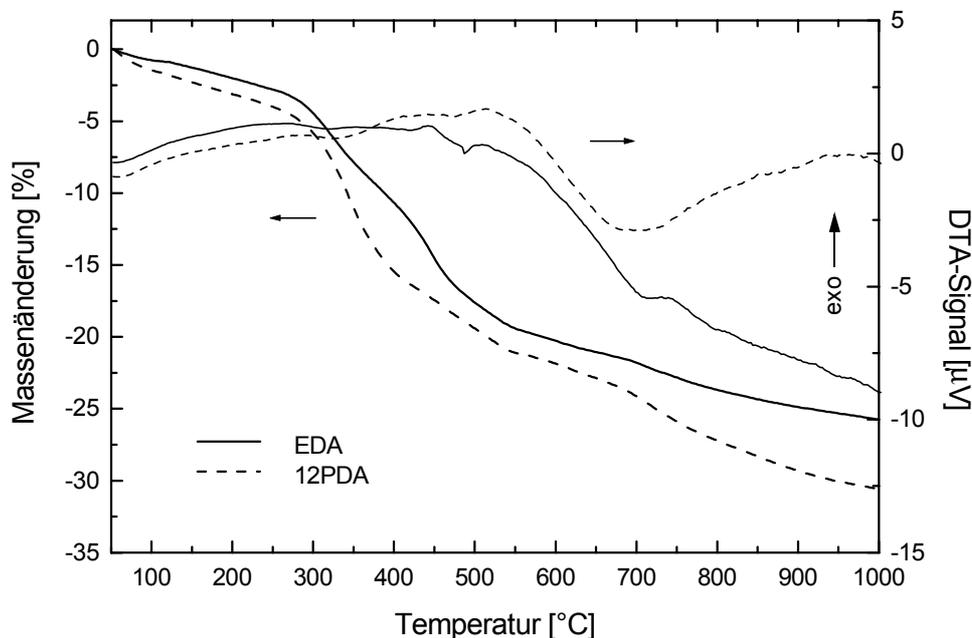


Abb. 47: DTA/TG abgekratzter Schichten (EDA, 12PDA) unter N_2 bei einer Heizrate von 5 K/min. Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min).

6.2 Zusammensetzung und Aufbau der Schichten

6.2.1 Schichtdicke und Schrumpfung

Die Schichtdicke der resultierenden MoS_x -Schichten lässt sich durch eine Reihe von Parametern beeinflussen. Während des Beschichtungsvorgangs wird zunächst über die Konzentration und die Spin-Coating-Parameter die grundlegende Dicke des Precursor-Films und damit die zur Verfügung stehende Substanzmenge festgelegt. In den nachfolgenden Schritten der thermischen Behandlung wird dann durch die Thermolyse und durch Entweichen flüchtiger

Bestandteile die endgültige Schichtdicke erreicht. Neben einer direkten Beeinflussung der Einzelschicht bietet sich zur Erhöhung der Schichtdicke auch die Mehrfachbeschichtung an.

Konzentrationsabhängigkeit

Für die Konzentrationsabhängigkeit der Schichtdicke nach Trocknung bei 250°C und nach Ausheizen bei 600°C folgt der in Abb. 48a für Schichten aus EDA-, 12PDA- und 13PDA-Lösungen dargestellte Verlauf. Bei gleicher molarer Konzentration ergeben die 12PDA-Lösungen wesentlich dickere Schichten als vergleichbare EDA- und 13PDA-Lösungen. Die erreichten Schichtdicken homogener, rissfreier Schichten liegen nach der Trocknung bei mindestens 900 nm für 12PDA- und 600 nm für EDA-Proben. Dickere Schichten zeigen dagegen Risse oder sind vollständig abgeblättert (eingeklammerte Werte, 1.5 M-Lösungen). Nach Ausheizen bei 600°C liegt die höchste Dicke rissfreier Schichten bei den 12PDA-Lösungen bei etwa 360 nm, während mit EDA- und 13PDA-Lösungen Schichtdicken von nur etwa 230 bzw. 200 nm erzielt werden konnten. Die maximal erreichbaren Schichtdicken ohne Rissbildung liegen jedoch vermutlich in allen Fällen noch geringfügig über diesen Werten.

Die Ursachen für die unterschiedlichen Schichtdicken lassen sich anhand des Spin-Coating-Modells von MEYERHOFER (s. Abschn. 2.4.4, Gl. (8)) diskutieren. Hiernach bestimmt bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit zunächst die Viskosität der Lösung maßgeblich die Schichtdicke, bevor in der Endphase der Beschichtung die Verdampfungsrate des Lösemittels der entscheidende Parameter wird. Ein derartiger Einfluss der Viskosität bestätigt sich bei der

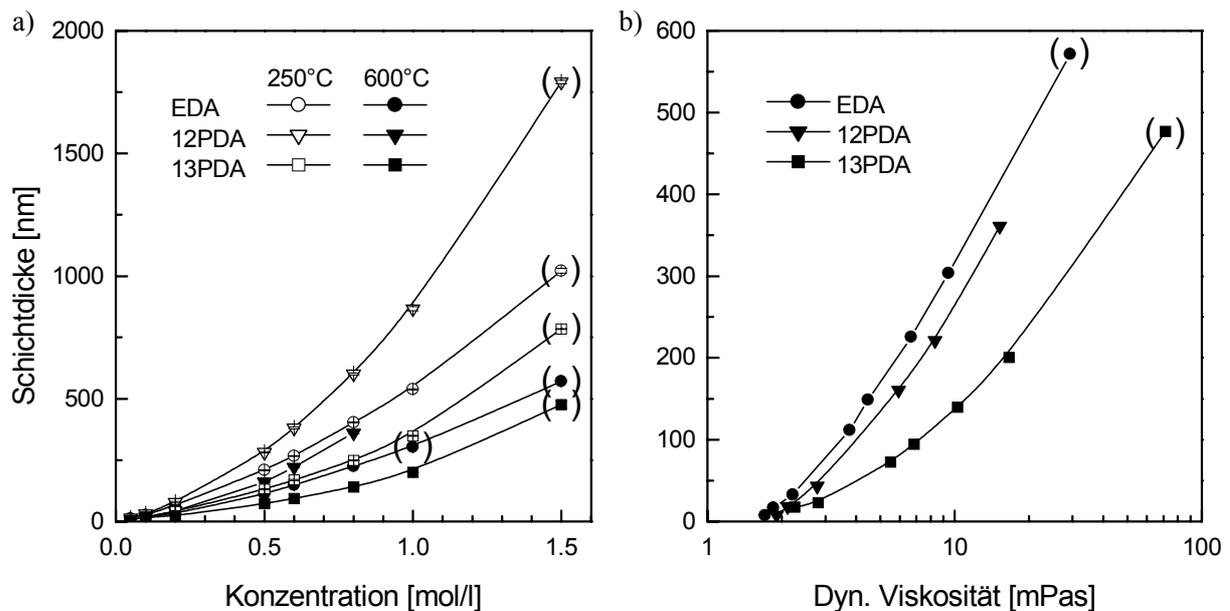


Abb. 48: Schichtdicke von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA, 13PDA) in Abhängigkeit von a) der molaren Konzentration und b) der dynamischen Viskosität der Beschichtungslösung. Herstellung: EDA-, 12PDA- und 13PDA-Lösung (0.05-1.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h). Eingeklammerte Werte zeigen Spannungsrisse an.

Betrachtung der Lösungsviskositäten (s. Abschn. 5.2.4, Abb. 32), in der die 12PDA-Lösungen gleichfalls die höchsten Werte aufweisen. Trägt man nach MEYERHOFER die Schichtdicke gegen die dynamische Viskosität auf (Abb. 48b), so zeigen die EDA-Lösungen geringfügig höhere Schichtdicken als die 12PDA-Lösungen, während die 13PDA-Lösungen wiederum die niedrigsten Schichtdicken ergeben. Der unterschiedliche Verlauf der Kurven wird verständlich, wenn man als Maß für die Verdampfungsrate die Siedepunkte der eingesetzten Lösemittel heranzieht (s.a. Tab. 28). EDA zeigt mit 117°C den niedrigsten Siedepunkt, verdampft somit schneller und hinterlässt entsprechend dickere Schichten. Einen vergleichbaren Siedepunkt besitzt 12PDA mit 120°C , während 13PDA mit 140°C deutlich höher siedet und entsprechend langsamer verdampft.

Auch bei Betrachtung der linearen Schrumpfung der Schichten (berechnet nach $1-d/d_0$) zwischen Trocknung bei 250°C und nachfolgendem Ausheizen bei 600°C zeigen sich entsprechende Unterschiede zwischen den Probenreihen (Abb. 49a). Die Schichten der EDA- und 12PDA-Reihe zeigen ab Konzentrationen von 0.2 mol/l eine Abnahme der Schrumpfung ausgehend von einem Maximum bei 0.50 bzw. 0.45 . Bei hohen Lösungskonzentrationen nehmen die EDA-Schichten dann einen nahezu konstanten Wert von etwa 0.44 an, was für die Proben des 12PDA aufgrund von Rissen in den Schichten nicht untersucht werden konnte. Im Gegensatz dazu beginnt die Abnahme der Schrumpfung bei den Proben der 13PDA-Reihe erst bei etwa $0.5\text{-}0.6\text{ mol/l}$ mit einem Wert von etwa 0.45 . Im Konzentrationsbereich kleiner 0.2 mol/l lassen sich bei allen Proben niedrigere Schrumpfungswerte beobachten.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich aus einer Auftragung der Schrumpfung in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach Trocknung (Abb. 49b). Während die Schrumpfung der EDA-Probenreihe den bereits dargestellten Verlauf mit konstanten Werten ab etwa 200 nm Schichtdicke zeigt, ergibt sich für die Schrumpfung der 12PDA- und 13PDA-Proben ein vergleichbarer Verlauf mit einer nahezu linearen Abnahme der Schrumpfung mit der Schichtdicke. Bei Schichtdicken kleiner etwa 50 nm liegen die Schrumpfungswerte wiederum bei allen Proben niedriger.

Die Abnahme der Schrumpfung mit der Schichtdicke deutet auf eine eingeschränkte Verdampfung flüchtiger Komponenten in den dickeren Schichten hin. Eine derartige Behinderung lässt sich anhand des Trocknungsprozesses erklären, bei dem zunächst bedingt durch den Aufheizprozess eine Verdampfung und Verdichtung an der Oberfläche stattfindet, die den Durchtritt weiterer Stoffe erschwert. So lassen sich auch die bei gleicher Schichtdicke (s. Abb. 49b) um $0.03\text{-}0.05$ niedrigeren Schrumpfungswerte der 12PDA- und 13PDA-basierten Schichten auf eine verstärkte Einlagerung organischer Anteile zurückführen. Die Annahme einer bereits verminderten Dicke der getrockneten Schichten höherer Dicke scheint dagegen nicht plausibel.

Die niedrigen Schrumpfungswerte sehr dünner Schichten (0.05 bzw. 0.1 mol/l) lassen sich nicht allein durch den höheren Fehler bei der Schichtdickenmessung dünnerer Schichten erklären. Vielmehr kann als mögliche Ursache der niedrigeren Schrumpfung eine oberflächennahe Verdampfung des Lösemittels während des Spin-Coating angenommen werden

[231], die zu einer lösemittelarmen, verdichteten Oberflächenschicht mit einer Dicke von einigen 10 nm führt. Entsprechend dem geringeren Lösemittelgehalt nach dem Spin-Coating fällt die relative Schrumpfung der Schichten nach Trocknung und Ausheizen niedriger aus. Der Anteil dieser Oberflächenschicht an der gesamten Dicke und damit ihr Einfluss auf das Trocknungsverhalten nimmt mit zunehmender Schichtdicke entsprechend ab.

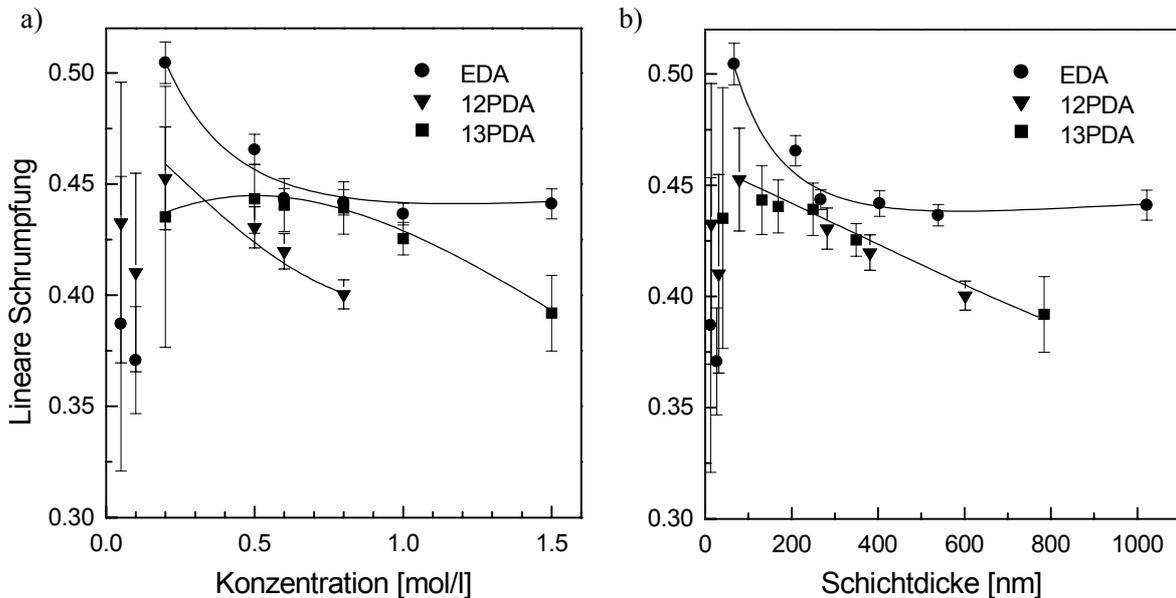


Abb. 49: Lineare Schrumpfung von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA, 13PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von a) der molaren Konzentration und b) der Schichtdicke nach Trocknung. Herstellung: EDA- (0.05-1.5 M), 12PDA- (0.05-0.8 M) und 13PDA-Lösung (0.2-1.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h).

Temperaturabhängigkeit

Die Verdampfung des Lösemittels sowie die Zersetzung des Precursors führen während der Temperaturbehandlung zu einer stetigen Abnahme der Schichtdicke, die in Abb. 50a für Schichten aus EDA- und 12PDA-Lösungen im Temperaturbereich von 80 bis 800°C aufgezeigt ist. In beiden Fällen ist ein sehr ähnlicher Verlauf der Schichtdickenabnahme mit der Temperatur zu erkennen. Die Trocknungsphase bis 150°C zeigt eine hohe Abnahme der Dicke, ist jedoch nur für 12PDA-Schichten wiedergegeben, da entsprechende EDA-basierte Schichten auskristallisierten. Nachfolgend zeigt sich bei EDA-basierten Schichten ein Plateau bei 200-250°C, das auf ein stabiles Zwischenprodukt hindeutet, wohingegen die Schichtdicke der 12PDA-basierten Schichten in diesem Temperaturbereich weiter stark abnimmt. Anhand der thermoanalytischen Ergebnisse (s. Abschn. 4.3.1) lässt sich dieser Bereich der Bildung von MoS₃ zuordnen.

Bei 300°C tritt eine starke Abnahme der Dicke auf, die teilweise auf die längere Ausheizdauer der ab dieser Temperatur durchgeführten Temperaturbehandlung unter N₂ zurückzu-

führen ist. Hieran schließt sich von 300 bis 500°C ein Bereich mit geringerer Dickenabnahme an, dem die Bildung von MoS_2 aus MoS_3 und die damit verbundene Abgabe von Schwefel zugrunde gelegt werden kann. Bei 600°C wird erneut eine stärkere Abnahme erkennbar, nach der sich die Abnahme im Falle der EDA-basierten Schichten deutlich verringert.

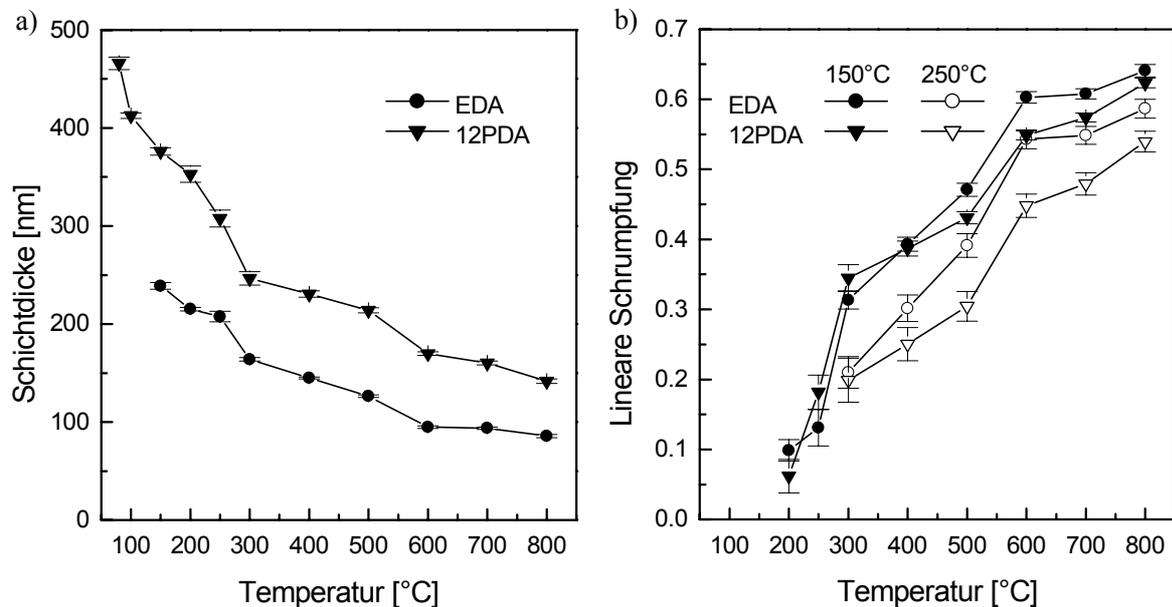


Abb. 50: a) Schichtdicke und b) lineare Schrumpfung bezogen auf die Dicke bei 150 bzw. 250°C von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf Si-Substraten in Abhängigkeit von der Temperatur. Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 80-250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300-800°C unter N_2 (1 h).

Die lineare Schrumpfung während der Temperaturbehandlung ist in Abb. 50b bezogen auf die Dicke nach Trocknung sowohl bei 150°C, bei der die Zersetzung beginnt, als auch bei 250°C dargestellt, da dies die in der Regel verwendete Trocknungstemperatur war. Die Kurven lassen sich ebenfalls in drei Bereiche unterteilen. Bis 300°C findet die angesprochene Zersetzung des Precursors unter Bildung von MoS_3 statt, bei der die Schichtdicke zunächst stark abnimmt. Der folgende Bereich zwischen 300 und 600°C ist anfänglich durch eine geringe Schrumpfung der Schichten gekennzeichnet, die sich zwischen 500 und 600°C dann jedoch verstärkt. In dieser Phase findet neben der Zersetzung des MoS_3 vermutlich ein vermehrter Austritt organischer Reste statt. Ab 600°C wird dann nur noch eine verminderte Abnahme der Schichtdicke beobachtet.

Die Gesamtschrumpfung der Schichten zwischen der Trocknung und dem Ausheizen bei 800°C liegt für die Schichten der EDA- und 12PDA-Reihe bei 0.64 bzw. 0.62 bezogen auf 150°C und bei 0.59 bzw. 0.54 bezogen auf 250°C. Auch hier zeigen die 12PDA-Schichten eine geringere Schrumpfung als die EDA-Schichten.

Einfluss der Trocknungsdauer und Vakuumtrocknung

Neben der Temperatur der Trocknung besitzt auch deren Dauer einen Einfluss auf die Dicke der Schichten, da sich der Anteil entweichender Bestandteile mit der Trocknungsdauer erhöht. Der angesprochene Zusammenhang ist in Abb. 51a für die Trocknung bei 250°C an Luft während 30 bis 900 s (15 min) und nach anschließendem Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h) jeweils für Schichten aus EDA-, 12PDA- und 13PDA-Lösungen dargestellt. Kürzere Trocknungszeiten reichen nicht zur Bildung homogener, kristallisationsfreier Schichten aus (s.a. Abschn. 6.1.3).

Die Schichtdicke der getrockneten Filme nimmt in den drei Probenreihen, insbesondere der 12PDA-Reihe, mit der Dauer der Trocknung fortschreitend ab. Bei den ausgeheizten Schichten dagegen ist die Abhängigkeit der Schichtdicken von der Dauer der Trocknung nur noch gering ausgeprägt. Die hohe Schichtdickenabnahme der getrockneten 13PDA-Proben zwischen 30 und 60 s weist auf eine unvollständige Trocknung, bedingt durch den höheren Siedepunkt des 13PDA, hin.

Die Schrumpfung der Schichten zwischen Trocknung und Ausheizen (Abb. 51c) zeigt für die EDA- und 13PDA-Schicht zwischen 30 und 60 s zunächst eine starke Abnahme. Im weiteren Verlauf ändert sich die Schrumpfung dann jedoch nur noch geringfügig, was wiederum auf eine unvollständige Trocknung bei kurzen Trocknungszeiten hindeutet. Die höhere Schrumpfung der EDA-Proben gegenüber den 13PDA-Proben lässt vor dem Hintergrund der nahezu gleichen Dicke nach Ausheizen vermuten, dass erstere während der Trocknung mehr Lösemittel einlagern. Im Gegensatz dazu zeigt sich in der 12PDA-Reihe eine stetige Abnahme der Schrumpfung, was sich auf die höhere Schichtdicke und damit verbunden einen erschwerten Austritt der flüchtigen Komponenten zurückführen lässt. Die Schrumpfungswerte der 12PDA- und 13PDA-Proben sind nach Trocknung während 900 s gleich.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden die Schichten nach der Trocknung 20 h lang unter dynamischem Vakuum bei 250°C behandelt, bevor sie bei 600°C ausgeheizt wurden (Abb. 51, rechte Seite). Bei dieser Vakuumbehandlung nimmt die Schichtdicke gegenüber der Ausgangsdicke nach der Trocknung stark ab, wie ein Vergleich mit Abb. 51a (links daneben) demonstriert. Auffällig ist jedoch, dass zuvor länger getrocknete Proben nach der Vakuumbehandlung höhere Schichtdicken aufweisen. Entsprechend nimmt die Schrumpfung der Schichten (Abb. 51d) nach der Vakuumbehandlung mit der Dauer der vorhergehenden Trocknung ab. Dies äußert sich insbesondere im Falle der 13PDA-basierten Schicht mit einer Schrumpfung von lediglich 0.02.

Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die bereits länger getrockneten Proben nahezu vollständig zersetzt sind und der Anteil flüchtiger Bestandteile geringer ist, so dass sich die Dicke bei 250°C nur noch wenig ändert. Während des Ausheizens schrumpfen diese Schichten dagegen stärker, so dass die Schichtdicke und die Gesamtschrumpfung (Abb. 51d) in etwa die gleichen Werte wie ohne die Vakuumbehandlung erreichen.

Die Ergebnisse lassen vermuten, dass die Vakuumbehandlung während der Trocknung ähnliche Auswirkungen auf die Schichtdicke und Schrumpfung hat wie ein langes Trocknen an Luft. Es zeigt sich aber auch, dass eine Trocknungszeit von 900 s (15 min) noch nicht ausreicht, um die Schichten vollständig zu zersetzen und die flüchtigen Bestandteile, vor allem die organischen Reste, zu entfernen.

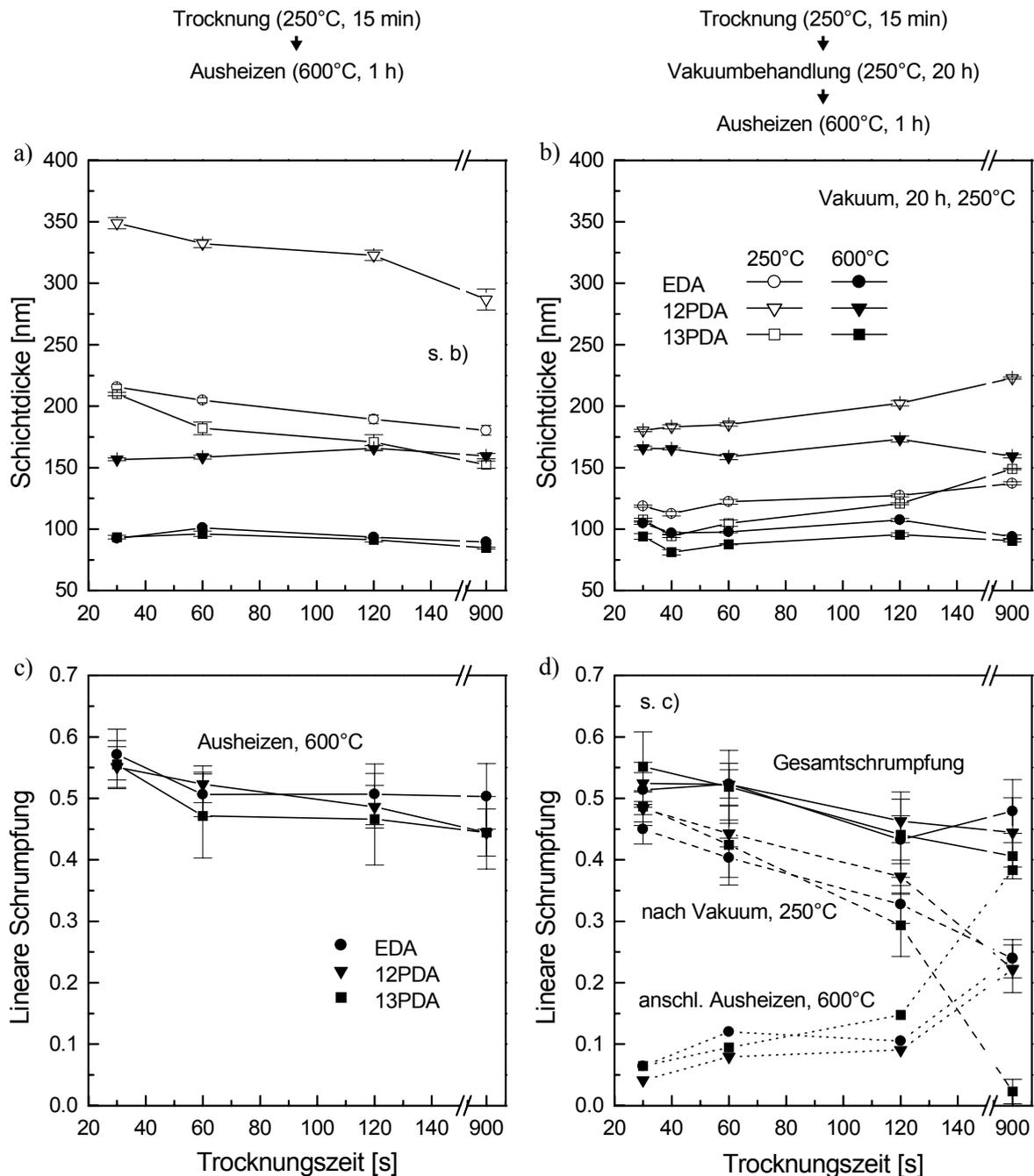


Abb. 51: Schichtdicke (obere Reihe) und lineare Schrumpfung (untere Reihe) von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA, 13PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Dauer der Trocknung. Rechte Seite: nach Trocknung, linke Seite: nach Trocknung und zwischenzeitlicher Vakuumbehandlung bei 250°C (20 h). Herstellung: EDA-, 12PDA- und 13PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (30-900 s); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h).

Ausheizen unter Vakuum

Schichten auf AF45-Substraten wurden im Vakuum bei 600°C während 1 h ausgeheizt, da bei dieser Behandlung eine Verringerung des Anteils organischer Verunreinigungen erwartet wurde. Nach dem Ausheizen ergaben sich jedoch Schichtdicken von 114 und 183 nm für die EDA- bzw. 12PDA-Schichten, die somit wesentlich über den Dicken der unter N₂ ausgeheizten Proben mit Werten von 84 und 158 nm lagen. Als Ursache für die höheren Schichtdicken im Vakuum lassen sich eine offenere Struktur der Schichten aufgrund entweichender Bestandteile oder aber der umgekehrte Fall einer Verhinderung des Austritts der flüchtigen Bestandteile diskutieren.

Einfluss der Mehrfachbeschichtung

Dickere MoS_x-Schichten sind durch Mehrfachbeschichtung zugänglich, wobei zwei unterschiedliche Wege der thermischen Behandlung untersucht wurden. Hierzu wurden die aufgetragenen Schichten entweder zunächst lediglich bei 250°C getrocknet und anschließend im Gesamt-Schichtpaket bei 600°C ausgeheizt oder aber jeweils vollständig getrocknet und ausgeheizt. Die direkte Aufbringung eines weiteren Precursor-Films direkt nach dem Spin-Coating ohne Zwischentrocknung führte dagegen zu einer teilweisen Auflösung des darunter liegenden Films durch die Beschichtungslösung und wurde deshalb nicht weiter verfolgt.

In Abb. 52a sind die erzielten Schichtdicken für bis zu drei Schichten nach Trocknung bei 250°C und nach Ausheizen bei 600°C aufgeführt. Die erreichte Schichtdicke nach Zwischentrocknung liegt für die 3-Schichtsysteme bei etwa 0,6 und 1 µm für EDA- bzw. 12PDA-basierte Schichten, doch zeigen diese Schichten nach dem Ausheizen Spannungsrisse (eingeklammerte Werte). Die entsprechenden Zweifach-Schichten mit Dicken von etwa 200 bzw. 370 nm sind dagegen homogen und rissfrei. Anders verhalten sich dagegen die Schichtpakete aus vollständig ausgeheizten Einzelschichten, bei denen Dreifach-Schichtsysteme mit einer Dicke von 320 bzw. 520 nm Dicke ohne Risse hergestellt werden konnten. Unabhängig von der Art der Herstellung sind die Schichtdicken der beiden EDA-Reihen nahezu identisch, wohingegen in den 12PDA-Proben höhere Schichtdicken bei den zwischentrockneten Schichten gegenüber den ausgeheizten Einzelschichten auftreten.

Zur weiteren Diskussion ist in Abb. 52b die Dicke der jeweils aufgetragenen Schichten dargestellt. Aus der Auftragung lässt sich erkennen, dass bei der Zwischentrocknung die Dicke jeder weiteren Schicht zunimmt, insbesondere im Falle der 12PDA-Reihe. Der zunehmende Schichtdickenzuwachs lässt sich nicht allein durch die veränderte Oberflächenbeschaffenheit des beschichteten Substrates erklären, da diese sich lediglich auf die zweite Schicht auswirken sollte. Vielmehr kann hier angenommen werden, dass der erschwerte Austritt flüchtiger Thermolyseprodukte aus den unteren Schichten, ähnlich wie dies auch bei der Trocknung dicker Schichten beobachtet wurde, für diesen Zuwachs verantwortlich ist. Für einzeln ausgeheizte Schichten ergibt sich im Gegensatz dazu ein nahezu konstanter Zuwachs,

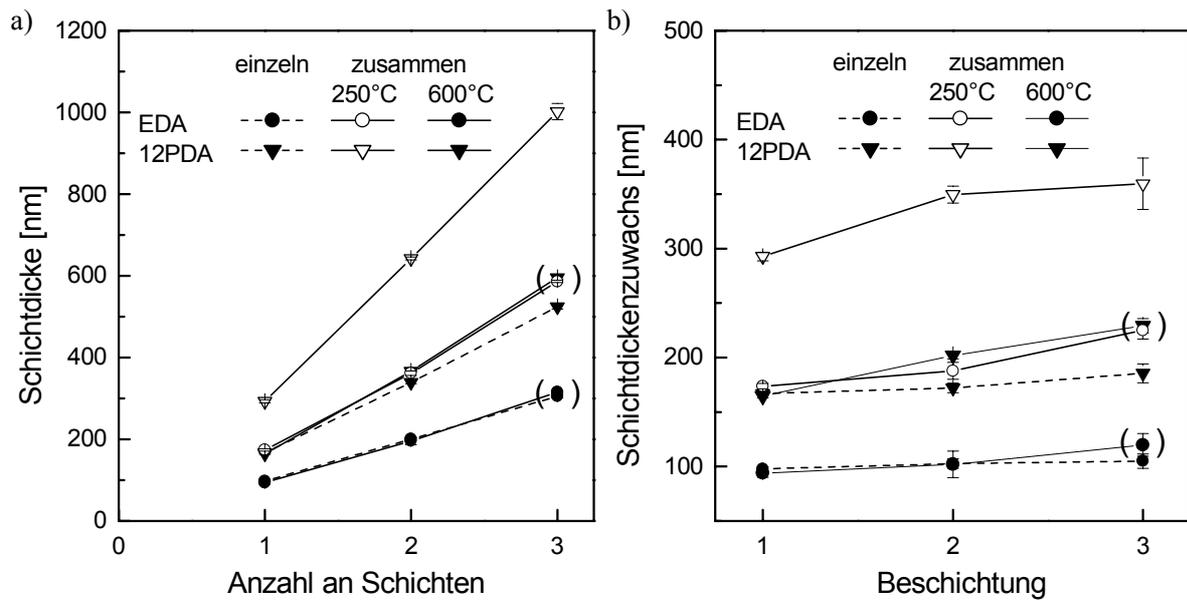


Abb. 52: a) Schichtdicke und b) Schichtdickenzuwachs von MoS_x -Mehrschichten (EDA, 12PDA) einzeln sowie zusammen ausgeheizter Einzelschichten. Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h). Eingeklammerte Werte zeigen Spannungsrisse an.

der bei den 12PDA-basierten Schichten aber dennoch einen leichten Anstieg bei der dritten Schicht aufweist. Da die Einzelschichten jeweils vollständig ausgeheizt wurden, spielt der Austritt flüchtiger Bestandteile früher Schichten nur eine untergeordnete Bedeutung und jede weitere Schicht kann als mehr oder weniger eigenständig betrachtet werden.

Aus den in Abb. 53 gezeigten Schrumpfungswerten für zwischentrocknete Schichten lassen sich ähnliche Folgerungen wie aus dem Schichtdickenzuwachs ableiten. In der EDA-Reihe bleibt die Schrumpfung nach Trocknung weitgehend unabhängig von der Anzahl der aufgetragenen Schichten, während in der 12PDA-Reihe eine Abnahme der Schrumpfung mit insgesamt niedrigeren Schrumpfungswerten zu beobachten ist. Auch hier deuten die Ergebnisse darauf hin, dass in den 12PDA-basierten Schichten der Austritt flüchtiger Bestandteile während des Ausheizens erschwert ist. Dass diese Unterschiede der Schrumpfung zwischen der EDA- und 12PDA-Reihe jedoch nicht allein aus den unterschiedlichen Schichtdicken resultieren, zeigt sich aus Abb. 53b, in der die Schrumpfung in Abhängigkeit von der Dicke der Schichten nach der Trocknung aufgetragen ist.

Während sich die zwischentrockneten Schichten somit wie dicke Einzelschichten verhalten und auch entsprechend geringere Schrumpfungen aufweisen, können die jeweils vollständig ausgeheizten Schichten als Abfolge einzelner Schichten betrachtet werden.

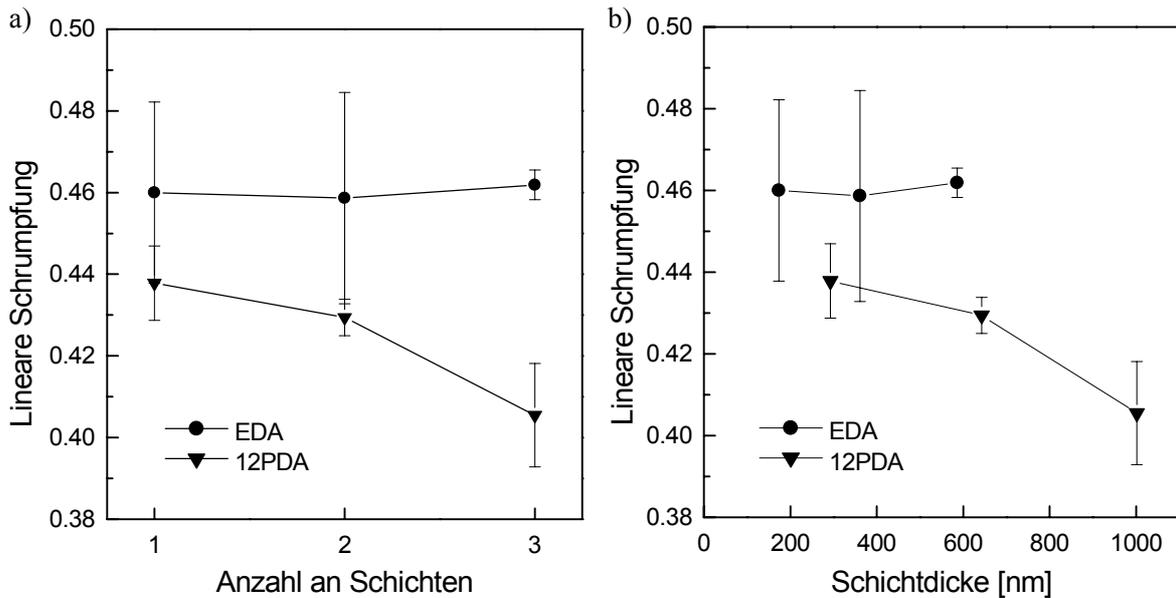


Abb. 53: Lineare Schrumpfung zwischengetrockneter MoS_x-Mehrschichten (EDA, 12PDA) in Abhängigkeit von a) der Anzahl der Schichten und b) der Gesamtschichtdicke; Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen des Gesamtschichtpakets bei 600°C unter N₂ (1 h).

6.2.2 SNMS-Tiefenprofile

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Schichten wurden tiefaufgelöste Analysen mit Hilfe der Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) durchgeführt. Neben den Elementen Mo und S als schichtbildende Bestandteile, wurde vor allem der Kohlenstoff-Gehalt der Schichten untersucht, da sich bereits bei den Thermolyseprodukten der Precursoren (s. Abschn. 4.3.3) organische Rückstände fanden. Als weitere Verunreinigung wurde der Sauerstoff-Gehalt untersucht, um atmosphärische Einflüsse während der Beschichtung oder Reaktionen mit dem Substrat zu erkennen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass Sauerstoff häufig als Restgas in der Analyseapparatur vorkommt und die nachgewiesene Sauerstoff-Konzentration somit als Obergrenze anzusehen ist. Bei allen Proben wurde darüber hinaus der Gehalt an Silizium als Bestandteil des Substrates detektiert, dessen Schnittpunkt mit den Kurven der Schichtbestandteile als Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht interpretiert wurde.

Da sich bei den ersten Messungen, vermutlich aufgrund einer Aufladung der Proben, Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Molybdän-Gehaltes ergaben, wurden bei den nachfolgenden Proben zunächst Empfindlichkeitsfaktoren für Mo und S an einem polykristallinen MoS₂-Standard bestimmt. Da dennoch zeitliche Schwankungen der Intensitätsverhältnisse beider Elemente auftraten, werden die Signale nur innerhalb der unmittelbar aufeinanderfolgend analysierten Proben einer Probenreihe ausgewertet.

Einfluss der Ausheiztemperatur

Aufbau und Zusammensetzung der Schichten wurden zunächst an EDA- und 12PDA-Proben auf Si-Substraten nach Temperaturbehandlung bei 250, 600 und 800°C untersucht. Die zugehörigen Abbildungen 54 und 55 zeigen auf der linken Seite jeweils die Atomanteile der detektierten Elemente, auf der rechten Seite die Atomverhältnisse der Elemente Mo, S und C untereinander. Da die Empfindlichkeitsfaktoren dieser Proben wie bereits oben angeführt ohne Standard bestimmt wurden, muss von Abweichungen im Absolutgehalt der untersuchten Elemente und in den Atomverhältnissen ausgegangen werden. Innerhalb dieser Reihe lassen sich jedoch durchaus vergleichende Aussagen treffen, da die Proben unter ähnlichen Bedingungen vermessen wurden.

Allen Proben gemeinsam ist eine dünne Oberflächenschicht mit erhöhtem Sauerstoff-Gehalt während der ersten 10-15 Sputtersekunden. Bedingt wird diese durch Adsorption, insbesondere von Wasser und atmosphärischen Gasen, und durch reaktive Veränderung an der Oberfläche während der Lagerung an Luft. Die vermeintlich erhöhte Konzentration an Si an der Oberfläche der bei 600 und 800°C ausgeheizten Proben lässt sich auf eine Eindiffusion von N₂ während des Ausheizens zurückführen, der mit $m/z = 28$ das gleiche Masse-Ladungs-Verhältnis wie Si aufweist.

Die bei 250°C getrocknete EDA-Probe zeigt in ihrer Zusammensetzung leichte Schwankungen über die Dicke der Schicht, die auf eine unvollständige Trocknung schließen lassen. In ähnlicher Weise lässt sich auch der zum Substrat hin erhöhte Schwefel-Gehalt der 12PDA-Probe durch die große Dicke der Schicht (308 nm) und das dadurch erschwerte Entweichen während der kurzen Trocknungsphase erklären.

Bei den 600°C- und 800°C-Proben zeigt die Element-Tiefenverteilung einen nahezu über den gesamten Schichtbereich konstanten Mo-Gehalt, während der Schwefel-Anteil zur Oberfläche hin anwächst. Im selben Bereich lässt sich eine Verringerung des Kohlenstoff-Anteils erkennen, der auf eine oberflächennahe Diffusion aus dem Schichtmaterial hindeutet. Die Dicke der Verarmungszone an Kohlenstoff beträgt bei 600°C etwa 30 bis 40 nm, ist jedoch nur schwach ausgeprägt, und wächst bei 800°C auf 40 bis 50 nm an, wobei der Kohlenstoff-Gehalt an der Oberfläche auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes abnimmt.

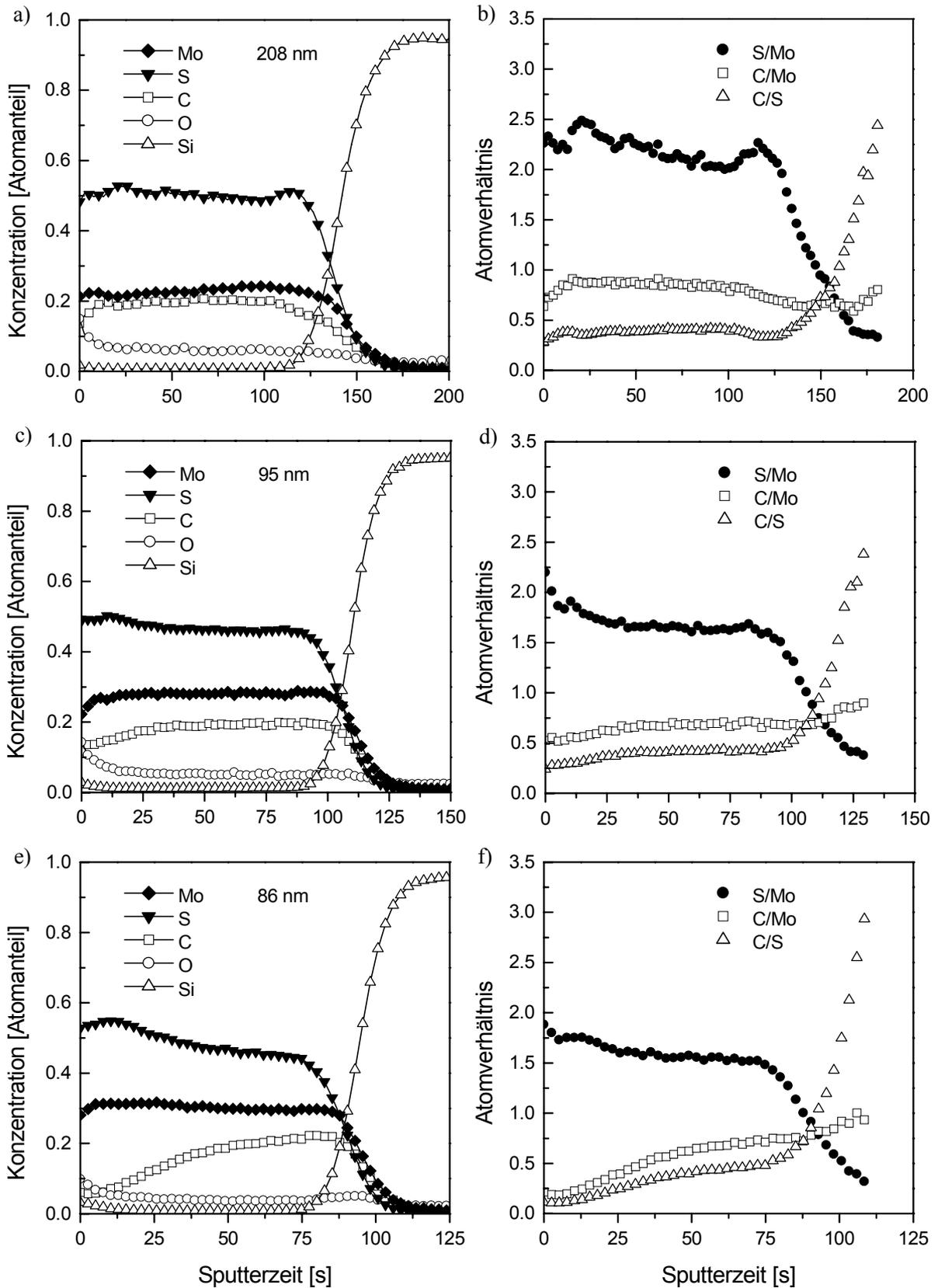


Abb. 54: SNMS-Tiefenprofile von MoS_x -Schichten (EDA) auf Si-Substraten nach Temperaturbehandlung bei 250°C (obere Reihe), 600°C (mittlere Reihe) und 800°C (untere Reihe). Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600 bzw. 800°C unter N_2 (1 h).

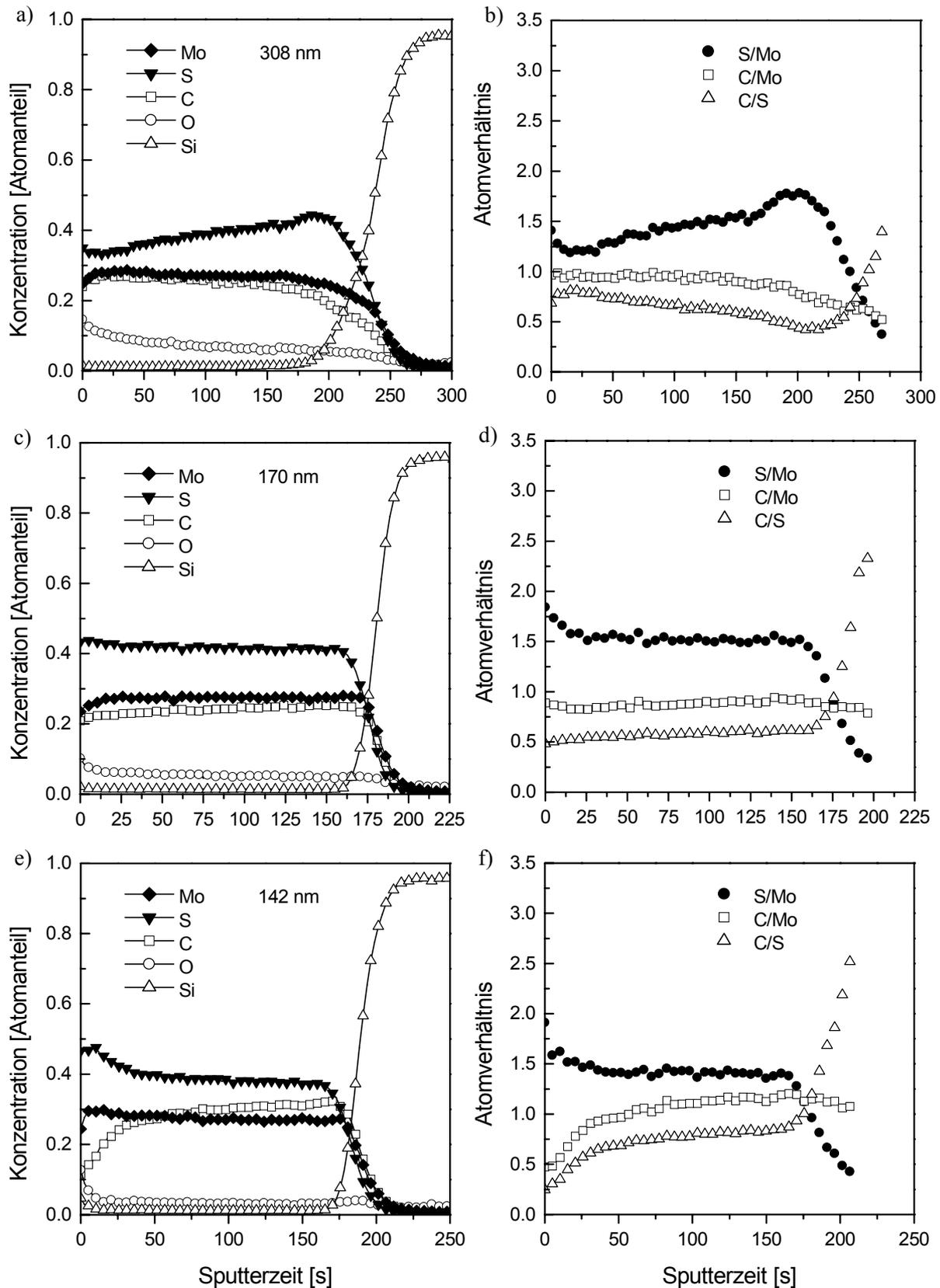


Abb. 55: SNMS-Tiefenprofile von MoS_x-Schichten (12PDA) auf Si-Substraten nach Temperaturbehandlung bei 250°C (obere Reihe), 600°C (mittlere Reihe) und 800°C (untere Reihe). Herstellung: 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600 bzw. 800°C unter N₂ (1 h).

In beiden Probenreihen nimmt das S/Mo-Verhältnis von 250°C nach 800°C ab, wie es für die Zersetzung des MoS_3 zu erwarten ist. Neben Mo und S weisen die Schichten vor allem einen hohen Kohlenstoff-Gehalt auf, der im Falle der 12PDA-Proben höher liegt als bei den EDA-Proben. Dies deckt sich mit den Analyseergebnissen der zersetzten Precursor-Pulver (s. Abschn. 4.3.3). Als weitere Verunreinigung zeigen die Schichten Sauerstoff, dessen Herkunft vermutlich in einer Wasseraufnahme während der Beschichtung und der Trocknung liegt. Mit zunehmender Ausheiztemperatur nimmt dessen Gehalt in den Schichten jedoch ab.

Um die Zusammensetzung der EDA- und 12PDA-Schichten direkt vergleichen zu können, wurden zwei bei 600°C ausgeheizte Schichten mit vergleichbarer Schichtdicke (etwa 220 nm) analysiert. Die betreffenden Schichten wurden aus Lösungen unterschiedlicher Konzentration (EDA: 0.8 M; 12PDA: 0.6 M) hergestellt. Abb. 56 zeigt für beide Proben eine sehr ähnliche Zusammensetzung, die sich lediglich im Kohlenstoff-Gehalt merklich unter-

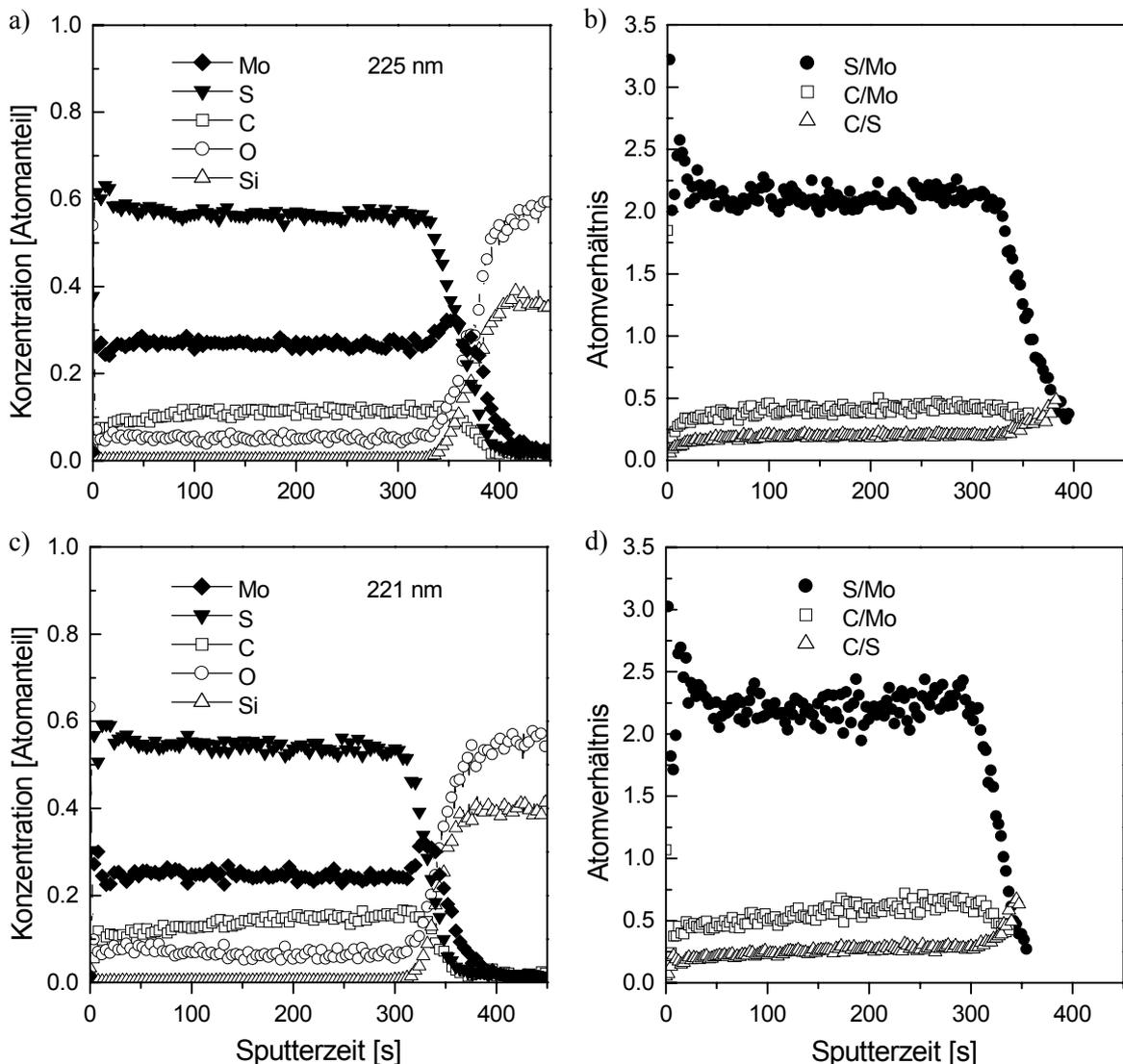


Abb. 56: SNMS-Tiefenprofile von MoS_x -Schichten mit vergleichbarer Schichtdicke von ca. 220 nm auf AF45-Substraten. Herstellung: EDA- (obere Reihe; 0.8 M) und 12PDA-Lösung (untere Reihe; 0.6 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h).

scheidet. Die Elementkonzentrationen dieser und der im Folgenden dargestellten Proben wurden anhand eines MoS_2 -Standards geeicht, so dass die erhaltenen Konzentrationen direkt verglichen werden können. Demnach weisen beide Proben mit einem S/Mo-Verhältnis von etwa 2.4 bzw. 2.5 einen Schwefelüberschuss gegenüber der MoS_2 -Stöchiometrie auf. Die EDA-Probe besitzt einen C-Gehalt von etwa 12 Atom-%, während die 12PDA-Probe mit etwa 16 Atom-% deutlich mehr Kohlenstoff enthält. Dies drückt sich auch im C/Mo-Verhältnis aus, das im ersten Fall bei ca. 0.44, bei letzterem dagegen bei ca. 0.63 liegt. Trotz des höheren Kohlenstoff-Anteils weisen die 12PDA-Proben ein etwas höheres S/Mo-Verhältnis auf, so dass nicht davon ausgegangen werden kann, dass der Kohlenstoff allein in Verbindungen mit dem Mo auftritt.

Der Aufbau der Schichten ist weitgehend homogen, lediglich in den oberen 40 nm zeigt sich eine Abnahme des Kohlenstoff-Gehaltes in Verbindung mit einem Anstieg des Schwefel-Anteils. Dieser gegenläufige Verlauf der S- und C-Anteile bei konstantem Mo-Gehalt lässt vermuten, dass beide Elemente zumindest teilweise in einer gemeinsamen Verbindung mit Molybdän vorliegen. Im Falle der 12PDA-Probe nimmt der Kohlenstoff-Gehalt vermutlich infolge Diffusion und oberflächlichem Entweichen vom Substrat zur Oberfläche stetig ab, während die EDA-Probe einen nahezu konstanten Kohlenstoff-Gehalt aufweist. An der Oberfläche zeigen beide Proben einen identischen Gehalt an Kohlenstoff, was wiederum die Vermutung stützt, dass neben einem an Mo gebundenen Kohlenstoff-Anteil auch ein mehr oder weniger flüchtiger Anteil frei vorliegt.

Im Falle der 12PDA-Probe steigt der C-Gehalt zum Substrat hin leicht an, während die EDA-Probe einen nahezu konstanten C-Gehalt im Inneren der Schicht aufweist. Auffällig ist der Anstieg der Mo-Konzentration in einer 10-20 nm dicken Zwischenschicht zum Substrat, in der es möglicherweise zur Bildung oxidischer Mo-Phasen kommt. Vergleichbare Schichten auf Si-Substraten zeigen diesen Anstieg nicht (s. Abb. 54, 55). Der nachgewiesene Sauerstoff-Gehalt beider Proben ist vergleichbar. Die Schwankungen der Sauerstoff-Signale lassen jedoch einen apparativen Einfluss vermuten, so dass der tatsächliche Sauerstoff-Gehalt der Schichten niedriger zu sein scheint.

Einfluss der Trocknungs- und Ausheizbedingungen

Die Auswirkungen der thermischen Behandlung auf die Zusammensetzung und den Aufbau der Schichten wurden weiterhin anhand der Trocknungsdauer und unterschiedlicher Vakuumbehandlungen untersucht. Analysiert wurden kurz getrocknete (30 s) (Abb. 57, obere Reihe), im Vakuum während 20 h getrocknete Proben (mittlere Reihe), sowie im Vakuum bei 600°C ausgeheizte Proben (untere Reihe).

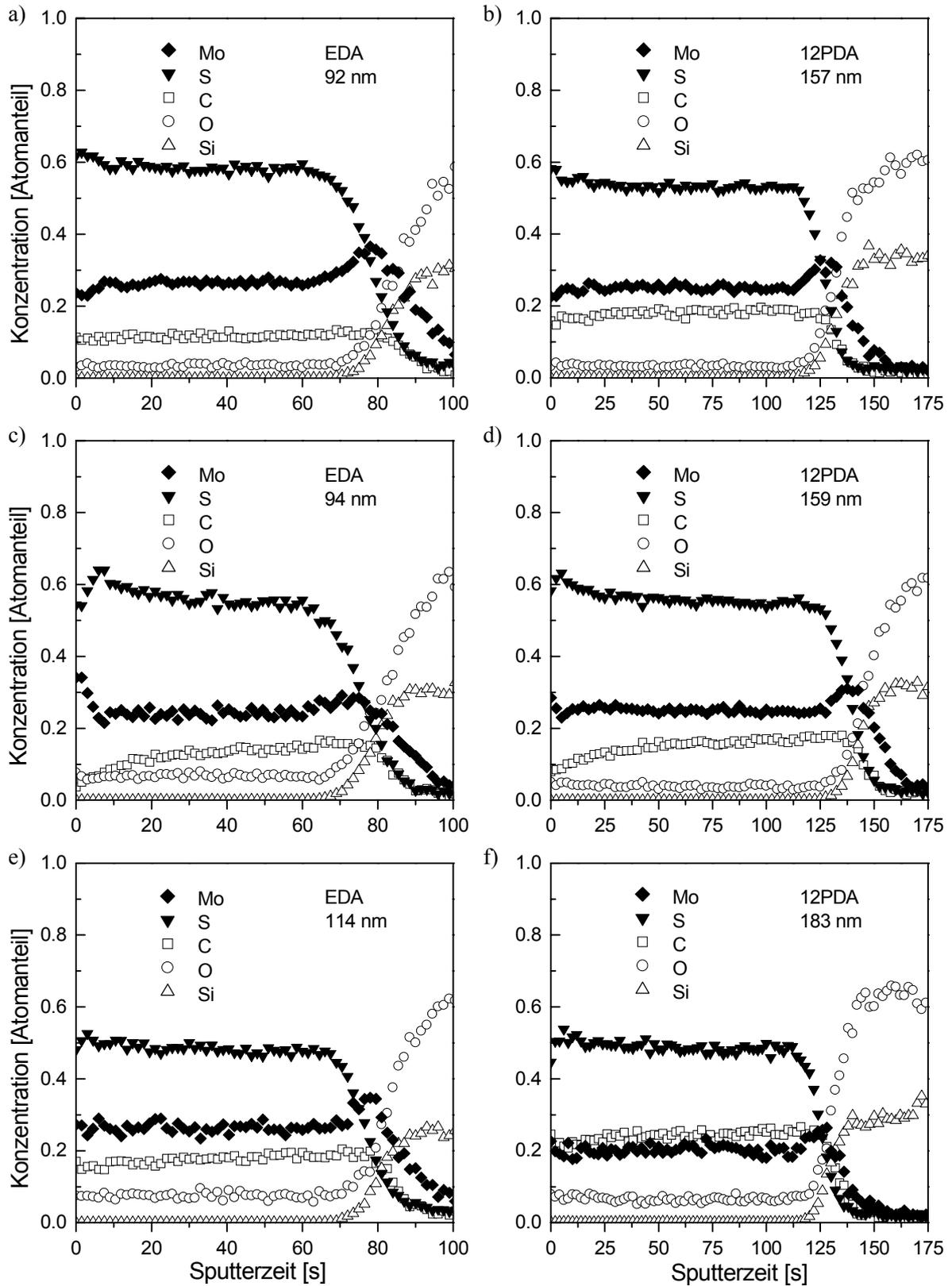


Abb. 57: SNMS-Tiefenprofile unterschiedlich getrockneter MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten. Herstellung: EDA- (linke Seite) und 12PDA-Lösung (rechte Seite) (0.5 M);
 oben: 30 s Trocknung an Luft bei 250°C, Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h);
 mitte: 20 h Trocknung im Vakuum bei 250°C, Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h);
 unten: 15 min Trocknung an Luft bei 250°C, Ausheizen bei 600°C im Vakuum (1 h).

Nach kurzer Trocknung (30 s) zeigt sich ein homogener Aufbau der Schichten mit einem konstanten Kohlenstoff-Gehalt. Hingegen zeigen die im Vakuum getrockneten Proben eine deutliche Verarmung an Kohlenstoff nahe der Oberfläche und damit einhergehend einen Anstieg des Schwefel-Anteils. Der Molybdän-Gehalt wiederum ist konstant. Anders verhalten sich die im Vakuum ausgeheizten Proben, deren Zusammensetzung eine sehr hohe Konstanz über die gesamte Schichtdicke hin aufweist. Der Kohlenstoff-Gehalt scheint gegenüber der unter N_2 ausgeheizten Probe (Abb. 54, mittlere Reihe) unverändert. Wie zuvor liegt auch in dieser Reihe der Kohlenstoff-Gehalt der 12PDA-Proben höher als in den EDA-Proben.

Die Auswirkungen langer Ausheizzeiten auf die Schichtzusammensetzung einer EDA-Probe sind in Abb. 58 nach thermischer Behandlung bei 600°C unter N_2 während 10 h dargestellt. Gegenüber den zuvor beschriebenen Proben lässt sich im Wesentlichen eine Verbreiterung des Substrat-Schicht-Übergangs erkennen, die durch eine Interdiffusion der Komponenten hervorgerufen wird. Der Kohlenstoff-Anteil nimmt auch hier in den ersten 30 bis 40 nm zur Schichtoberfläche hin auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Gehaltes ab, doch tritt kaum eine Verbreiterung der Verarmungszone gegenüber der einstündig ausgeheizten Probe (Abb. 54c) ein. Dies spricht für eine geringe Diffusionstendenz des vorliegenden Kohlenstoffs bei 600°C .

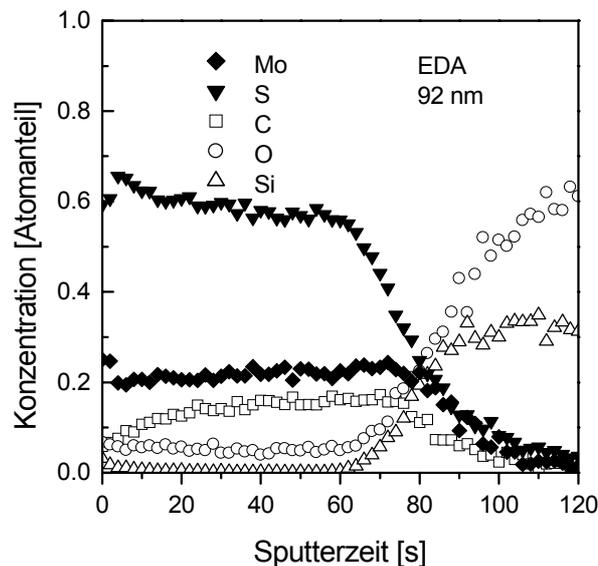


Abb. 58: SNMS-Tiefenprofil einer MoS_x -Schicht nach 10-stündigem Ausheizen. Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (10 h).

6.3 Spektroskopische Charakterisierung

6.3.1 IR-Transmission

Die chemische Zusammensetzung der Schichten während der thermischen Behandlung wurde IR-spektroskopisch an EDA- und 12PDA-basierten Schichten auf Si-Substraten untersucht. Die IR-Spektroskopie bietet hier den Vorteil, dass die dünnen Schichten in Verbindung mit den IR-transparenten Si-Substraten unmittelbar charakterisiert werden können, wohingegen die in dieser Arbeit ebenfalls verwendete Raman-Methode (s. Anhang A.3.3, A.4.5) aufgrund der geringen Schichtdicke der Proben keine Spektren liefert. Um den gesamten Ablauf der Schichtherstellung zu erfassen, wurde neben den bei 80-800°C getrockneten bzw. ausgeheizten Schichten auch der nasse Film unmittelbar im Anschluss an die Aufbringung charakterisiert.

Die FTIR-Transmissionsspektren der beiden Schichtreihen sind in den Abbildungen 59 und 60 dargestellt. Die nassen Filme zeigen wie zu erwarten sowohl Merkmale des gelösten Diammonium-Salzes in Form einer breiten Absorptionsbande zwischen 3500 und 2000 cm^{-1} als auch des reinen Diamins, insbesondere die $\nu(\text{NH}_2)$ -Bande bei etwa 3320 cm^{-1} . Nach Trocknung bei 80°C treten jedoch bereits erste Unterschiede zwischen den beiden Proben auf. Die EDA-Probe zeigt ein sehr scharfes Bandenmuster mit den charakteristischen Oberschwingungen der NH_3^+ -Gruppe zwischen 3000 und 2000 cm^{-1} und einer starken $\nu(\text{NH}_3^+)$ -Bande bei etwa 3040 cm^{-1} . Die entsprechende Schicht zeigt ein orangefarbenes, kristallines Aussehen, so dass hier von einer Kristallisation des zugehörigen Tetrathiomolybdat ausgegangen werden kann.

Im Gegensatz dazu besitzt die 12PDA-Schicht sehr breite Banden, die auf einen amorphen, lösungsartigen Zustand hindeuten. Deutlich sind Reste des Diamins an der $\nu(\text{NH}_2)$ -Bande um 3320 cm^{-1} zu erkennen, was sich auch in dem klebrig-viskosen Erscheinungsbild dieser Schicht ausdrückt. Im Wellenzahlbereich zwischen 600 und 400 cm^{-1} tritt neben die starke Bande des Tetrathiomolybdat um 470 cm^{-1} eine weitere Bande um 520 cm^{-1} , die der $\nu(\text{S-S})$ -Schwingung des MoS_3 zugeordnet werden kann [250] (s.a. Tab. 24). Dies deutet auf eine frühe Zersetzung des Tetrathiomolybdat-Ions in den 12PDA-Schichten hin, die im Falle des EDA nicht zu beobachten ist. Auch im Vergleich zum $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ (s. Abschn. 4.3.1, Abb. 16b) und zu den 12PDA-Lösungsrückständen (s. Abschn. 5.4, Abb. 38) ist die Zersetzungstemperatur der Schichten erniedrigt. Bei einer Trocknungstemperatur von 100°C verstärkt sich die $\nu(\text{S-S})$ -Bande, und die Bande des Tetrathiomolybdat nimmt entsprechend an Intensität und Schärfe ab.

Erste Anzeichen einer Zersetzung der EDA-Schichten treten dagegen erst nach Trocknung bei 150°C auf. Die $\nu(\text{S-S})$ -Bande ist hier deutlich ausgeprägt, während die Schwingungsbanden des MoS_4^{2-} bereits nahezu vollständig verschwunden sind. Gleichzeitig lässt sich im Bereich der NH_3^+ -Valenzschwingungen eine Veränderung feststellen. An die Stelle

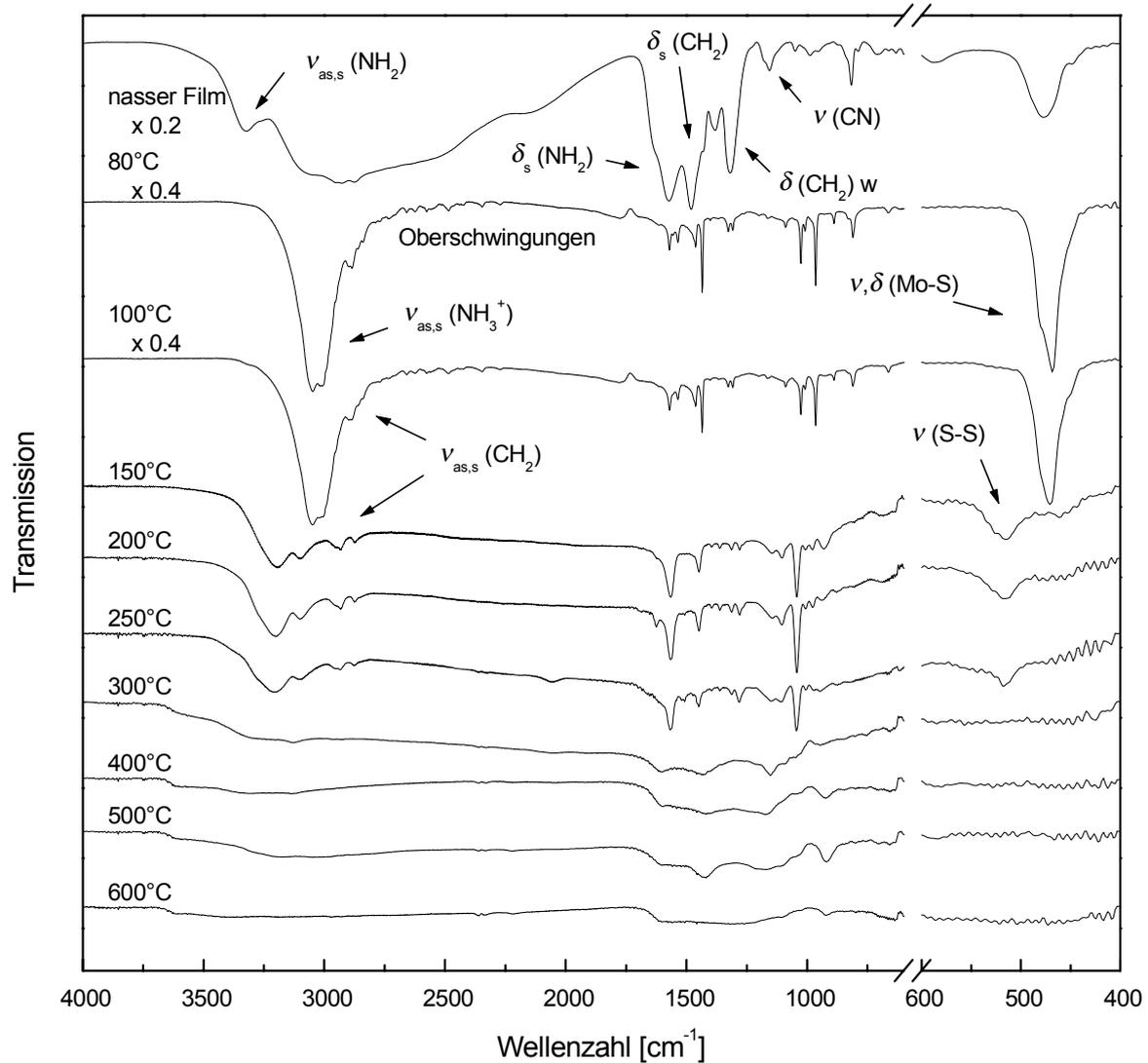


Abb. 59: FTIR-Transmissionsspektren von Schichten (EDA) auf Si-Substraten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 100-250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300-800°C unter N_2 (1 h). Messung gegen Substrat mit Basislinienkorrektur.

der $\nu(\text{NH}_3^+)$ -Bande tritt eine stärkere Bande bei etwa 3200 cm^{-1} , die darauf schließen lässt, dass bei dieser Temperatur keine Ammonium-Ionen mehr vorliegen. Mit zunehmender Trocknungstemperatur verliert im Zuge der Zersetzung des MoS_3 auch die $\nu(\text{S-S})$ -Bande an Intensität und ist nach Trocknung bei 300°C in beiden Probenreihen nicht mehr zu erkennen.

Ab etwa 150°C ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Spektren der EDA- und 12PDA-Proben, so dass von sehr ähnlichen Zwischenprodukten ausgegangen werden kann. Beiden Probenreihen gemeinsam ist auch das Auftreten einer schwachen und breiten Bande um 2060 cm^{-1} , die sich ab etwa 200°C andeutet. Die Erscheinung dieser Bande wurde bereits bei den DRIFT-Spektren der Thermolyseprodukte beschrieben (s. Abschn. 4.3.4), kann jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Möglicherweise handelt es sich hierbei um Methyleneimin ($\text{CH}_2=\text{NH}$) oder das Cyanid-Ion (CN^-), die beide Abbauprodukte der primären Diamine darstellen. Als Folgeprodukt der Zersetzung wäre ebenfalls das Thiocyanat-Ion

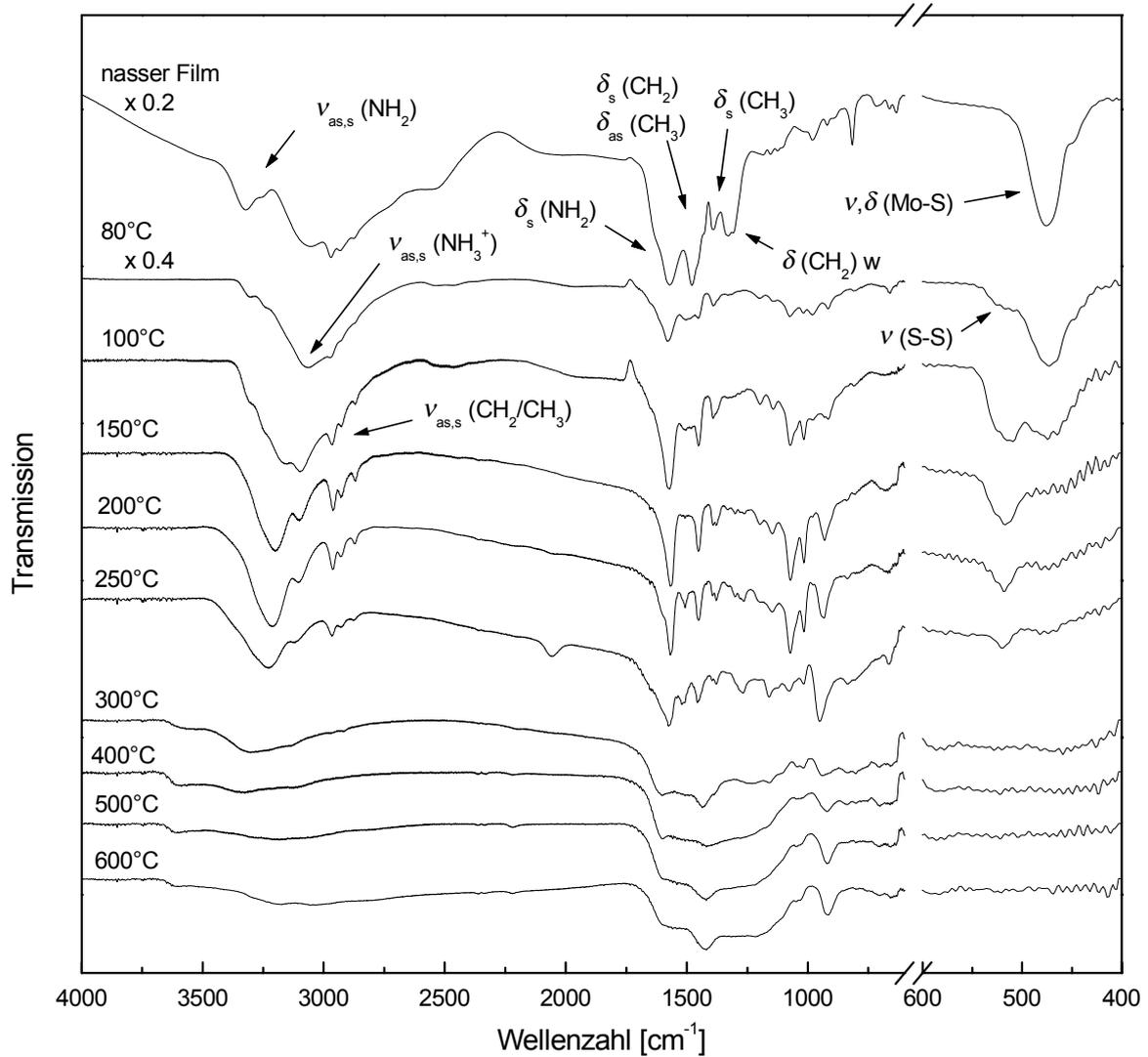


Abb. 60: FTIR-Transmissionsspektren von Schichten (12PDA) auf Si-Substraten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Herstellung: 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 100-250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300-800°C unter N₂ (1 h). Messung gegen Substrat mit Basislinienkorrektur.

(SCN⁻) denkbar. Alkyl-Gruppen der Diamine lassen sich bis etwa 300°C anhand der CH₂-Valenzschwingung zwischen 3000 und 2850 cm⁻¹ nachweisen.

In den Spektren der bei höheren Temperaturen ausgeheizten Proben zeigen sich nur noch wenige breite Banden, aus denen sich lediglich vage Zuordnungen ergeben. Da MoS₂ zwischen 1600 und 800 cm⁻¹ keine Banden besitzt, ist zu vermuten, dass die auftretenden Banden auf Zersetzungsrückstände des Alkyldiammonium-Ions oder auf kohlenstoffhaltige Mo-Verbindungen zurückzuführen sind. Dagegen tritt die für 2H-MoS₂ charakteristische Gitterschwingungs-Bande um 470 cm⁻¹ nicht auf, was in Analogie zu den Pulveruntersuchungen (s. Abschn. 4.3.5) auf eine geringe Kristallitgröße hindeutet.

6.3.2 Optische Transmission und Reflexion

Aus den optischen Spektren im UV-VIS-NIR-Bereich lassen sich in Verbindung mit der halbleitenden Natur des MoS_2 wichtige strukturelle Eigenschaften ableiten. Aufgrund der zum Teil starken Interferenzen werden die vorgestellten Spektren jedoch zunächst nur qualitativ beschrieben. Weitergehende Diskussionen der Schichteigenschaften erfolgen dann anhand des Absorptionsverhaltens im nächsten Abschnitt.

Neben den schichteigenen Banden treten in den Transmissionsspektren starke Absorptionen im Bereich um $2.7 \mu\text{m}$ auf, die durch Si–OH-Schwingungen der AF45- und Kieselglas-Substrate verursacht werden. Zusätzliche Oberschwingungen lassen sich im Falle des Kieselglases bei 2.2 und $1.4 \mu\text{m}$ beobachten. Im Bereich kleiner 270 nm wird die Transmission bei AF45-Proben darüber hinaus durch die Eigenabsorption des Substrates beschränkt.

Einfluss der Trocknungs- und Ausheiztemperatur

In den Abbildungen 61 und 62 sind die optischen Transmissions- und Reflexionsspektren von Schichten aus EDA- bzw. 12PDA-Lösungen nach Temperaturbehandlung bei 50 – 800°C dargestellt. Bei niedrigen Trocknungstemperaturen von 50 und 100°C (Abb. 61a bzw. 62a) werden die Transmissionsspektren von zwei Absorptionsbanden bei ca. 315 und 465 nm und einer Schulter bei 530 nm dominiert, die den elektronischen Übergängen $(\pi)t_1 \rightarrow (d)4t_2$ bzw. $(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$ des MoS_4^{2-} -Ions zuzuordnen sind (s.a. Tab. 29, 30, S. 106). Die Bandenverbreiterung bei der bei 100°C getrockneten 12PDA-Probe (Kurve 2) deutet auf einen lösungsartigen Zustand nach der Trocknung hin, während der starke Untergrund in diesem Bereich sich nach einem Vergleich mit den nachfolgenden Schichten bereits als beginnende Zersetzung interpretieren lässt. Die EDA-Probe liegt dagegen kristallin vor und zeigt entsprechend scharfe Banden. Eine breite Transmissionsminderung in den Spektren der EDA-Proben zwischen 600 und 900 nm lässt sich vermutlich auf Interferenzerscheinungen zurückführen, die im Falle der dickeren 12PDA-Probe besonders deutlich hervortreten.

Bei Trocknungstemperaturen bis 300°C (Abb. 61b, 62b) verschwinden die Precursor-Banden weitgehend und eine Absorptionskante von etwa 300 – 800 nm tritt auf, die dem MoS_3 zugeordnet werden kann. Eine schwache Bande bei etwa 500 nm lässt jedoch vermuten, dass MoS_4^{2-} -Reste des Precursors auch bei höheren Temperaturen bis 250°C vorhanden sind. In beiden Probenreihen deuten der flachere Verlauf der bei 300°C behandelten Probe (Kurve 6) und die zunehmende Reflexion im Bereich der Absorptionskante auf die beginnende Zersetzung des MoS_3 unter Bildung von MoS_2 hin.

Weitere Anzeichen für die Bildung von MoS_2 sind ab 400°C (Abb. 61c, 62c) in der Absorption zwischen 500 und 700 nm zu erkennen, die den charakteristischen Excitonserien mit den Anfangsgliedern A_1 und B_1 zugeordnet werden können (s. Abschn. 2.1.1). Ebenso ist die starke Erhöhung der Reflexion mit Werten von 0.45 bis 0.55 im Anschluss an die Bandkante zwischen 1000 und 2000 nm als Hinweis auf die Bildung von MoS_2 zu sehen.

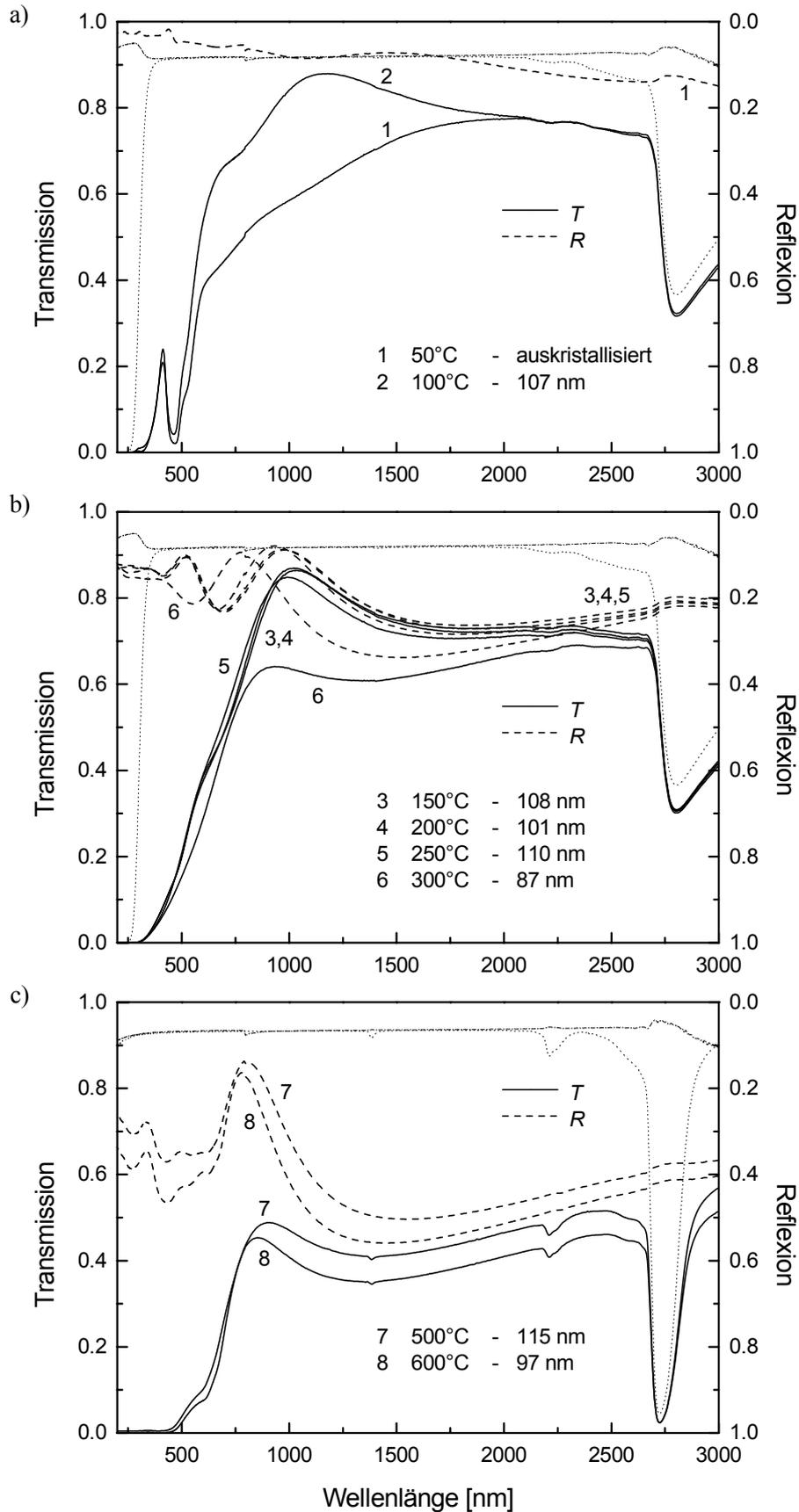


Abb. 61: Transmissions- und Reflexionsspektren von Schichten (EDA) in Abhängigkeit von der Temperatur. Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei a) 50°C, 100°C, b) 150-300°C (15 min) (AF45); c) Ausheizen bei 500-800°C unter N₂ (1 h) (Kieselglas). Substrat: T, ----- R.

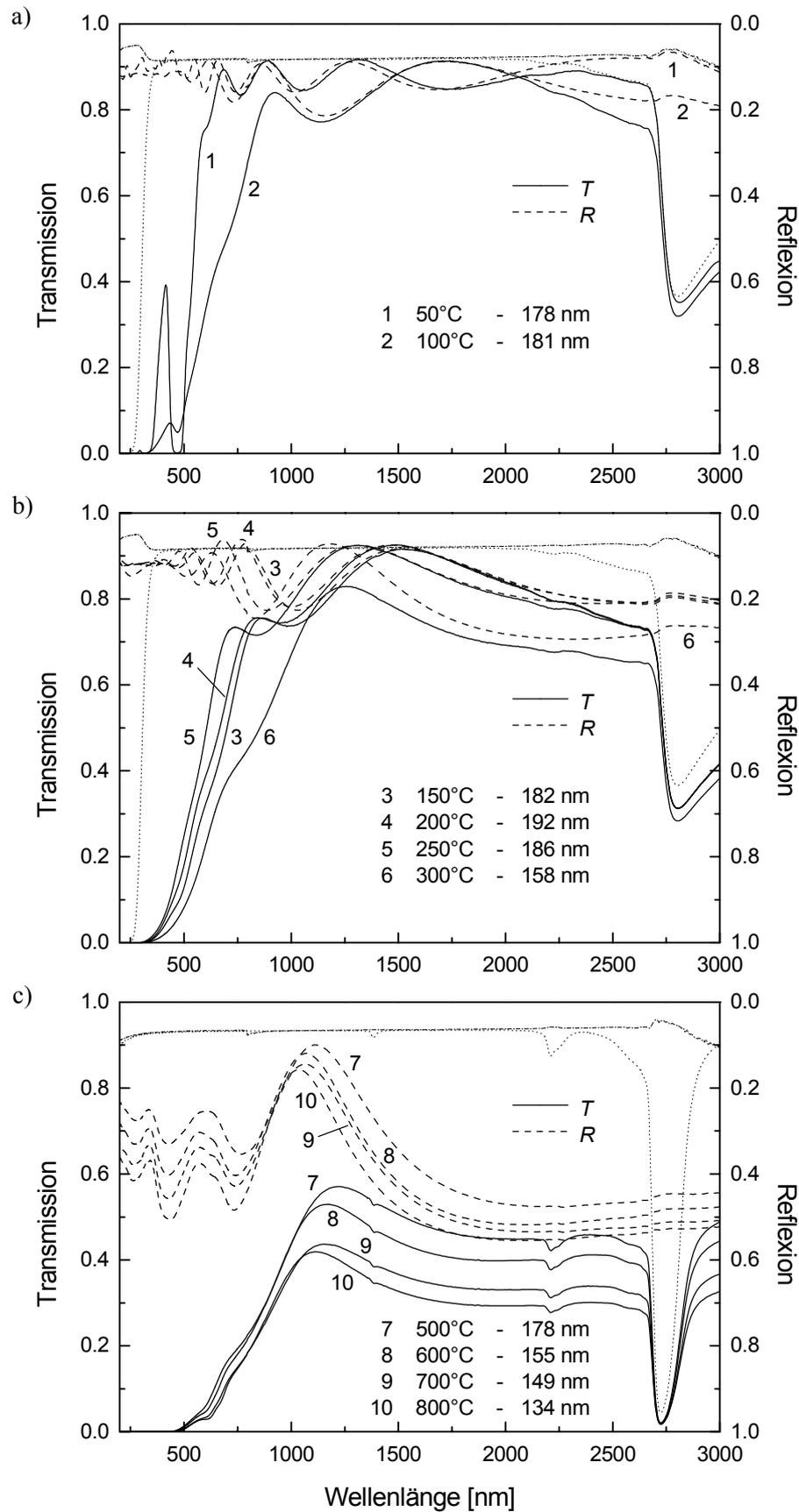


Abb. 62: Transmissions- und Reflexionsspektren von Schichten (12PDA) in Abhängigkeit von der Temperatur. Herstellung: 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei a) 50°C, 100°C, b) 150-300°C (15 min) (AF45); c) Ausheizen bei 500-800°C unter N₂ (1 h) (Kieselglas). Substrat: *T*, - - - *R*.

Schichtdickenabhängigkeit

Die Schichtdickenabhängigkeit der optischen Spektren ist für die untersuchten Schichten nach Ausheizen bei 600°C in den Abbildungen 63 und 64 dargestellt. Bereits Schichten mit einer Dicke von weniger als 10 nm zeigen eine hohe Reflexion im Sichtbaren sowie eine eingeschränkte Transmission. Mit zunehmender Schichtdicke wächst die Reflexion weiter an bis auf Werte von über 0.6 (Kurve 3), bleibt dann jedoch nahezu konstant bei etwa 0.4. Bis zu Schichtdicken von etwa 40 nm (Kurven 1-3) sind in den Transmissionsspektren noch deutlich die im Bereich von 300-450 nm liegenden Excitonen *C* und *D* als Transmissionsminderung erkennbar, die bei höheren Schichtdicken nicht mehr aufgelöst werden. Die Excitonen *A*₁ und *B*₁ bei etwa 670 bzw. 610 nm sind auch bei höheren Schichtdicken zu erkennen.

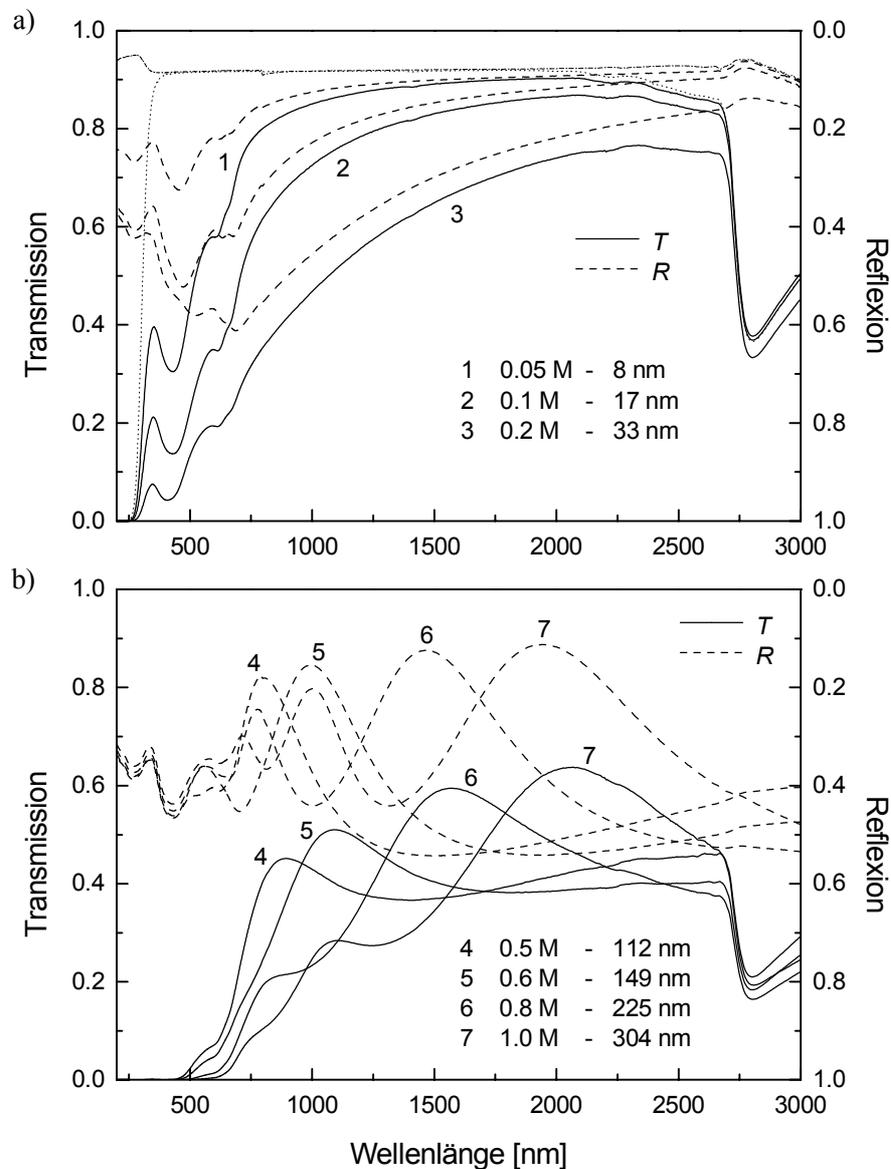


Abb. 63: Transmissions- und Reflexionsspektren von MoS_x-Schichten (EDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Konzentration. Herstellung: EDA-Lösung a) 0.05-0.2 M und b) 0.5-1.0 M; Trocknung bei 250°C (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h). Substrat: *T*, *R*.

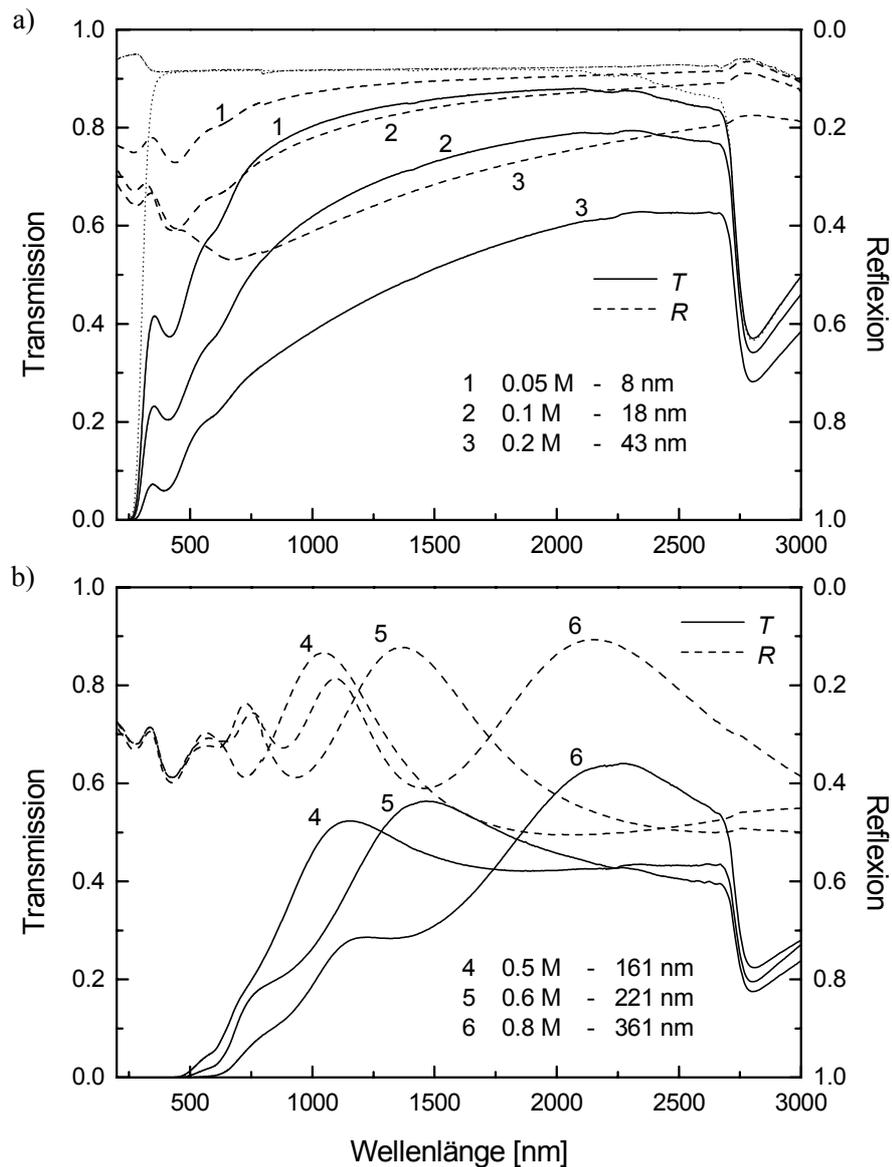


Abb. 64: Transmissions- und Reflexionsspektren von MoS_x-Schichten (12PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Konzentration. Herstellung: 12PDA-Lösung a) 0.05-0.2 M und b) 0.5-0.8 M; Trocknung bei 250°C (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h). Substrat: T, - - - R.

6.3.3 Optisches Absorptionsverhalten

Das aus den Transmissions- und Reflexionsspektren ermittelte Absorptionsverhalten (s. Anhang A.5.4) ermöglicht eine weiterführende Diskussion der Schichteigenschaften, da Interferenzen weitgehend eliminiert werden. Zur Veranschaulichung werden zunächst die Extinktionen der Schichten dargestellt, um einen direkten Vergleich mit den Transmissions- und Reflexionsspektren zu ermöglichen. Die Diskussion der Schichteigenschaften erfolgt sodann anhand des spektralen Absorptionskoeffizienten, der aufgrund der Unabhängigkeit von der Schichtdicke eine Materialeigenschaft repräsentiert.

Einfluss der Trocknungs- und Ausheiztemperatur

Anhand des in Abb. 65 dargestellten Absorptionsverhaltens der EDA- und 12PDA-Schichten lassen sich Veränderungen der Zusammensetzung während der Temperaturbehandlung insbesondere im Hinblick auf die Bildung von MoS₂ verfolgen. Die Proben wurden aus zwei Versuchsreihen auf unterschiedlichen Substraten zusammengestellt, woraus sich der Anstieg der Schichtdicke zwischen 300 und 500°C (Kurven 6 und 7) erklärt. Bedingt durch die hohe Absorption lässt sich der Absorptionskoeffizient im Falle der 12PDA-Proben bei 600-800°C ab etwa 2.5 eV nur noch abschätzen, weshalb die entsprechenden Kurven für diesen Bereich nicht mehr dargestellt sind (Abb. 65d).

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten zeigt bei Trocknungstemperaturen bis 300°C (Kurven 3-6) einen bogenförmigen Anstieg (Abb. 65c, d). Während bei den EDA-Proben bis 250°C nur geringe Veränderungen eintreten, nimmt der Absorptionskoeffizient bei den Proben der 12PDA-Reihe zunächst von 150 bis 250°C ab. Beide Probenreihen zeigen bei 150 und 200°C (Kurven 3 und 4) im Bereich von 2.25-2.75 eV (550-450 nm) eine leicht erhöhte Absorption, die bei höheren Temperaturen verschwindet. Deutlicher noch tritt diese Absorption in den Auftragungen der Extinktion auf (Abb. 65a, b). Möglicherweise handelt es sich hierbei um den intensiven $(\pi)t_1 \rightarrow (d)2e$ -Übergang unzersetzter MoS₄²⁻-Reste des Precursors. Bei 300°C ist der Kurvenverlauf beider Proben sehr ähnlich.

Erst in den Kurven der bei 500°C ausgeheizten Proben (Kurve 7) deuten die charakteristischen Excitonen A_1 und B_1 sowie C und D auf eine beginnende Bildung kristalliner MoS₂-Anteile hin. Die Excitonen sind jedoch nicht aufgelöst und nur wenig ausgeprägt. Mit zunehmender Temperatur verstärken sich die Excitonen, vermutlich durch fortschreitende Kristallisation des MoS₂ (vgl. [30]), sind jedoch schwächer ausgeprägt als dies bei einkristallinem 2H-MoS₂ (s. Abb. 3, S. 7) beobachtet wird. Beide Probenreihen zeigen bei hohen Ausheiztemperaturen (Kurven 7, 8 bzw. 7-10) einen sehr ähnlichen Verlauf mit einer nur geringen Zunahme der Absorption. Die Absorptionskoeffizienten dieser Proben nehmen Werte von $2-3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich der Excitonen A_1 und B_1 an, was in der Größenordnung der für kristallines 2H-MoS₂ angegebenen Werte liegt [30] (s.a. Abschn. 2.1.1). Für die A_1 - und B_1 -Excitonen lässt sich zudem bei den 12PDA-Proben eine Verschiebung mit der Ausheiztemperatur zu niedrigeren Energien beobachten.

Mit zunehmender Temperatur lässt sich für beide Probenreihen eine Zunahme des Absorptionskoeffizienten feststellen, die auf eine fortschreitende Kristallisation oder auf eine Verdichtung der Schicht hinweist, wie die abnehmende Schichtdicke impliziert (s.a. Abb. 50). Es zeigt sich darüber hinaus, dass die Absorptionskoeffizienten der 12PDA-Proben stets etwas niedriger liegen als die der EDA-Proben, so dass vermutlich auch Verunreinigungen eine wichtige Rolle spielen, deren Anteil in den 12PDA-Proben höher ist. Für diese Vermutung spricht auch, dass die 12PDA-Proben selbst bei niedrigeren Trocknungstemperaturen (Kurven 3-6), bei denen überwiegend amorphe oder mikrokristalline Phasen vorliegen, niedrigere Absorptionskoeffizienten besitzen.

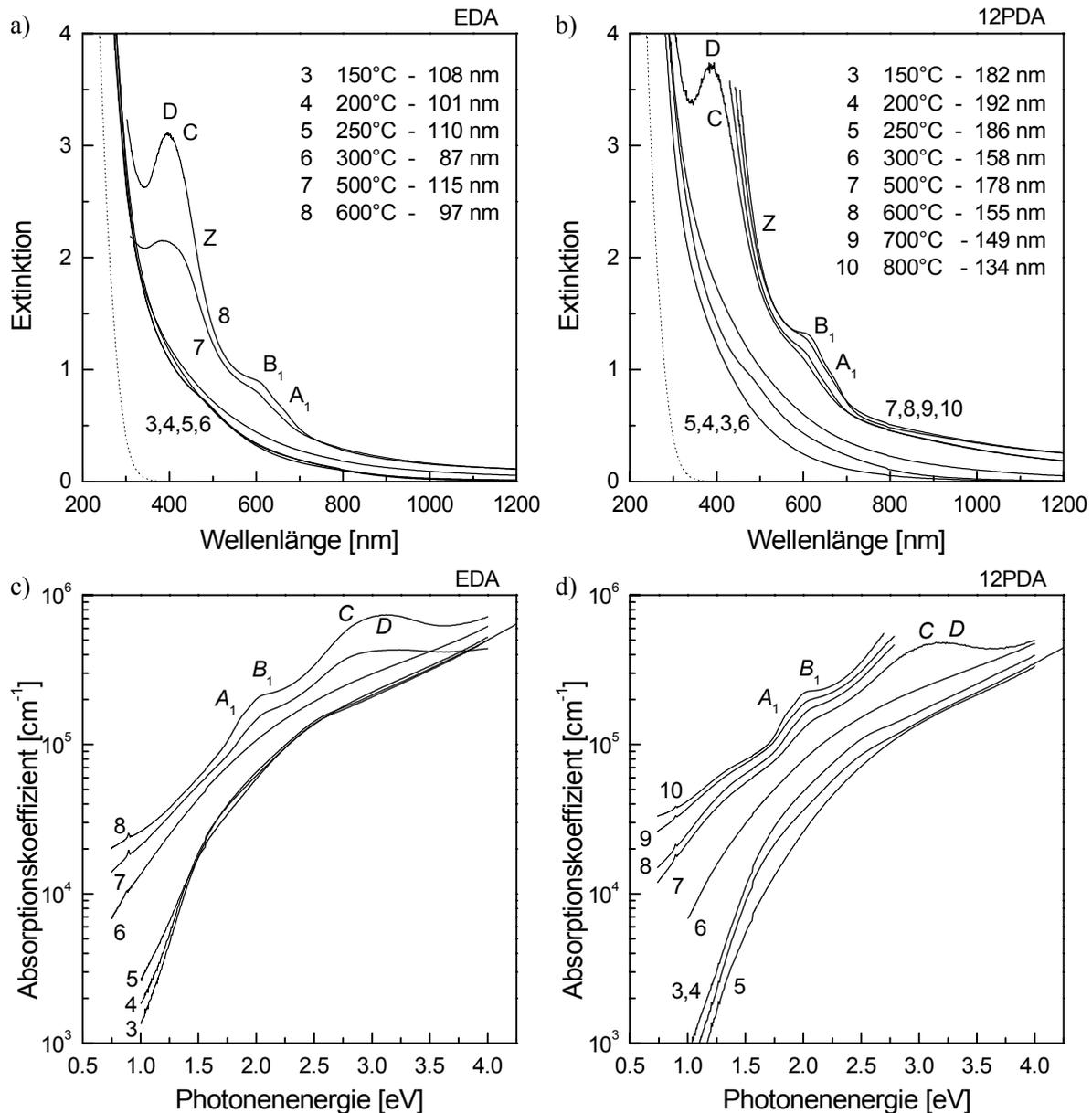


Abb. 65: Extinktion $\lg((1-R)/T)$ (obere Reihe) und spektraler Verlauf des Absorptionskoeffizienten (untere Reihe) von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) in Abhängigkeit von der Ausbildungstemperatur. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 150-300°C (15 min) (AF45); Ausheizen bei 500-800°C unter N₂ (1 h) (Kieselglas). AF45-Substrat:

Trägt man die Werte des Absorptionskoeffizienten bei 550 nm gegen die Trocknungs- und Ausheiztemperatur auf, so ergibt sich der in Abb. 66 dargestellte Verlauf. Die Wellenlänge von 550 nm (2.25 eV) wurde für die Auftragung gewählt, da sie zum einen eine für solare Anwendungen wichtige Basisgröße darstellt und zum anderen im Bereich des Bandübergangs Z liegt, so dass sich Änderungen in der Absorption verstärkt auswirken.

Während der Trocknung nimmt der Absorptionskoeffizient bis 250°C in der EDA-Reihe zunächst leicht, in der 12PDA-Reihe stärker ab. Als absorbierende Phase kommt in diesem Temperaturbereich MoS₃ in Frage. Bei 300°C wird ein starker Anstieg des Absorptionskoeffizienten beobachtet, der sich bis 800°C abgeschwächt fortsetzt. Dieser Anstieg geht mit

der Bildung des MoS₂ einher und lässt sich zumindest bei höheren Temperaturen auf die Verdichtung aber auch auf die fortschreitende Kristallisation zurückführen.

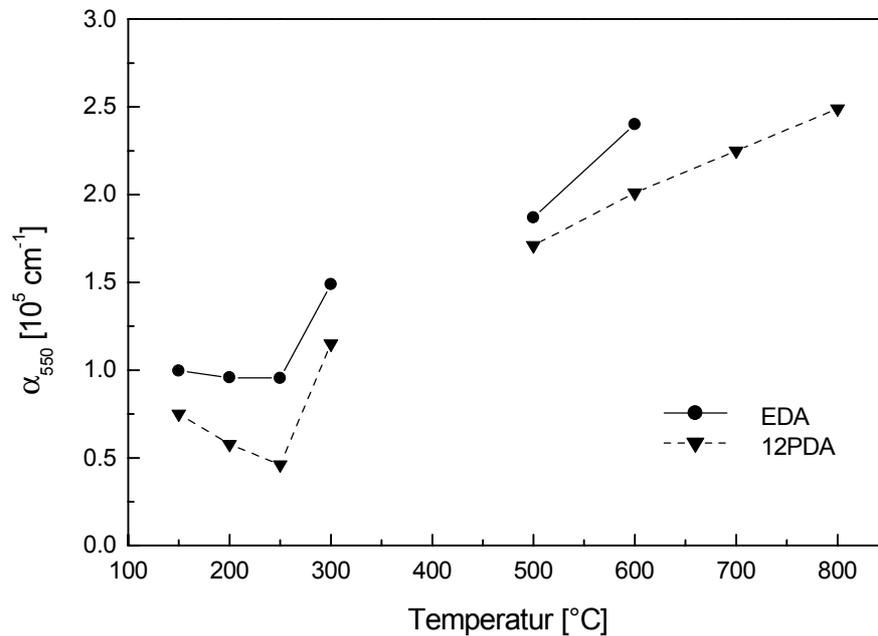


Abb. 66: Absorptionskoeffizienten α_{550} für MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) in Abhängigkeit von der Temperatur. Herstellung: EDA-, 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 150-300°C an Luft (15 min) (AF45); Ausheizen bei 500-800°C unter N₂ (1 h) (Kieselglas).

Schichtdickenabhängigkeit

Das schichtdickenabhängige Absorptionsverhalten von MoS_x-Schichten nach Ausheizen bei 600°C ist für EDA- und 12PDA-Proben in Abb. 67 wiedergegeben. Wie zu erwarten nimmt die Extinktion in beiden Reihen mit der Schichtdicke zu (Abb. 67a, b). Bei der Betrachtung der spektralen Absorptionskoeffizienten (Abb. 67c, d) zeigt sich dagegen, dass trotz der gleichen Ausheizbedingungen eine Abnahme des Absorptionskoeffizienten mit der Schichtdicke eintritt. Bei den dickeren Schichten ab etwa 150 nm Dicke (Kurven 5-7 bzw. 4-6) sind die Unterschiede jedoch nur noch gering. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten ist innerhalb der Probenreihen sehr ähnlich, lediglich die dünnste Probe (Kurve 1) zeigt unterhalb von 2 eV einen steileren Abfall. Gegenüber den Proben der EDA-Reihe zeigen die 12PDA-Proben im niederenergetischen Bereich zwischen 1 und 3 eV einen höheren Absorptionskoeffizienten.

Die charakteristischen Excitonen A_1 und B_1 sowie C und D des 2H-MoS₂ treten in der EDA-Reihe unabhängig von der Dicke der Schicht in allen Spektren auf, doch sind sie in dünneren Proben ausgeprägter. Ebenso lässt sich mit der Schichtdicke eine leichte Verschiebung der Position der Excitonen zu höheren Energien erkennen. Bei den Proben der 12PDA-Reihe dagegen sind die Excitonen nur sehr schwach ausgeprägt und eine Veränderung der Intensität mit der Schichtdicke ist nicht zu beobachten.

Die Schichtdickenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 550 nm (2.25 eV) ist in Abb. 68 dargestellt. In sehr dünnen Schichten mit Dicken unter 10 nm beträgt der Absorptionskoeffizient bei 550 nm etwa $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, womit diese den höchsten Wert der untersuchten Schichten aufweisen. Mit zunehmender Schichtdicke nimmt α_{550} exponentiell ab, bis bei einer Dicke von etwa 150 nm ein konstanter Wert von etwa $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ erreicht wird. Während die Proben der 12PDA-Serie bei geringer Schichtdicke geringfügig höhere Absorptionskoeffizienten bei 550 nm besitzen, liegen die Werte der dickeren Schichten deutlich niedriger als die der EDA-Proben.

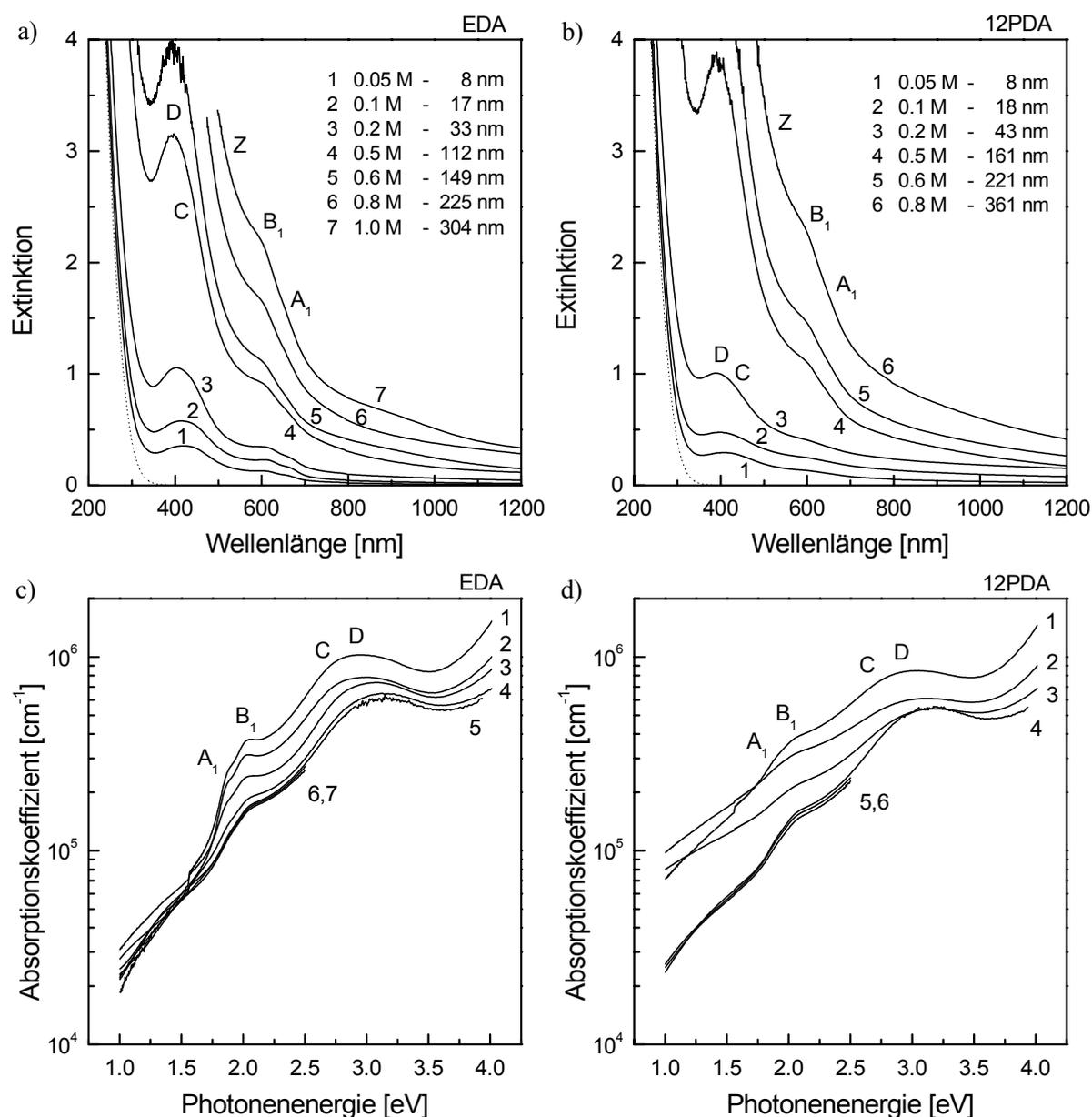


Abb. 67: Extinktion $\lg((1-R)/T)$ (obere Reihe) und spektraler Verlauf des Absorptionskoeffizienten (untere Reihe) von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Herstellung: a) EDA- (0.05-1.0 M) und b) 12PDA-Lösung (0.05-0.8 M); Trocknung bei 250°C (15 min) Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h). AF45-Substrat:

Die Abnahme von α_{550} mit der Schichtdicke zeigt Parallelen zum Verlauf der Schrumpfung in dieser Reihe und lässt sich auch in ähnlicher Weise deuten (s. Abb. 49b (S. 129), in der jedoch gegen die Dicke des getrockneten Films aufgetragen wurde). Durch den verstärkten Einbau von Lösemittel während der Beschichtung und den erschwerten Austritt flüchtiger Bestandteile in dickeren Schichten beim Trocknen verbleiben höhere Anteile organischer Reste in der Schicht, die zum einen verdünnend auf die absorbierende Phase wirken, zum anderen aber auch eine Kristallisation behindern können. In diesem Sinne lassen sich ebenso die niedrigeren α_{550} -Werte der dicken 12PDA-Proben durch einen höheren Anteil organischer Reste oder eine schwächer absorbierende Phase in der Schicht erklären.

Der Verlauf ist in beiden Probenreihen sehr ähnlich, doch liegen die Absorptionskoeffizienten der 12PDA-Proben im gesamten Temperaturbereich unterhalb der Werte der EDA-Proben. Dies lässt, wie bereits angeführt, auf einen höheren Grad an Verunreinigungen in den 12PDA-Proben schließen, durch die die absorbierende Phase verdünnt wird. Diskutieren lässt sich auch die Bildung einer grundsätzlich schwächer absorbierenden Phase.

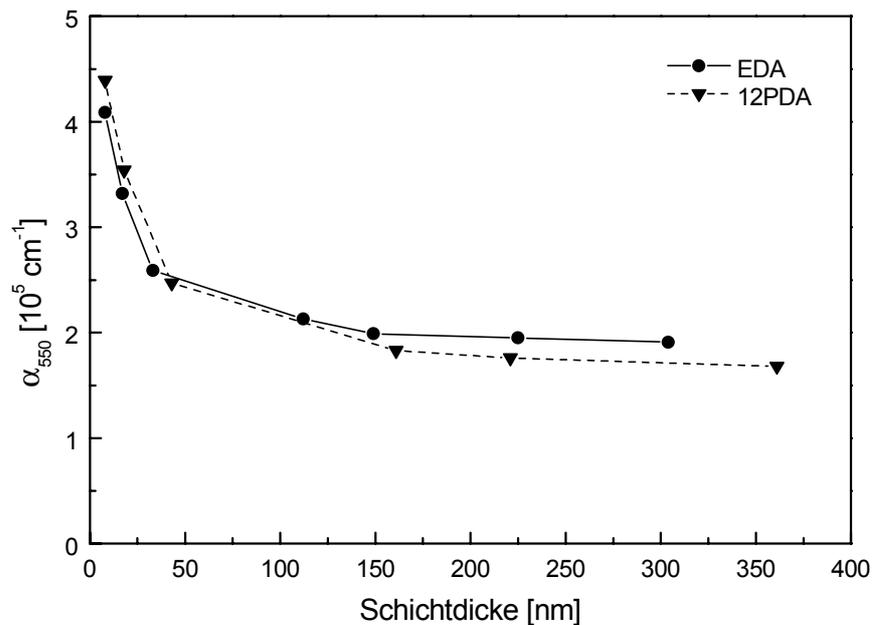


Abb. 68: Absorptionskoeffizienten α_{550} für MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Herstellung: EDA- (0.05-1.0 M) und 12PDA-Lösung (0.05-0.8 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h).

Bestimmung der Bandkanten

Eine Bestimmung der direkten und indirekten Bandkanten nach TAUC (s. Anhang A.5.4) war nicht erfolgreich, da aufgrund der schwach ausgeprägten Absorptionskanten und der auftretenden Excitonen keine zuverlässige Extrapolation durchgeführt werden konnte.

6.4 Strukturanalyse

6.4.1 Röntgenographische Untersuchung

Die Röntgenbeugung stellt ein wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung der Schichtmorphologie dar. So können anhand von Vergleichsdaten Aussagen über die Art der vorhandenen Phasen, die Kristallitgrößen und über Texturen getroffen werden. Aufgrund der geringen Dicke der untersuchten Schichten wurde die röntgenographische Charakterisierung hier unter streifendem Einfall durchgeführt (s. Anhang A.5.5; s.a. Abb. 88, S. 179).

Einfluss der Trocknungs- und Ausheiztemperatur

Die Röntgendiffraktogramme von MoS_x-Schichten auf Si-Substraten nach Temperaturbehandlung bei 100 bis 800°C sind in den Abbildungen 69a und b dargestellt. Ähnlich wie in den IR-Transmissionsspektren (s. Abschn. 6.2.2) zeigt sich auch hier für die Schichten der beiden Precursor-Systeme ein unterschiedliches Verhalten. Während die EDA-Schicht nach Trocknung bei 100°C deutlich das Beugungsdiagramm des kristallinen (EDA-H₂)MoS₄ zeigt (s. Abb. 113b, S. 249), deutet das Fehlen ausgeprägter Reflexe bei der 12PDA-Probe vielmehr auf eine amorphe Schichtstruktur hin. Die Zersetzung des Precursors führt dann ab 150°C in beiden Fällen zu einer amorphen Phase, die bis auf einen schwachen Intensitätsanstieg zu kleinen Winkeln hin keine Reflexe liefert. Im weiteren Verlauf der Thermolyse bildet sich ab etwa 300°C ein schwacher und sehr breiter Peak zwischen 10 und 20° aus, wie er in den Beugungsspektren des MoS₃ beobachtet wurde.

Bei höheren Zersetzungstemperaturen wiederum zeigen beide Probenreihen ein unterschiedliches Verhalten. In der EDA-Reihe wird ab 600°C ein breiter Peak bei etwa 13.5° sichtbar, der sich bei 800°C weiter verschärft, an der linken Flanke jedoch eine deutliche Schulter aufweist. Im Gegensatz dazu lässt sich in der 12PDA-Reihe bei 600°C die Bildung eines zweiten Peaks bei sehr niedrigen Winkeln erkennen, der zusätzlich zu einem möglicherweise sehr breiten Peak um 15° auftritt. Deutlicher wird dies in dem nachfolgenden Diffraktogramm der bei 800°C ausgebildeten Probe, bei der sich auf einem breiten Untergrund zwei ausgeprägte Peaks bei 10.3 und 13.8° herausbilden. Die Unterschiede zwischen den EDA- und 12PDA-Proben scheinen jedoch zunächst größer als sie vermutlich sind. Beide Proben zeigen drei Peaks in mehr oder weniger ausgeprägter Form, deren mittlerer Peak dem (002)-Reflex zugeordnet werden kann, wie ein Vergleich mit den Diffraktogrammen des 2H-MoS₂ und der zersetzten Precursoren (s. Abschn. 4.3.6) vermuten lässt. In den EDA-Proben lassen sich die beiden übrigen Peaks allerdings nur schwer ausmachen, da zum einen der (002)-Reflex verhältnismäßig stark ist, zum anderen die Lage der beiden Peaks sich nur gering von der des (002)-Reflexes unterscheidet, so dass meist nur ein sehr breiter Peak beobachtet wird.

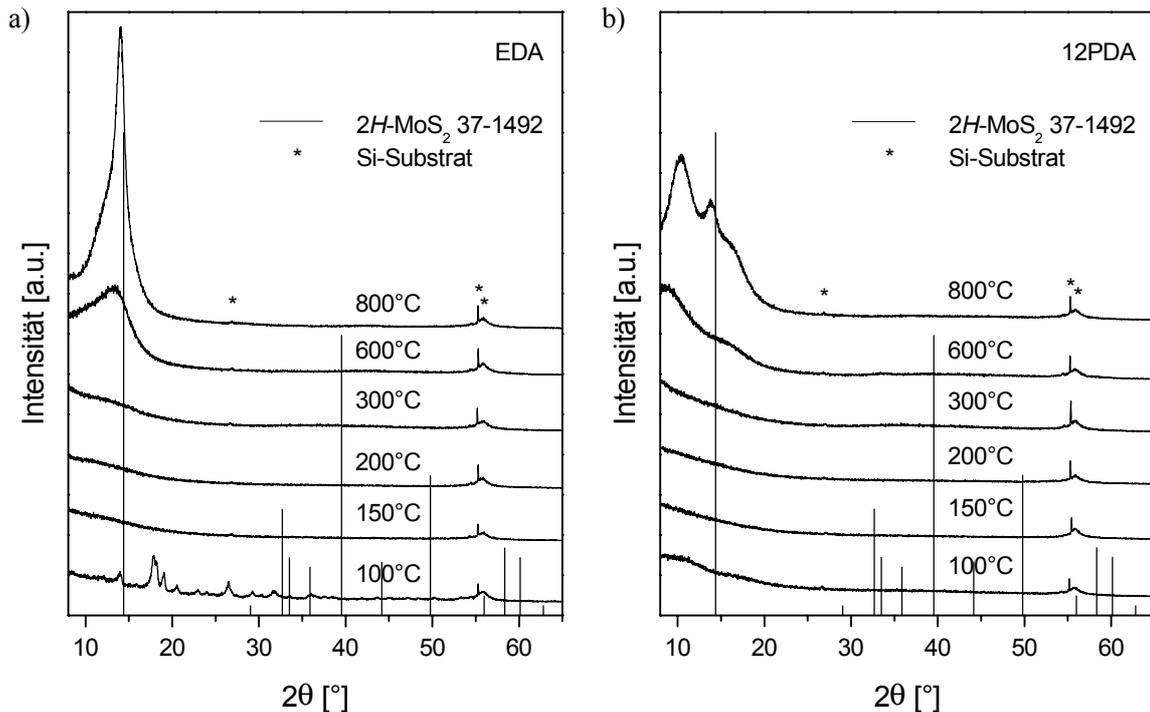


Abb. 69: Röntgendiffraktogramme von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf Si-Substraten nach Temperaturbehandlung bei 100-800°C. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 100-250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300-800°C unter N₂ (1 h).

In beiden Probenreihen fällt auf, dass weitere Reflexe insbesondere mit $(hk0)$ -Beteiligung fehlen. Diese treten jedoch in den Pulverdiffraktogrammen der Thermolyseprodukte auf, obwohl auch dort die Kristallite sehr klein sind (s. Abschn. 4.3.6). Auch kann sich der (002)-Reflex wiederum nur ausbilden, wenn die basalen Ebenen eine gewisse Mindestgröße besitzen [253]. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Kristallite in den Schichten zumindest partiell texturiert vorliegen, indem die basalen Flächen eine parallele Anordnung zum Substrat annehmen. Die Orientierung der Flächen zueinander und der Abstand zweier Kristallite kann dabei mehr oder weniger ungeordnet sein (turbostratische Anordnung). Aufgrund des streifenförmigen Einfalls während der Röntgenbeugung werden auf diese Weise nur die orthogonal zum Substrat liegenden Kristallebenen erfasst, die in diesem Fall der in Stapelrichtung verlaufenden c -Achse zugehören (s.a. Abb. 88, S. 179).

Eine Kristallitgrößenbestimmung nach der Scherrer-Gleichung (Anhang A.3.4, Gl. (13)) ist aufgrund der breiten und zum Teil überlagerten Peaks nur bedingt möglich. Für die dünnen EDA-Proben lässt sich jedoch eine Abschätzung vornehmen, nach der sich Kristallitgrößen von etwa 4 nm in Richtung der c -Achse (Stapelrichtung) nach Ausheizen bei 800°C ergeben. Dies entspricht etwa 7 SMoS-Ebenen pro Kristallit. Ähnliche Abschätzungen der Größe der basalen Ebenen sind nicht möglich, da entsprechende Reflexe hierzu fehlen.

Ein vergleichbares Kristallisationsverhalten wird bei Schichten auf Kieselglas gefunden, wie aus den Diffraktogrammen der Abbildungen 70a und b nach Temperaturbehandlung bei 600 und 800°C hervorgeht. Zusätzlich zu den bereits betrachteten Schichten aus EDA- und

12PDA-Lösungen sind hier Schichten aus 13PDA-Lösungen aufgeführt, deren Beugungsspektren mit denen der EDA-Schichten weitgehend übereinstimmen. Die schwachen Intensitätserhöhungen zwischen 30 und 40° sowie zwischen 40 und 50° lassen sich dem Kieselglas-Substrat zuordnen und sind somit nicht auf Beugungserscheinungen der Schicht zurückzuführen.

Auch bei Schichten auf Al_2O_3 -Substraten (Abb. 71) werden bei 800°C im Wesentlichen die gleichen Reflexe erhalten, doch zeigen sich bei diesen Proben Abweichungen, die vermutlich auf die höhere Schichtdicke zurückzuführen sind. So ist im Falle der EDA-Probe (Abb. 71a) ein deutlich schwächerer und breiterer Reflex als bei der entsprechenden Probe auf

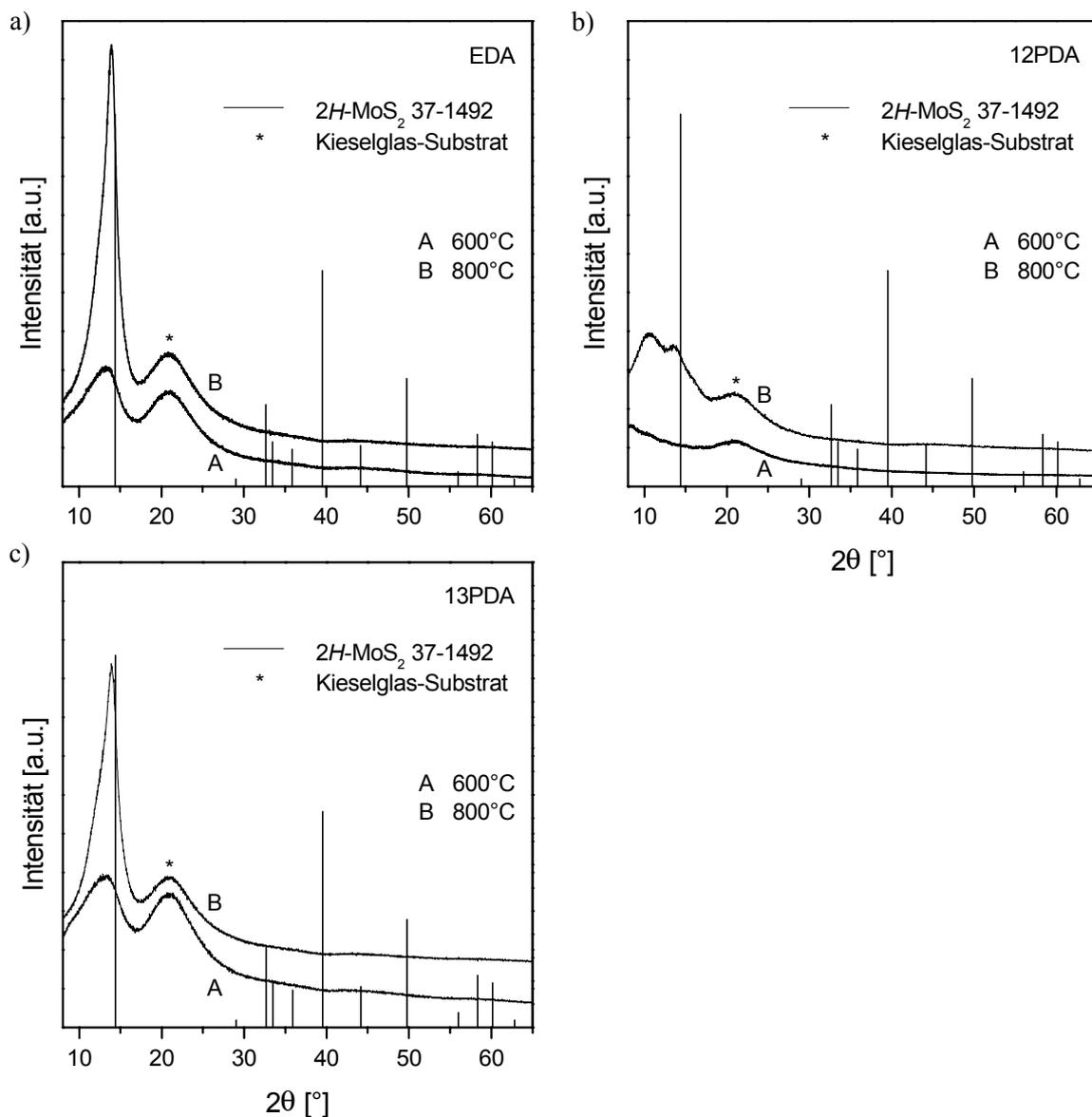


Abb. 70: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA, 13PDA) auf Kieselglas-Substraten nach Temperaturbehandlung bei 600 und 800°C . Herstellung: a) EDA-, b) 12PDA- und c) 13PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600 bzw. 800°C unter N_2 (1 h).

Si (Abb. 69) oder Kieselglas (Abb. 70) zu finden. Nach Temperaturbehandlung bei 1000°C lässt sich eine Intensitätssteigerung des (002)-Reflexes erkennen, aus der sich eine Kristallitgröße in beiden Proben von etwa 6 nm abschätzen lässt. Für die bei niedrigen Temperaturen ausgeheizten Proben ist eine Bestimmung der Kristallitgröße aufgrund der geringen Ausprägung der Reflexe nicht sinnvoll. Die Unterschiede im Kristallisationsverhalten, die sich aus der unterschiedlichen Schichtdicke ergeben (Abb. 71c, d), werden weiter unten diskutiert.

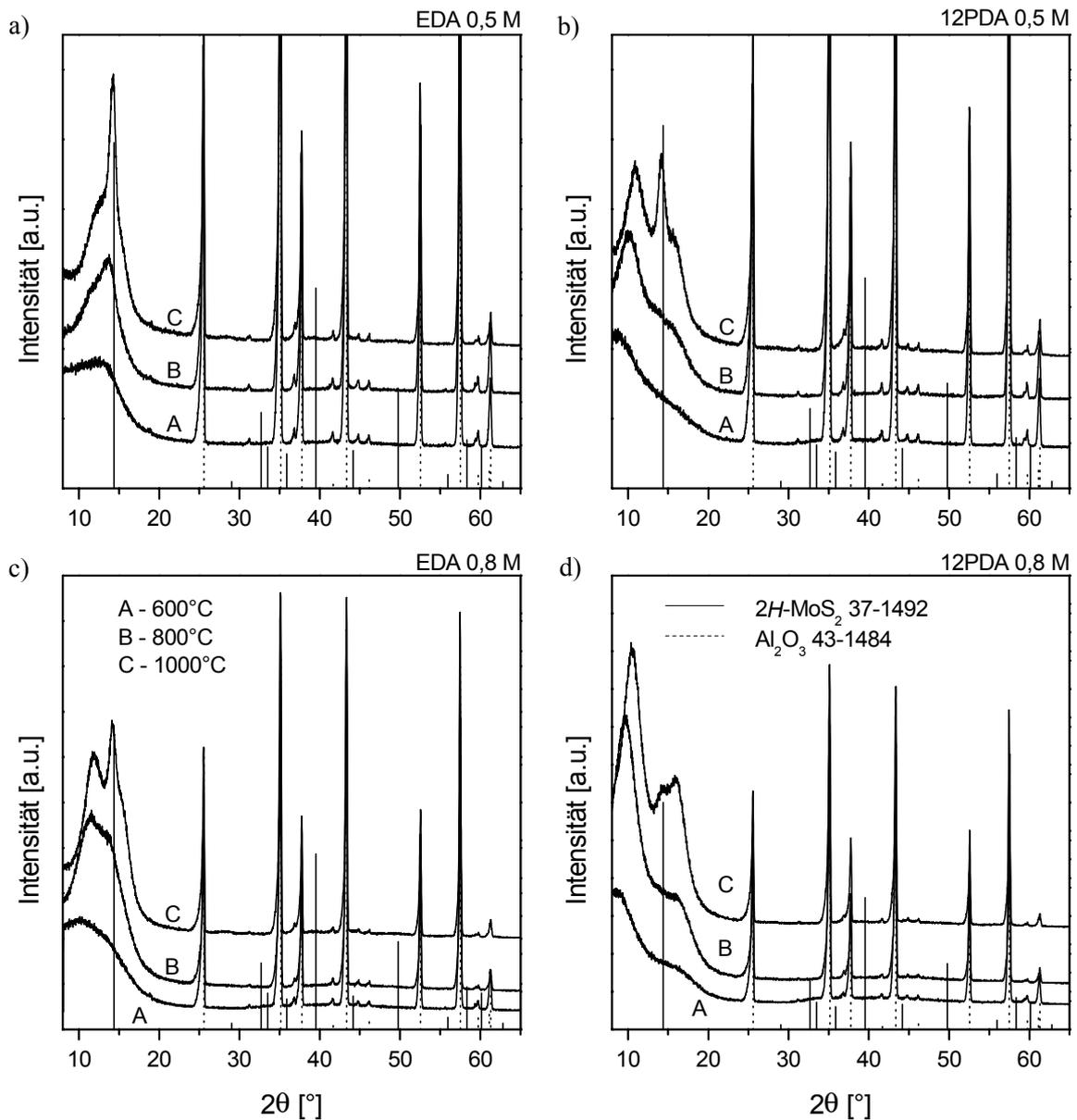


Abb. 71: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) unterschiedlicher Dicke auf Al_2O_3 -Substraten nach Temperaturbehandlung bei $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Herstellung: EDA- (linke Seite) und 12PDA-Lösung (rechte Seite) mit Konzentration von 0.5 M (obere Reihe) bzw. 0.8 M (untere Reihe); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei $600\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ unter N_2 (1 h).

Einfluss der Trocknung

Der Einfluss des Trocknungsschrittes auf die Morphologie der Schichten nach Ausheizen bei 600°C wurde an unterschiedlich lange getrockneten (30 s und 15 min) sowie an vakuumgetrockneten Schichten untersucht (Abb. 72). Bei beiden Probenreihen wird bei den kurz getrockneten Proben neben dem (002)-Reflex um 14° ein intensiver Peak bei niedrigen Beugungswinkeln gefunden, der insbesondere bei der 12PDA-Probe eine höhere Intensität aufweist als der (002)-Reflex. Eine Verlängerung der Trocknungszeit führt zu einer Intensivierung des (002)-Reflexes und einer leichten Abnahme des zweiten Peaks. Insgesamt wird somit durch Überlagerung der Peaks bei den EDA-Proben eine Verschiebung zu höheren Winkeln, bei den 12PDA-Proben dagegen eine Verbreiterung beobachtet.

Die Vakuumbehandlung bei 250°C zeigt keine wesentliche Veränderung in der Kristallinität der ausgeheizten Schichten (vgl. jeweils die obere der beiden Kurven in Abb. 72). Hieraus lässt sich schließen, dass während der Vakuumtrocknung kaum mehr organische Bestandteile entweichen als beim herkömmlichen Ausheizen unter N₂ eintreten.

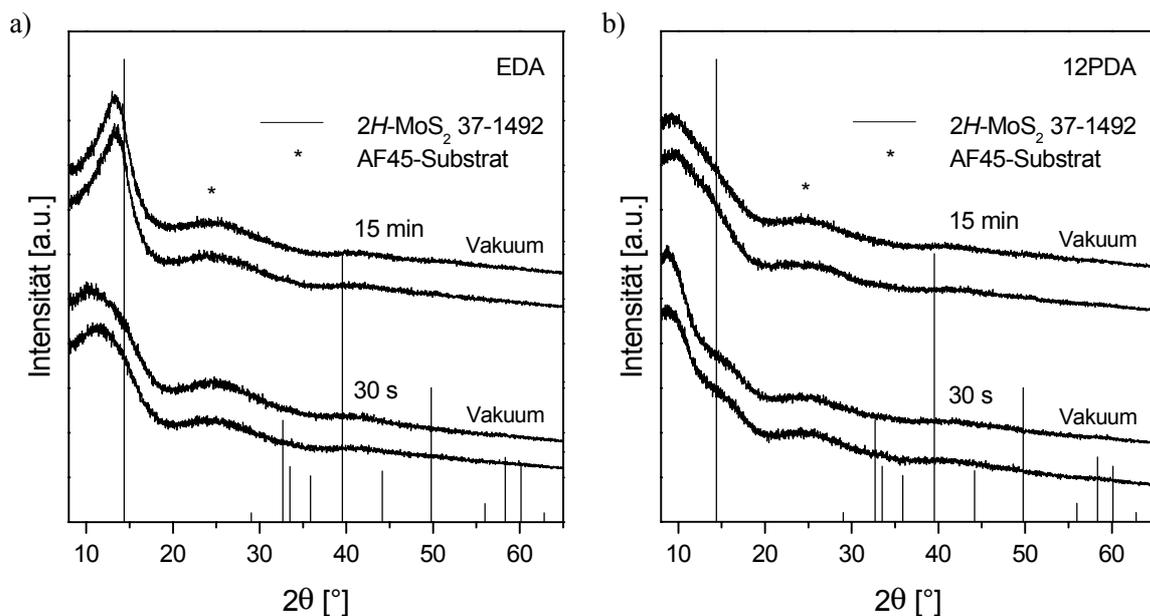


Abb. 72: Röntgendiffraktogramme unterschiedlich getrockneter MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten nach dem Ausheizen. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (30 s bzw. 15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h). Die jeweils obere der Proben wurde vor dem Ausheizen einer Vakuumbehandlung bei 250°C (20 h) unterzogen.

Einfluss der Ausheizdauer

Auch für die Ausheizdauer ergibt sich nur ein geringer Einfluss auf die Kristallinität der Schichten, die für Temperaturen von 600 und 800°C (nur 12PDA-Reihe) für Zeiten von 1

bzw. 10 h untersucht wurde. Die Röntgendiffraktogramme der bei 600°C ausgeheizten Schichten in Abb. 73a und b zeigen lediglich einen geringen Intensitätsanstieg des (002)-Reflexes, während der bei niedrigen Beugungswinkeln liegende Reflex in beiden Proben eine leichte Abnahme der Halbwertsbreite und eine Verschiebung zu höheren Beugungswinkeln erfährt. Nach Ausheizen bei 800°C (nur Abb. 73b) zeigen sich zwei getrennte Peaks, die bei längerer Ausheizdauer geringfügig an Intensität gewinnen und sich zu höheren Beugungswinkeln verschieben. Es kann somit nicht von einer signifikanten Erhöhung der Kristallinität gesprochen werden, vielmehr ist eine Änderung der Zusammensetzung der kohlenstoffhaltigen Phase denkbar, in deren Folge es möglicherweise zum Entweichen von Kohlenstoff und zur partiellen Bildung von MoS₂ kommt. Der geringe Einfluss der Ausheizdauer zeigt weiterhin, dass es sich bei der Kristallisation des Schichtmaterials nicht um einen rein diffusionskontrollierten Prozess handelt.

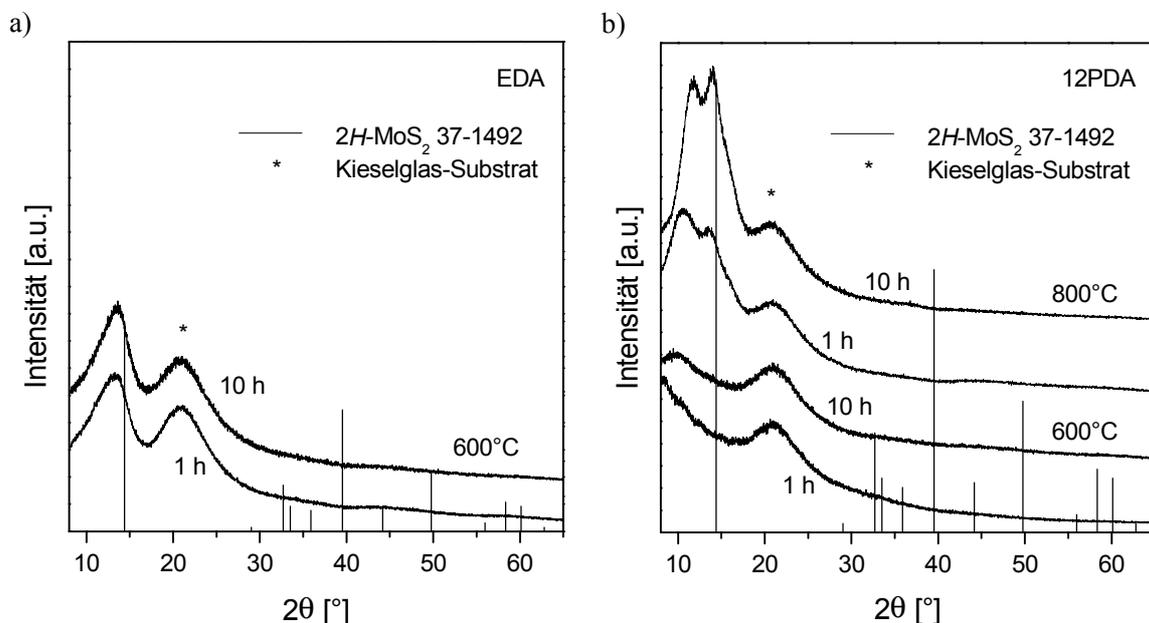


Abb. 73: Röntgendiffraktogramme von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf Kieselglas-Substraten nach unterschiedlicher Ausheizdauer und -temperatur. Herstellung: EDA- (rechte Seite) und 12PDA-Lösung (linke Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C (15 min); Ausheizen bei 600°C bzw. 800°C unter N₂ während 1 bzw. 10 h.

Schichtdickenabhängigkeit

Die Morphologie der MoS_x-Schichten ändert sich, wie bereits bei den Schichten auf Al₂O₃ (Abb. 71) angedeutet wurde, mit deren Dicke. Die Abbildungen 74a und b verdeutlichen diesen Zusammenhang am Beispiel der EDA- und 12PDA-Konzentrationsreihen, deren Schichtdicke mit der Konzentration der Beschichtungslösung ansteigt. Bei niedrigen Schichtdicken zeigt sich in der EDA-Reihe ein ausgeprägter Reflex bei etwa 13.7°, der mit

zunehmender Schichtdicke zum einen breiter wird, zum anderen eine Verschiebung zu niedrigeren Beugungswinkeln erfährt. Die asymmetrische Form des Peaks lässt jedoch vermuten, dass es sich um eine Überlagerung zweier Peaks handelt, von denen der eine um 14° zu finden ist, der andere mit zunehmender Dicke stärker wird und zu kleineren Winkeln verschoben wird. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Intensitätsanstieg des Reflexes zum Teil durch die Messmethode des streifenden Einfalls bedingt ist, bei der mit ansteigender Schichtdicke der Beugungsanteil der Schicht erhöht, die des Substrates entsprechend erniedrigt wird. Neben diesen Veränderungen des (002)-Reflexes werden mit zunehmender Schichtdicke schwache Reflexe im Bereich um 33° und 40° beobachtet, die den (100)- bzw. (103)-Reflexen des $2H\text{-MoS}_2$ entsprechen.

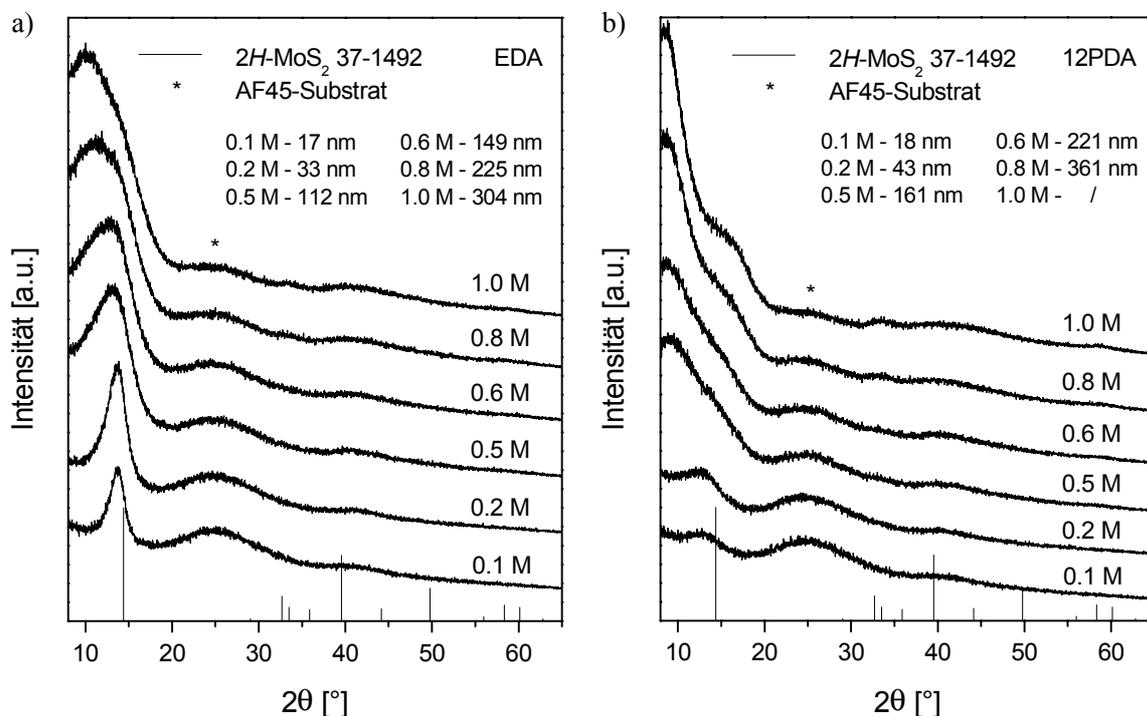


Abb. 74: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.1-1.0 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h).

Die Proben der 12PDA-Reihe zeigen sehr ähnliche Veränderungen mit zunehmender Schichtdicke. Deutlicher als in den EDA-Proben tritt hier ein Peak bei niedrigen Beugungswinkeln auf, der zusätzlich zu einem schwachen (002)-Reflex bei etwa 14° beobachtet wird. Auch in diesen Proben sind schwache Anzeichen der (100)- und (103)-Reflexe zu erkennen, doch treten darüber hinaus auch der (105)-Reflex bei etwa 50° und besonders der (110)-Reflex bei etwa 58.5° hervor.

Für das verstärkte Auftreten der Reflexe mit $(hk0)$ -Beteiligung in den dicken Schichten sind zwei Erklärungen denkbar. Eine Erhöhung der Kristallinität der Proben tritt vermutlich

nicht ein, da wie bereits oben dargestellt, der diffuser werdende (002)-Reflex eher für eine Abnahme der mittleren Kristallitgröße mit der Schichtdicke spricht. Wahrscheinlicher ist hingegen, dass mit steigender Schichtdicke der texturierte Anteil der Schicht abnimmt. Während sich substrat- und oberflächennahe Kristallite bevorzugt mit ihren basalen Ebenen parallel zum Substrat ausrichten, nehmen Kristallite im Inneren der Schicht vermehrt statistische Verteilungen an. Aus der breiten Erscheinung der Reflexe lässt sich auch hier auf eine Kristallitgröße von deutlich unter 5 nm schließen.

Trägt man die Lage des stärksten Reflexes beider Probenreihen gegen die Schichtdicke auf, so erhält man den in Abb. 75 dargestellten Verlauf. Die Proben der 12PDA-Reihe beginnen bereits bei einem niedrigen Beugungswinkel von 12.4° , was deutlich von der Lage des (002)-Reflexes der $2H\text{-MoS}_2$ -Struktur abweicht. Mit steigender Schichtdicke strebt die Peaklage offensichtlich gegen einen Grenzwert von etwa 8.5° , der einem Ebenenabstand von etwa 1.0 nm entspricht. Im Gegensatz dazu liegen die Anfangswerte der EDA-Reihe bei etwa 13.7° und nehmen nur langsam ab. Ein Grenzwert wird bis zu den betrachteten Schichtdicken von etwa 300 nm nicht erreicht.

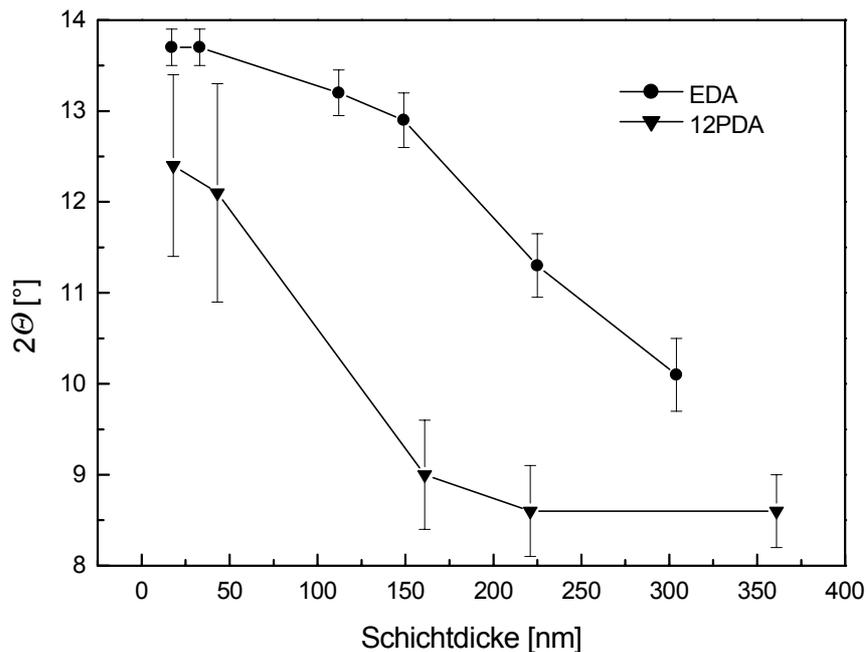


Abb. 75: Lage des stärksten Reflexes der MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösung (0.1-1.0 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h).

Die Abnahme des Beugungswinkels in beiden Reihen mit der Schichtdicke, die gleichbedeutend mit einer Aufweitung der $2H\text{-MoS}_2$ -Struktur ist, lässt sich im Zusammenhang mit den vorliegenden Kohlenstoff-Verunreinigungen sehen. So ist anzunehmen, dass hier eine weitere Phase gebildet wird, die für den zusätzlichen Peak verantwortlich ist und deren Anteil in der Schicht sich mit zunehmender Dicke erhöht. Die Verschiebung der Peaklage ist ver-

mutlich nicht auf die geringe Kristallitgröße zurückzuführen, wie es für MoS_2 von LIANG et al. beschrieben wurde [253], da zum einen die Verschiebung zu groß scheint, zum anderen neben diesem Peak noch ein deutlicher (002)-Peak auftritt.

Ein weiterer Hinweis auf die Existenz zweier getrennter Peaks in beiden Fällen ist aus Abb. 76 zu entnehmen, in der Diffraktogramme von MoS_x -Schichten unterschiedlicher Dicke nach Temperaturbehandlung bei 800°C dargestellt sind. Während die dünnere EDA-Probe nur eine Schulter auf der linken Seite des Reflexes bei 14° vermuten lässt, tritt in der dickeren Schicht ein separater Peak bei etwa 12° auf. Gleichzeitig wird der (002)-Peak nach 13.7° verschoben und verliert an Intensität. Die 12PDA-Proben zeigen in dieser Darstellung neben den bereits beschriebenen Peaks bei 10.3 und 13.8° einen zusätzlichen Peak, der in der dünnen Probe als Schulter im Bereich zwischen 15 und 20° zu erkennen ist. In der dicken Probe liegt der stärkste Reflex bei etwa 9.6° , der (002)-Reflex um 14° ist dagegen nicht mehr zu erkennen. Stattdessen tritt nun ein breiter Peak um 16° auf, der keiner der bekannten Mo-S-Phasen zugeordnet werden konnte.

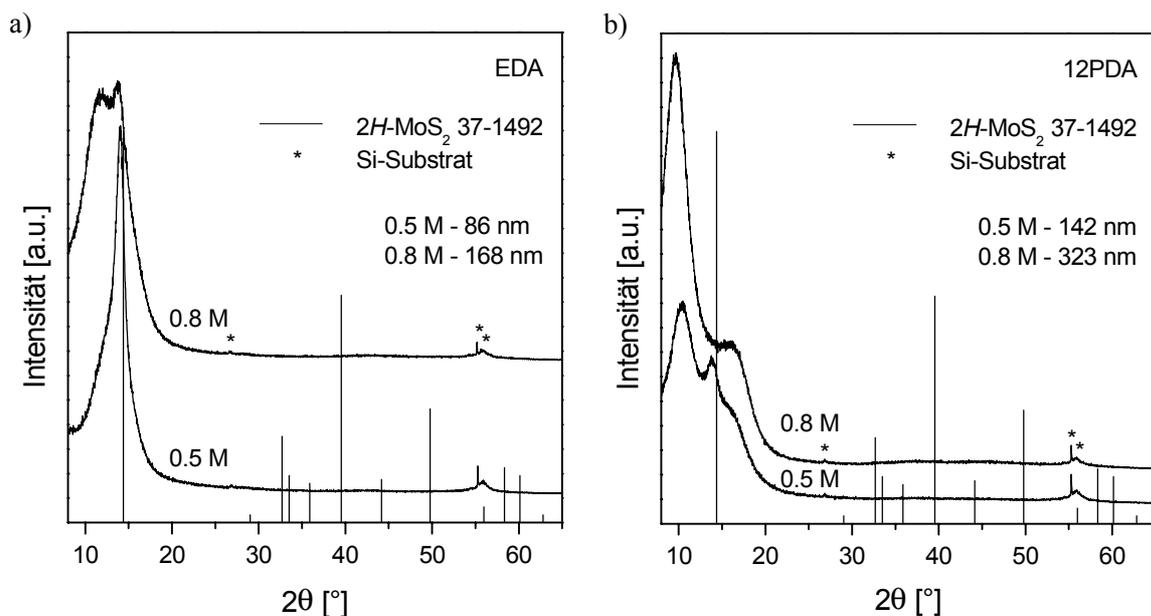


Abb. 76: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf Si-Substraten in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 bzw. 0.8 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 800°C unter N_2 (1 h).

Mehrfachbeschichtung

Als weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Schichtdicke lässt sich die Mehrfachbeschichtung nutzen. In Abb. 77 sind die Röntgendiffraktogramme derartiger Schichten nach Ausheizen der Gesamtschicht (obere Reihe) und nach Ausheizen jeder Einzelschicht (untere Reihe) aufgeführt. Entsprechend der Vermutung, dass das Ausheizen der Einzelschichten zu einem

Schichtpaket gleichartiger Schichten führt, zeigen die Diffraktogramme dieser Proben (untere Reihe) lediglich die durch die Aufnahmetechnik bedingte Erhöhung der Intensität. Eine Verschiebung der Reflexlagen wird nicht beobachtet, jedoch treten in den dickeren Schichten wiederum stärkere Reflexe der basalen Ebenen auf.

Anders verhalten sich dagegen Proben, deren Einzelschichten zunächst nur getrocknet und dann als Gesamtpaket ausgeheizt wurden (obere Reihe). Die Proben spiegeln die bereits diskutierte Schichtdickenabhängigkeit der Morphologie wider, die sich durch eine Intensitätserhöhung und Verschiebung der Lage des Peaks bei niedrigen Beugungswinkeln ausdrückt.

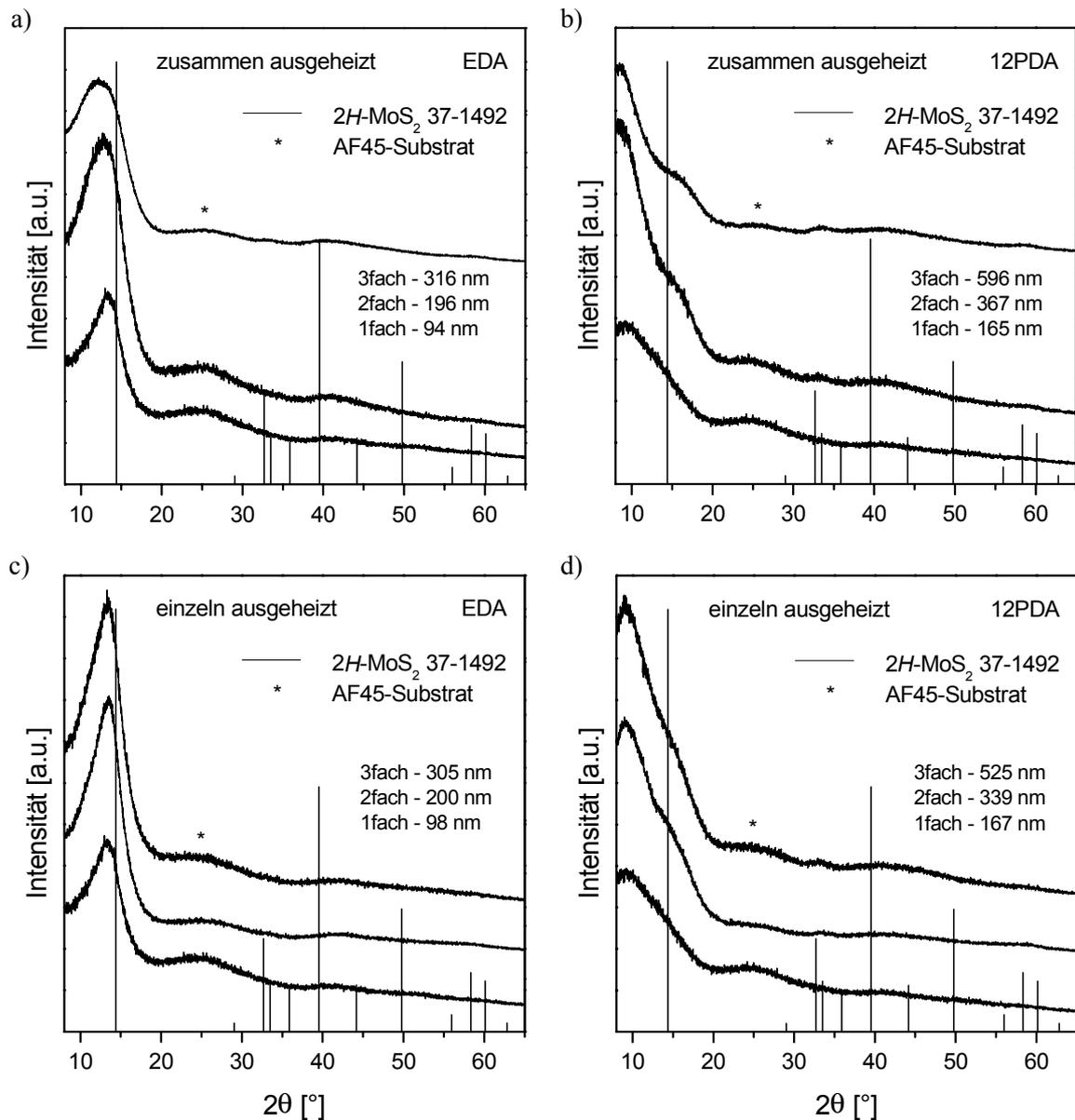


Abb. 77: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Mehrfachschichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten. Herstellung: EDA- (rechte Seite) und 12PDA-Lösung (linke Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h). Obere Reihe: Gesamtschichtpaket ausgeheizt nach Trocknung jeder einzelnen Schicht; untere Reihe: jede einzelne Schicht getrocknet und ausgeheizt.

Bei den Schichten der 12PDA-Reihe liegt das Peakmaximum bei etwa 8.5°, was dem aus Abb. 75 entnommenen Grenzwert für diese Schichtdicken entspricht. Es ist deshalb zu vermuten, dass die Mehrfachbeschichtung unter Trocknung der Einzelschichten mit der Aufbringung sehr dicker Einzelschichten vergleichbar ist.

Ni-Unterlage

Wie sich in den bisherigen Untersuchungen gezeigt hat, ist die Kristallinität der MoS_x-Schichten unabhängig vom Substrat nur gering ausgeprägt mit Kristallitgrößen von lediglich 6 nm selbst nach Ausheizen bei 1000°C. Um größere Kristallite zu erhalten, wurden deshalb Ni-Unterlagen als Kristallisationshilfe (s. Abschn. 2.3.5) eingesetzt. Abb. 78 (obere Reihe) gibt die Röntgendiffraktogramme derartiger MoS_x-Schichten auf Ni-beschichteten Al₂O₃-Substraten wieder. Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden Schichten ohne Ni-Unterlage in die Darstellung aufgenommen (s.a. Abb. 70, 71).

Für die Schichten auf den Ni-Unterlagen zeigt sich demnach eine deutliche Erhöhung der Kristallinität gegenüber den Ni-freien Schichten, die sich zum einen in einer Intensitätserhöhung und Verschärfung des (002)-Reflexes, zum anderen im Verschwinden des Peaks bei niedrigeren Beugungswinkeln ausdrückt. Nach Ausheizen bei 700°C ist der Effekt nur schwach ausgeprägt und erst bei 800°C wird eine Kristallinitätserhöhung erkennbar. Dies steht im Einklang mit den von anderen Arbeitsgruppen gemachten Beobachtungen (s. Abschn. 2.3.5). Aus dem Fehlen der Reflexe mit (*hk*0)-Beteiligung kann wieder auf eine Texturierung der basalen Ebenen parallel zum Substrat geschlossen werden. Bekräftigt wird diese Annahme durch das Auftreten der höheren (00*l*)-Reflexe, die in keinem der bisherigen Diffraktogramme zu beobachten waren. So lassen sich nach Temperaturbehandlung bei 800°C in beiden Proben ein schwacher (004)-Reflex bei 29.0° und ein (006)-Reflex bei 44.2° erkennen. Die nach Scherrer (s. Anhang A.3.4, Gl. (13)) aus den Reflexlagen und -breiten berechneten Kristallitgrößen in Richtung der *c*-Achse (Stapelrichtung) sind in Tab. 31 am Ende des Abschnitts zusammengefasst. Es werden hiernach Kristallitgrößen von 8 bzw. 6 nm bei 700°C und 16 bzw. 18 nm bei 800°C in den EDA- und 12PDA-Proben erhalten, was in etwa einer Anzahl von 14 bzw. 11 und 27 bzw. 23 SMoS-Lagen pro Kristallit entspricht.

Neben den Reflexen des 2H-MoS₂ treten in den Beugungsspektren auch Reflexe des Heazlewoodits Ni₃S₂ (JCPDS 44-1418) auf. Dagegen konnten die insbesondere in Abb. 78b (mittlere Kurve) bei 25.9 und 36.8° erscheinenden Reflexe keinem der bekannten Ni-Sulfide zugeordnet werden.

In der unteren Reihe der Abb. 78 sind jeweils zwei Proben mit unterschiedlicher Ausheizdauer von 1 bzw. 10 h bei 800°C zu sehen. In beiden Probenreihen tritt bei längerem Ausheizen eine Verschärfung des (002)-Reflexes und auch höherer (00*l*)-Reflexe auf, die sich in Kristallitgrößen von 23 (38 Lagen) bzw. 22 nm (36 Lagen) äußert. In gleichem Maße wird eine Verschärfung der Ni₃S₂-Reflexe bei längerem Ausheizen beobachtet (in Abb. 78 kaum zu erkennen), die auf eine zunehmende Phasenseparation, bedingt durch das Wachsen der MoS₂-

Kristallite, hindeutet. Im Gegensatz zu dem Verhalten der Ni-freien Schichten, lässt sich für die Kristallisation des MoS₂ in Gegenwart der Nickelphase ein diffusionskontrollierter Prozess annehmen.

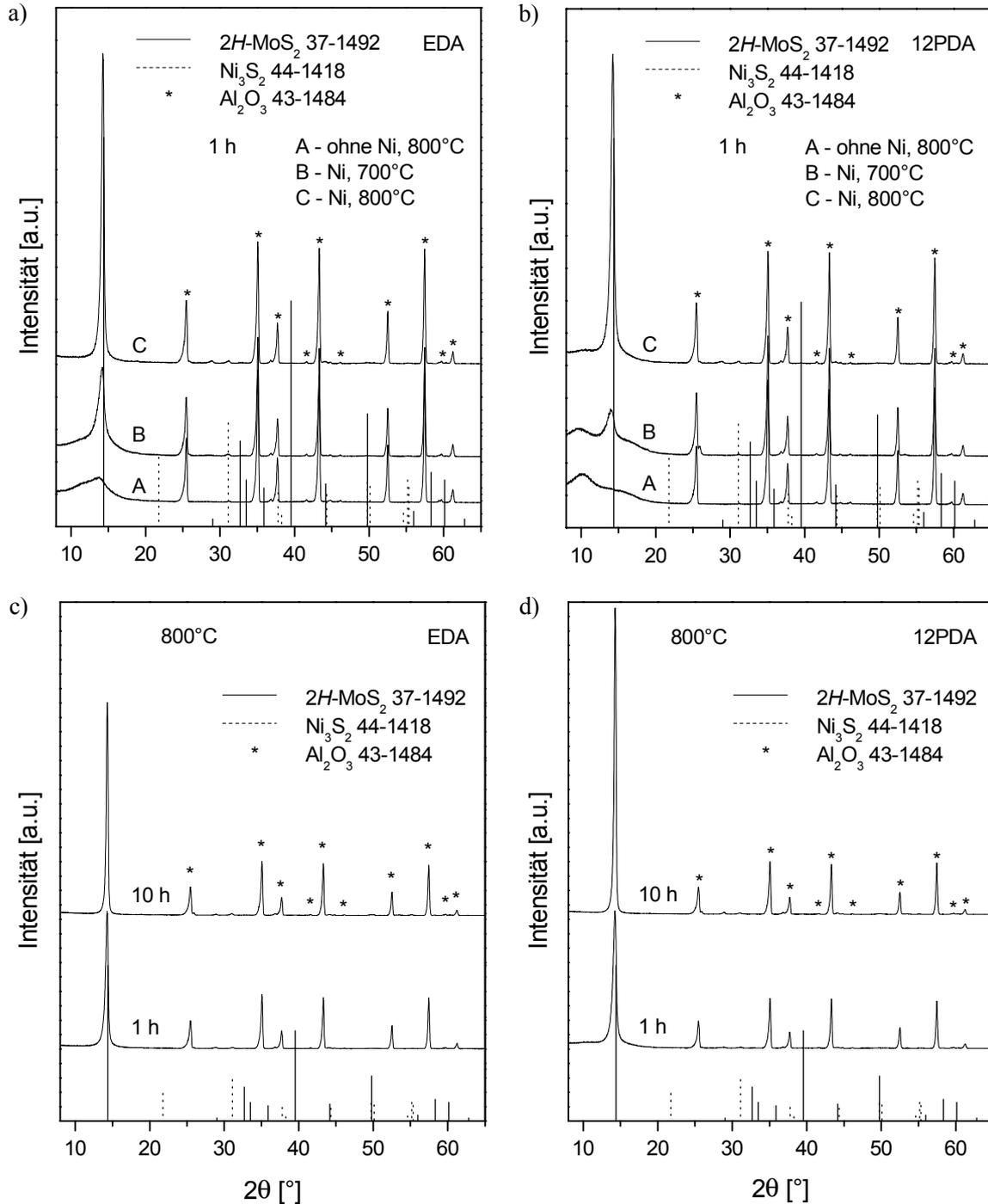


Abb. 78: Röntgendiffraktogramme von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf Ni-beschichteten (ca. 10 nm) Al₂O₃-Substraten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur (obere Reihe) und -dauer (untere Reihe). Herstellung: EDA- (linke Seite) und 12PDA-Lösung (rechte Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 700 bzw. 800°C unter N₂ (1 bzw. 10 h).

Auch auf Kieselglas-Substraten konnte mit Hilfe einer Ni-Unterlage die Kristallinität der MoS_x -Schichten erhöht werden. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme in Abb. 79 wurden an MoS_x -Schichten nach Ausheizen bei 800°C und einer Dauer von 1 bzw. 10 h aufgenommen. Neben einer texturierten MoS_2 -Phase wurde ebenfalls Ni_3S_2 und der bereits angesprochene Reflex bei 25.9° gefunden. Die Kristallitgrößen (Tab. 31) sind nach 1 h Ausheizen geringfügig kleiner als die der Schichten auf Al_2O_3 , erreichen nach 10 h aber mit 22 bzw. 24 nm in etwa die gleiche Kristallitgröße wie diese. Die Ursache der geringeren Intensität des (002)-Reflexes der EDA-Probe nach 10-stündigem Ausheizen ist bisher nicht klar.

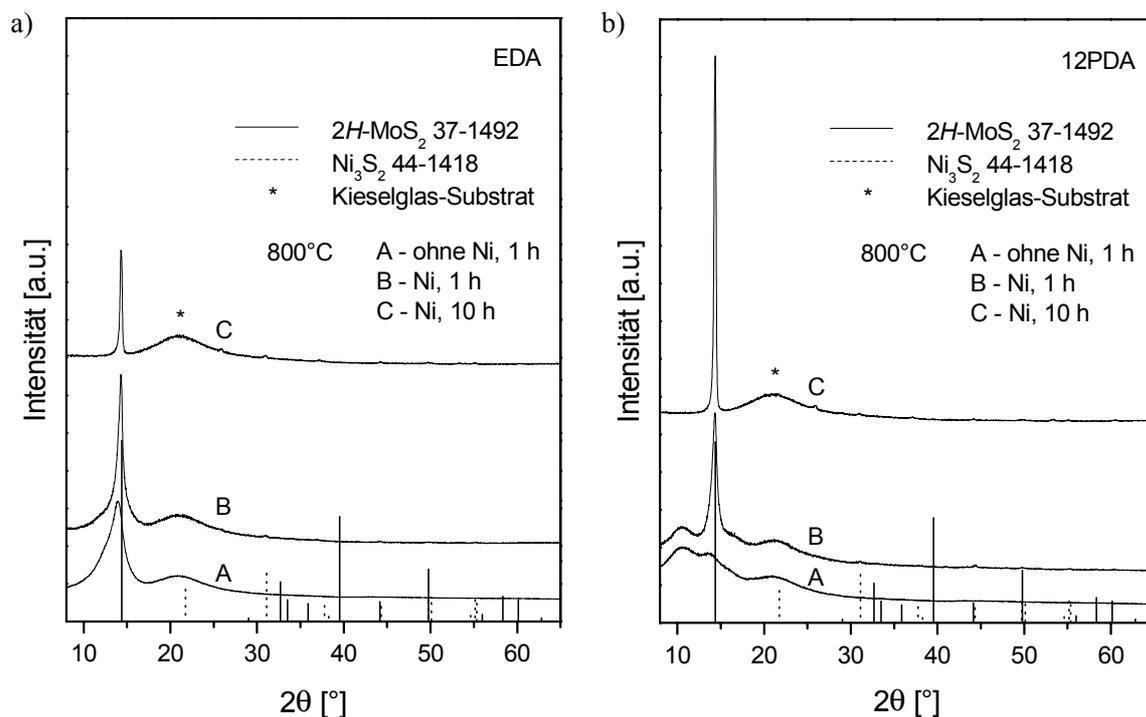


Abb. 79: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf Ni-beschichteten (ca. 10 nm) Kieselglas-Substraten nach unterschiedlicher Ausheizdauer. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 800°C unter N_2 (1 bzw. 10 h).

Der Einfluss der Dicke der Ni-Schicht auf die Kristallinität der MoS_x -Schichten wird aus Abb. 80 ersichtlich. Die Röntgendiffraktogramme zweier MoS_x -Schichten auf Kieselglas mit ca. 10 bzw. 30 nm dicken Ni-Unterlagen zeigen signifikante Unterschiede in der Kristallinität. Die dickere Ni-Schicht erleichtert offensichtlich die Kristallisation, wie an den Veränderungen im Bereich des (002)-Reflexes zu erkennen ist. Die Kristallitgröße wächst beim Übergang zu der höheren Ni-Schichtdicke von etwa 11 nm auf 14 nm an. Wie zu erwarten führt der höhere Ni-Gehalt der Schicht zu einem verstärkten Auftreten von Ni_3S_2 .

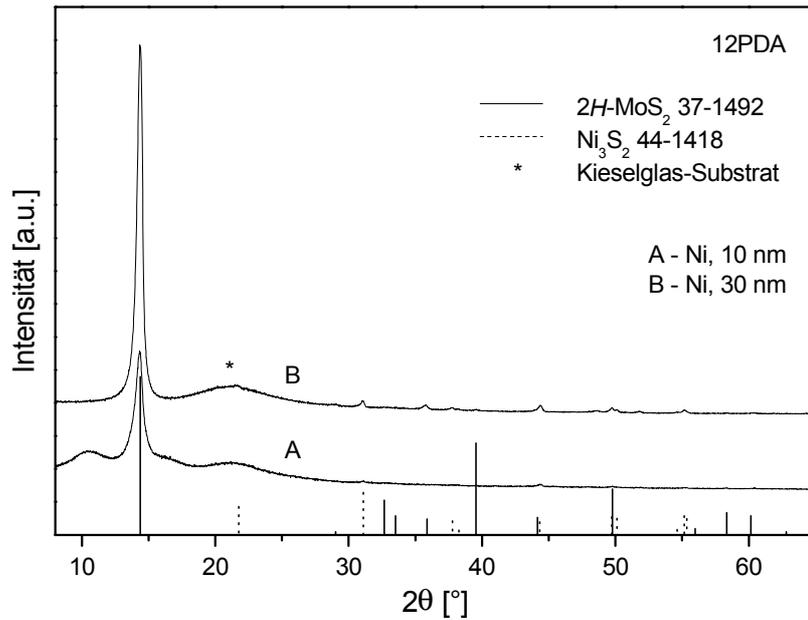


Abb. 80: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten (12PDA) auf Ni-beschichteten (ca. 10 bzw. 30 nm) Kieselglas-Substraten in Abhängigkeit von der Ni-Schichtdicke. Herstellung: 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 800°C unter N_2 (1 h).

Tab. 31: Reflexlage (2θ), Breite des Reflexes in Höhe der halben Maximalintensität ($\Delta 2\theta$) des (002)-Röntgenreflexes und daraus abgeschätzte Kristallitgröße D für MoS_x -Schichten auf Ni-beschichteten (ca. 10 bzw. 30 nm) Kieselglas- und Al_2O_3 -Substraten. Herstellung: EDA- und 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 700-800°C unter N_2 (1 bzw. 10 h).

Löse- mittel	Temp. [°C]	Dauer [h]	d (Ni) [nm]	Al_2O_3 -Substrat			Kieselglas-Substrat		
				2θ [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	D_{002} [nm]	2θ [°]	$\Delta 2\theta$ [°]	D_{002} [nm]
EDA	700	1	10	14.17	0.88	8	-	-	-
	800	1	10	14.27	0.42	16	14.30	0.67	10
		10	10	14.30	0.30	23	14.32	0.30	23
12PDA	700	1	10	14.00	1.11	6	-	-	-
	800	1	10	14.24	0.50	14	14.32	0.64	11
		10	10	14.27	0.31	22	14.35	0.28	24
		1	30	-	-	-	14.36	0.49	14

6.4.2 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Die MoS_x -Schichten zeigen im Raster-Elektronenmikroskop in der Aufsicht keinerlei Strukturen, was auf eine hohe Homogenität der Schichten hinweist. Der homogene Aufbau lässt sich auch aus den Seitenansichten der in Abb. 81 dargestellten Bruchkanten entnehmen. Jeweils in der linken Hälfte der Abbildung ist der charakteristische, splitterartige Aufbruch des Glas-Substrates (AF45) zu erkennen. Die Schicht besitzt eine einheitliche Dicke und haftet durchgehend fest auf dem Substrat. Bei der körnigen Struktur, die sowohl auf der Schicht als auch auf dem Substrat erscheint, handelt es sich möglicherweise um ein Artefakt der aufgetragenen Gold-Schicht (s.a. Anhang A.5.7). In beiden Darstellungen scheint die Schicht dünner zu sein als dies der profilometrischen Dicke entspricht, doch ist hierfür vermutlich ein ungleichmäßiger Bruch oder eine Verkippung der Probe während der Aufnahme verantwortlich.

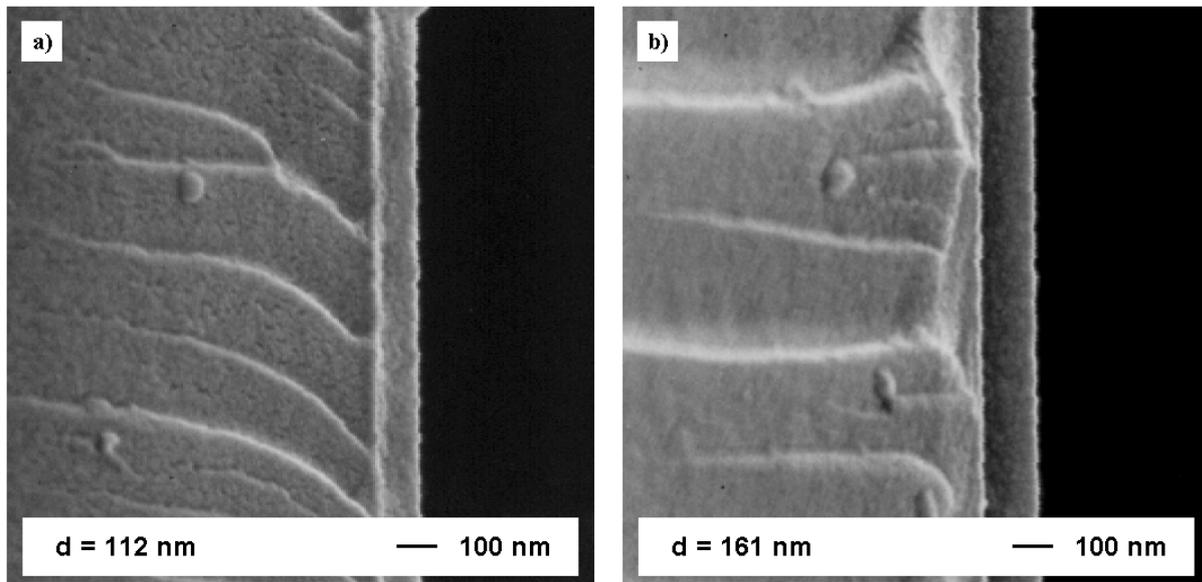


Abb. 81: REM-Aufnahmen von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf AF45-Substraten. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N_2 (1 h).

Wird der beim Ansetzen der Lösungen entstehende Ammoniak nicht aus der Lösung entfernt, so ergeben sich bei der Beschichtung regelmäßige Strukturen, die in Abb. 82 für Schichten aus EDA-, 12PDA- und 13PDA-Lösungen dargestellt sind. Die homogenste Schicht mit lediglich kleinen Dickenschwankungen wird aus der EDA-basierten Lösung (Abb. 82a) erhalten. Dagegen lassen sich bei den 12PDA-Schichten (Abb. 82b und d) furchige Oberflächenstrukturen erkennen, die sich mit zunehmender Ausheiztemperatur vertiefen. Die 13PDA-Schicht (Abb. 82c) wiederum besitzt eine löchrige Oberfläche. Die beobachteten Strukturen lassen sich im Zusammenhang mit dem sogenannten Marangoni-

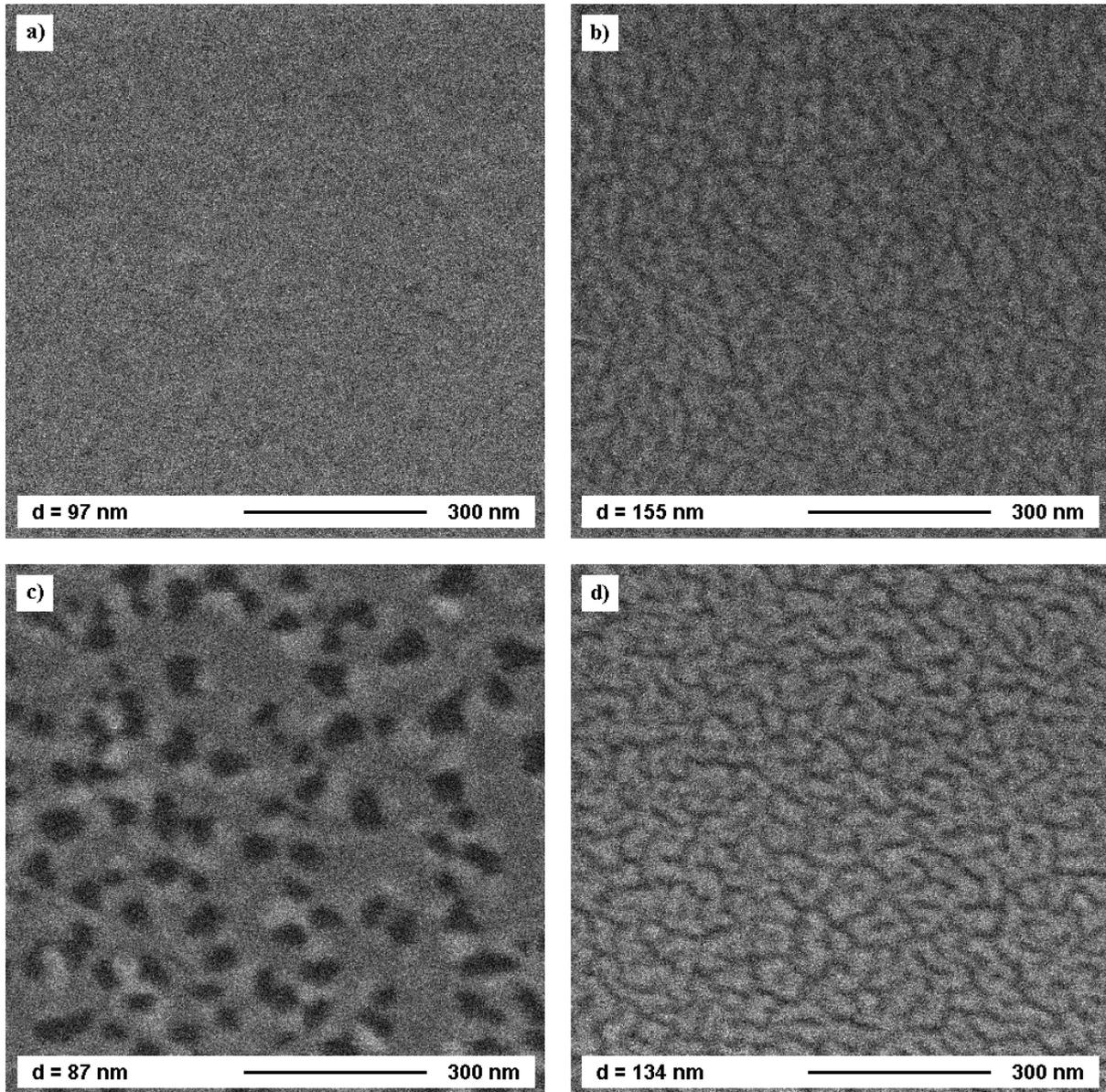


Abb. 82: REM-Aufnahmen von MoS_x -Schichten auf Kieselglas-Substraten. Herstellung: a) EDA-, b), d) 12PDA- und c) 13PDA-Lösung (0.5 M) ohne Entfernung des Ammoniaks; Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C (a-c) bzw. 800°C (d) unter N_2 (1 h).

Effekt (s.a. Abschn. 2.4.4) anhand von Veränderungen der Oberflächenspannung während der Beschichtung und Trocknung durch die Lösemittel- und NH_3 -Verdampfung erklären.

Gegenüber den bisher betrachteten Glas-Substraten besitzt das in Abb. 83 dargestellte Al_2O_3 -Substrat grobkörnige Oberflächenstrukturen in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$. Hieraus ergibt sich für die Schicht zwar eine höhere Inhomogenität der Schichtdicke, doch verbessert sich durch die rauere Oberfläche offensichtlich die Haftung auf dem Substrat. Wie aus den Abbildungen zu entnehmen ist, wird die Struktur des Substrats überdeckt, und selbst nach Temperaturbehandlung bei 1000°C zeigt sich keine Riss- oder Blasenbildung. Die Schichtdicke lässt sich auf den rauen Substraten nicht mit Hilfe der Profilometrie bestimmen, doch ist in den Senken (Korngrenzen) mit deutlich höheren Schichtdicken als $150\ \text{nm}$ zu rechnen, wie

sie auf glatten Substraten mit der gleichen Lösung erzielt werden. Die hier dargestellten Schichten besitzen ein blau-violettes, matt-metallisches Aussehen.

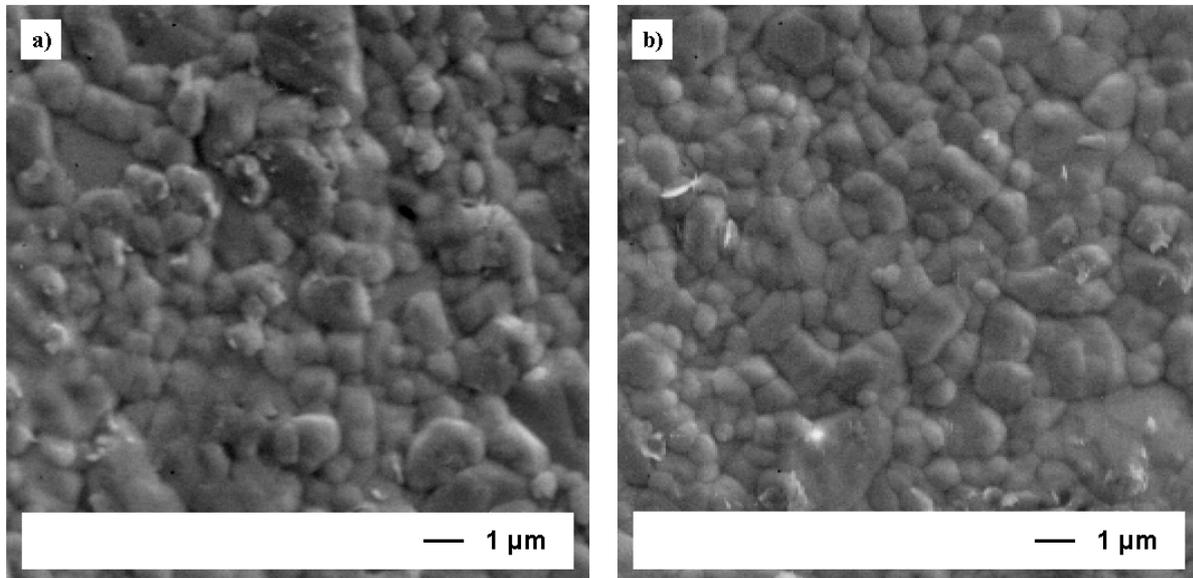


Abb. 83: REM-Aufnahmen von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf Al_2O_3 -Substraten. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 1000°C unter N_2 (1 h).

Mehrfachbeschichtung

In Abb. 84 sind die REM-Aufnahmen zweier Bruchkanten von EDA-basierten Dreischicht-Systemen auf AF45-Substraten dargestellt, aus denen sich je nach Ausheizprozess ein unterschiedlicher Schichtaufbau ergibt. Wird jede einzelne Schicht zunächst nur getrocknet und später im Gesamtpaket ausgeheizt (Abb. 84a), so lassen sich die einzelnen Schichten nicht mehr als solche erkennen. Anders stellt sich der Schichtaufbau dar, wenn jede Schicht sowohl getrocknet als auch ausgeheizt wird (Abb. 84b). Hier sind deutlich die drei Einzelschichten zu sehen, so dass in diesem Falle von einem Paket separater Schichten ausgegangen werden kann. Die unterschiedliche Dicke der Schichten lässt sich, wie bereits oben angeführt, möglicherweise auf einen ungleichmäßigen Bruch zurückführen. Hingegen wurden die insbesondere in der rechten Abbildung auftretenden Verzerrungen durch eine statische Aufladung der Proben während der Aufnahme verursacht.

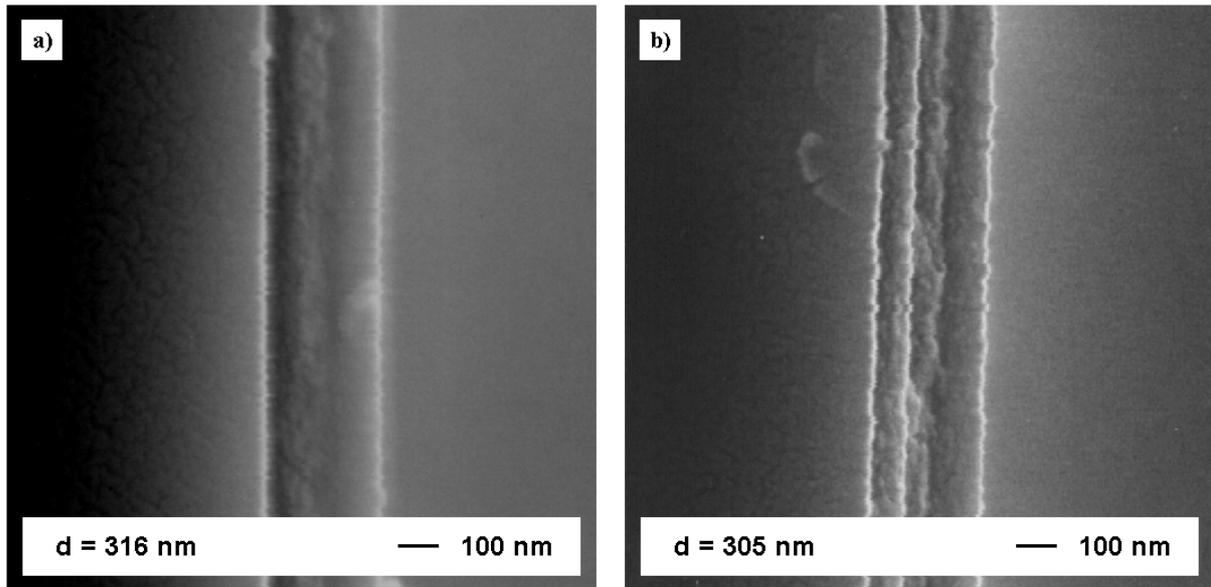


Abb. 84: REM-Aufnahmen von MoS_x -Dreischicht-Systemen (EDA, ca. 310 nm) auf AF45-Substraten. Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); a) Trocknung bei 250°C (15 min) und Ausheizen der Gesamtschicht bei 600°C unter N_2 (1 h), b) Trocknung und Ausheizen jeder einzelnen Schicht.

Ni-Unterlage

MoS_x -Schichten auf Ni-beschichteten Kieselglas-Substraten besitzen nach Ausheizen bei 800°C ein silbergrau-violettes Aussehen und eine mit dem bloßen Auge wahrnehmbare Trübung. Im REM zeigen sich entsprechend bereits bei geringen Vergrößerungen (Abb. 85, obere Reihe) Ablagerungen auf der Schicht, die sich bei höherer Vergrößerung (mittlere Reihe) als kristallin herausstellen. Eine EDX-Analyse der Kristalle ergab eine Zusammensetzung aus Ni und S, so dass von einer Segregation einer Nickelsulfid-Phase ausgegangen werden kann. Dies stimmt mit den XRD-Untersuchungen überein (s. Abschn. 6.4.1), mit deren Hilfe geringe Anteile von Ni_3S_2 in der MoS_x -Schicht nachgewiesen werden konnten.

Im Bereich der Kristalle scheint die Schicht aufgelöst und tritt blättchenartig auf, wie es der MoS_2 -Struktur entspricht. Die EDA-Schichten (linke Seite) zeigen mit 3-5 μm Länge größere, dafür jedoch weniger Kristalle auf der Oberfläche als vergleichbare 12PDA-Schichten (rechte Seite), bei denen Kristallitgrößen von unter 1 μm gefunden werden. Vermutlich ist dies durch Unterschiede in der Schichtdicke bedingt, da bei gleicher Ni-Schichtdicke die Konzentration des Nickelsulfids in den dickeren 12PDA-Schichten geringer ist. Auch um die großen Kristalle herum lassen sich kleinere Kristalle mit Größen im Bereich von 50 bis 100 nm erkennen, die in beiden Schichten in der gleichen Verteilung und Größe auftreten (untere Reihe). Die elementare Zusammensetzung dieser Kristallite wurde nicht bestimmt, doch ist zu vermuten, dass es sich auch hierbei um ein Nickelsulfid handelt.

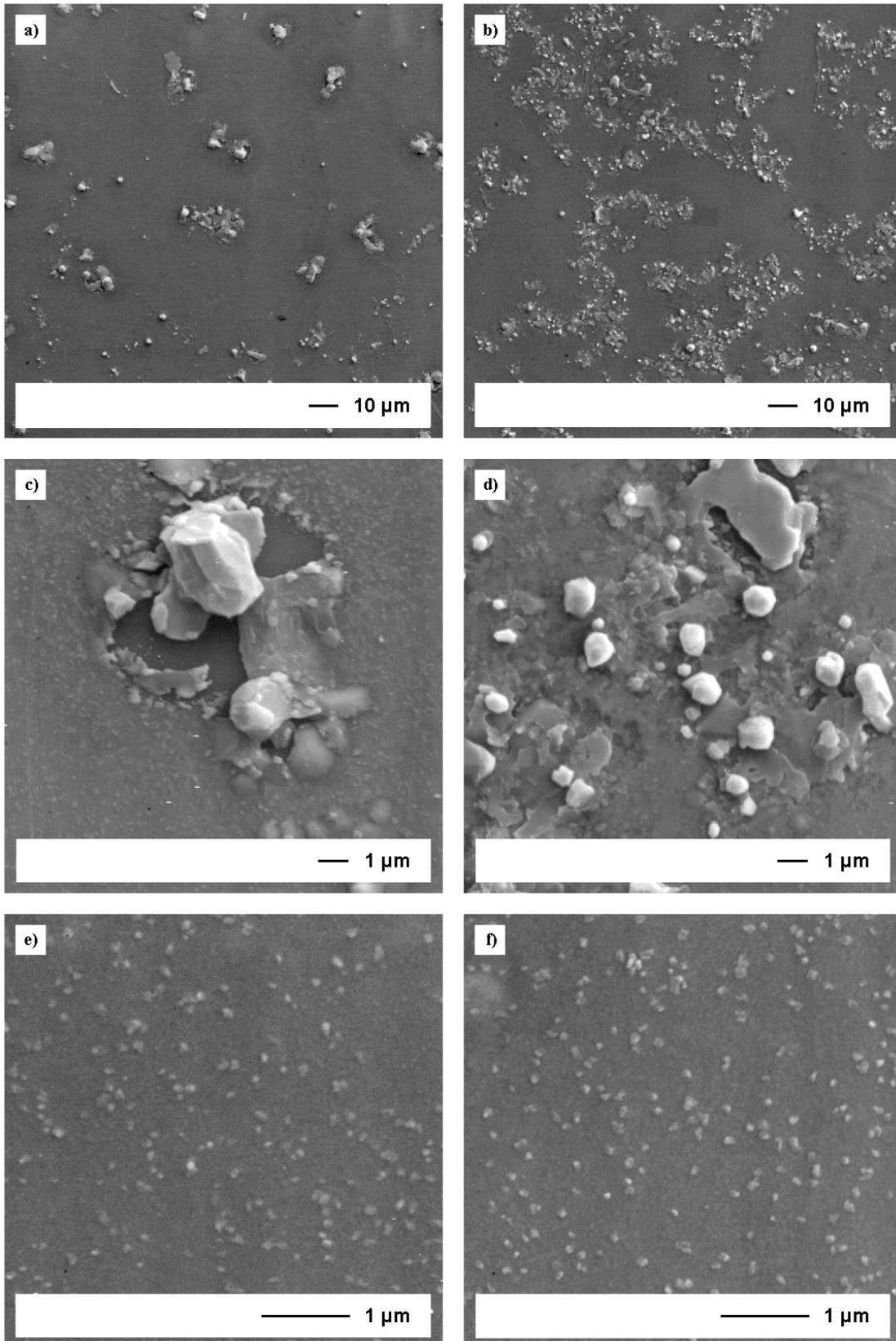


Abb. 85: REM-Aufnahmen von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf Ni-beschichteten Kieselglas-Substraten in unterschiedlicher Vergrößerung. Die mittlere Reihe zeigt Aufnahmen der Nickelsulfid-Kristallite, die untere Reihe der Zwischenräume. Herstellung: EDA- (linke Seite) und 12PDA-Lösung (rechte Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 800°C unter N_2 (1 h).

6.4.3 Hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM)

Aus den röntgenographischen Untersuchungen (s. Abschn. 6.4.1) wurde bereits auf Kristallitgrößen des MoS₂ von weniger als 10 nm geschlossen, so dass für die Abbildung derartiger Strukturen eine hochauflösende elektronenmikroskopische Methode notwendig ist. Zur Anfertigung entsprechender HRTEM-Aufnahmen wurden die Schichten vom Substrat abgelöst, da eine Querschnittspräparation nicht durchgeführt werden konnte (s. Anhang A.5.8). Ein Nachteil dieser Präparationsmethode besteht jedoch darin, dass nach der Ablösung nicht mehr zwischen der ursprünglichen Probenoberfläche und der dem Substrat zugewandten Seite unterschieden werden, so dass strukturelle Unterschiede beider Grenzflächen nur schwer zu erkennen sind. Infolge der nasschemischen Ablösung der Schicht kann es zudem zu Veränderungen an der Schichtoberfläche kommen kann.

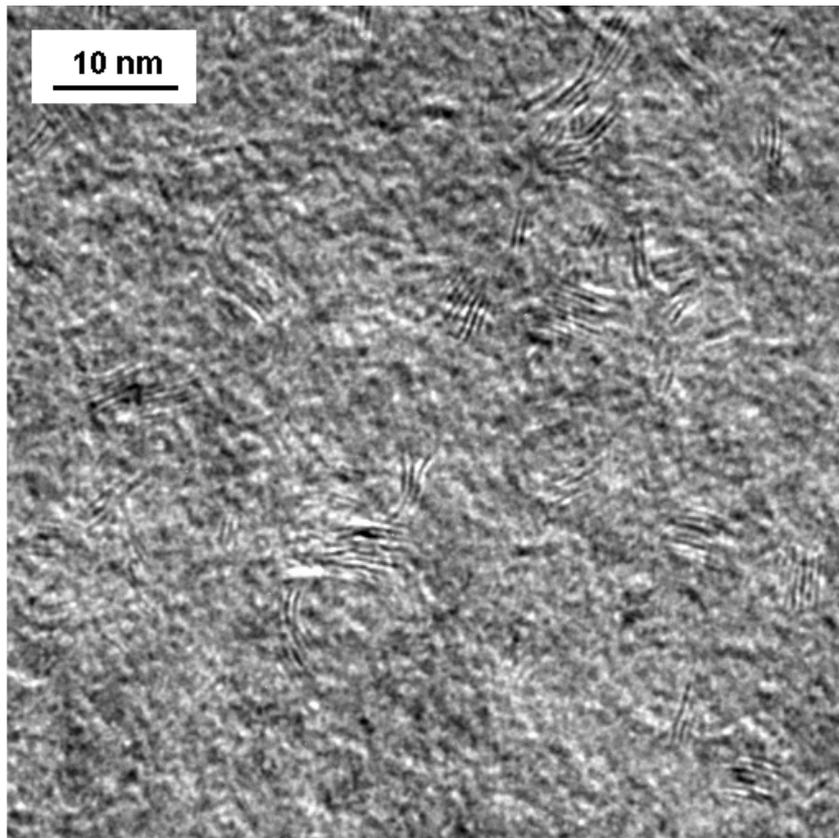
Die auf diese Weise erhaltenen HRTEM-Aufnahmen sind in den Abbildungen 86 und 87 für eine EDA- und 12PDA-Probe dargestellt. Die obere beider Aufnahmen (a) wurde hier jeweils im Beugungskontrast (*diffraction contrast*), die untere (b) bei zugleich höherer Vergrößerung im Strukturkontrast (*structure imaging*) abgebildet.

Die EDA-Probe zeigt im Beugungskontrast (Abb. 86a) Bereiche paralleler Linien vor einem strukturierten Hintergrund. Ein Vergleich der Linienabstände von 0.6-0.7 nm mit dem Ebenenabstand des 2H-MoS₂ (0.616 nm, s. Abschn. 2.1.1) zeigt, dass es sich bei den abgebildeten Stapeln um Seitenansichten von MoS₂-Kristalliten in Richtung der basalen Ebenen handelt. Für die Länge der Kristallite ergeben sich Werte im Bereich von 3-7 nm, wobei die Ebenen eines Kristallits nahezu gleich lang sind. Die Anzahl der basalen Ebenen in den Kristalliten liegt zwischen 6 und 9, am häufigsten treten jedoch Stapel mit 8 Ebenen auf, entsprechend einer Höhe von 4-5 nm. Die Kristallite zeigen zahlreiche Stapelfehler, die sich beispielsweise in veränderlichen Abständen der basalen Ebenen darstellen. Eine weitere Besonderheit sind Krümmungen der Kristallite, wie sie oftmals in mikrokristallinen MoS₂-Proben gefunden werden (vgl. Anorganische Fullerene [272]).

Eine bevorzugte Orientierung der Kristallite ist in dieser Abbildung nicht zu erkennen, vielmehr wird eine statistische Ausrichtung der Ebenen vorgefunden. Einige der Kristallite scheinen gegenüber der Betrachtungsrichtung verkippt zu sein, wie sich aus ihrer wechselnden Tiefenschärfe ableiten lässt. Auch sind tiefer liegende Stapel zu erkennen, die nur noch undeutlich abgebildet werden.

Die Abbildung der Schicht im Strukturkontrast (Abb. 86b) gibt eine Detailansicht einzelner Kristallite und deren Umgebung wieder. In der Mitte der Aufnahme ist ein Kristallit mit 5 Ebenen zu erkennen, 3 weitere Ebenen lassen sich im oberen Anschluss vermuten. Deutlich treten unterschiedliche Ebenenabstände und die angesprochene Krümmung des gesamten Kristallits hervor. Am unteren Ende scheint ein kleinerer Kristallit mit 4 Ebenen über lediglich 1 oder 2 Ebenen verwachsen zu sein, was zum einen die Reaktivität der basalen Enden, zum anderen die Flexibilität des gesamten Kristallits demonstriert. Weitere Kristallite der Aufnahme sind meist aus weniger Ebenen aufgebaut und liegen isoliert vor.

a)



b)

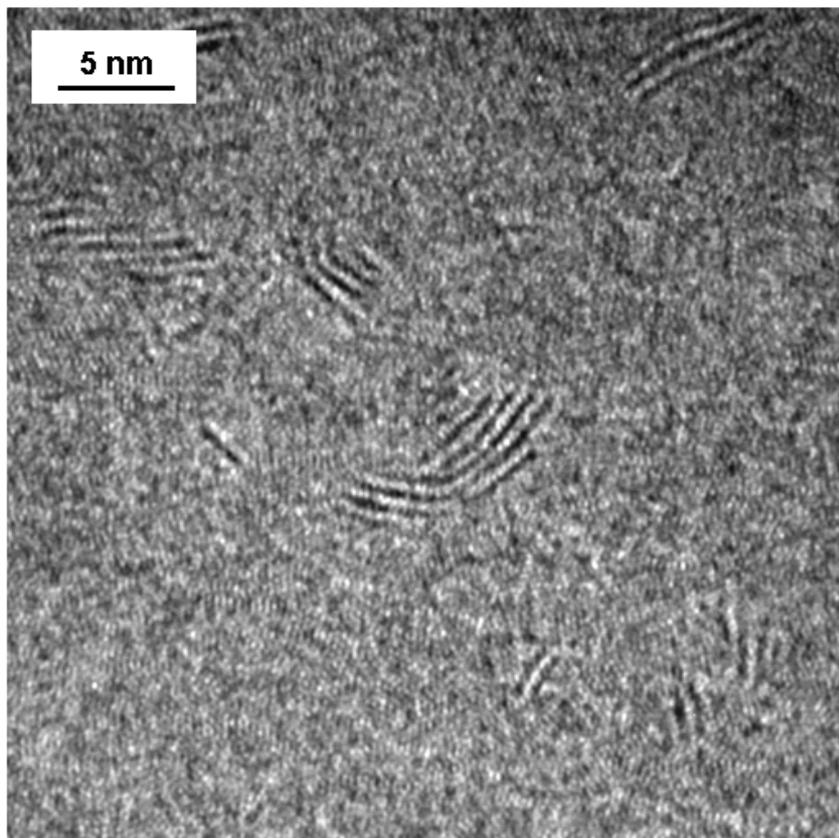


Abb. 86: HRTEM-Aufnahmen einer MoS_x-Schicht (EDA, 33 nm) nach Ablösung vom Kieselglas-Substrat. a) Beugungskontrast, b) Strukturkontrast. Herstellung: EDA-Lösung (0.2 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h).

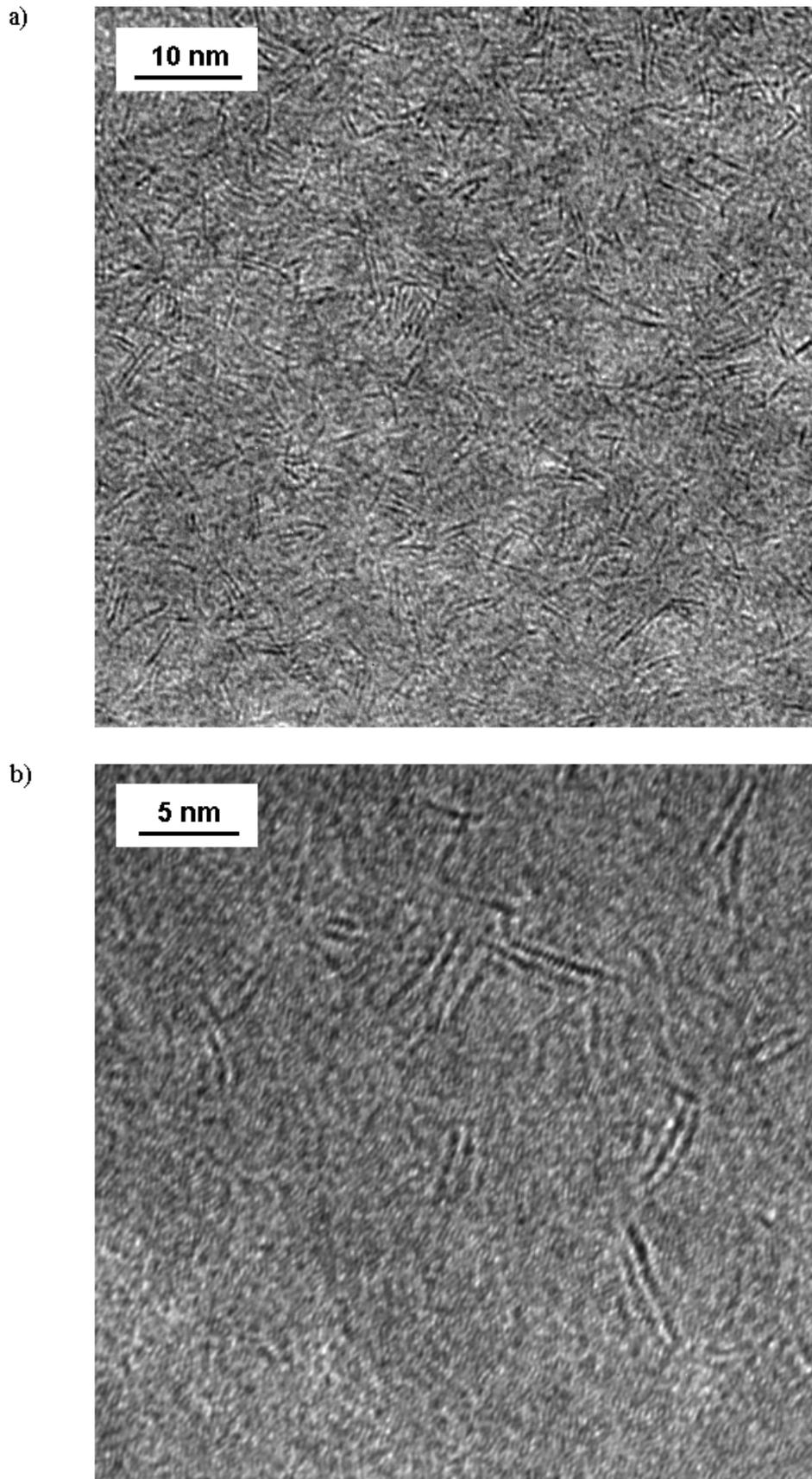


Abb. 87: HRTEM-Aufnahmen einer MoS_x-Schicht (12PDA, 43 nm) nach Ablösung vom Kieselglas-Substrat. a) Beugungskontrast, b) Strukturkontrast. Herstellung: 12PDA-Lösung (0.2 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h).

Bei genauer Betrachtung der Kristallite lassen sich die Mo-Atome der basalen Ebene als Helligkeitswechsel entlang der Kristallite erkennen. Dasselbe Muster wird auch zwischen den Kristalliten in dem zunächst amorph erscheinenden Hintergrund sichtbar. Es ist deshalb zu vermuten, dass diese Strukturen von den basalen Ebenen tiefer liegender Kristallite herrühren, deren Ebenen senkrecht zur Betrachtungsrichtung - also parallel zur Schichtausdehnung - liegen. Dies konnte durch eine Fourier-Transformation eines solchen Bildausschnittes bestätigt werden, aus der sich übereinstimmend mit den (100)-Abständen des $2H\text{-MoS}_2$ ein Netzebenenabstand von etwa 0.27 nm ergab. Die Ausrichtung der regelmäßigen Strukturen wechselt in Bereichen, deren Ausmaße in der Größenordnung der zuvor beschriebenen basalen Ebenen liegen, was wiederum dafür spricht, dass es sich um die Netzebenen sehr kleiner MoS_2 -Kristallite handelt. Zur Orientierung dieser Kristallite lässt sich demnach sagen, dass sie zwar vermutlich parallel zum Substrat vorliegen, innerhalb dieser Ebene jedoch beliebig verdreht zu sein scheinen (turbostratische Anordnung, vgl. ⁵, S. 13).

Ein völlig anderes Bild liefert die 12PDA-Probe, deren HRTEM-Aufnahmen in Abb. 87 wiedergegeben sind. Die Beugungscontrast-Aufnahme vermittelt auf den ersten Blick den Eindruck eines Heuhaufens mit wahllos angeordneten Stäbchen (Halmen), die wiederum den basalen Ebenen des MoS_2 entsprechen. Die Ebenen liegen meist einzeln und isoliert vor, und es treten nur wenige Kristallite mit 2, 3 oder gar 4 Ebenen auf. Auch die Länge der Kristallite ist mit 3-5 nm deutlich kürzer als dies bei der EDA-Probe beobachtet wurde. Innerhalb der einzelnen Ebenen treten wiederum Krümmungen auf. Die beschriebene Struktur aus mehr oder weniger isolierten Ebenen setzt sich vermutlich bis in tiefere Bereiche der Schicht fort, da sich die Beugungsmuster zum Teil stark überlagern.

Die Strukturaufnahme der 12PDA-Schicht (Abb. 87b) gleicht dagegen in hohem Maße derjenigen der EDA-Probe. Die Kristallite sind entsprechend kleiner, doch zeigt sich auch hier der Aufbau der Ebenen in den Kontrastschwankungen der Mo-Atome (rechter oberer Quadrant). Zwischen den Kristalliten sind regelmäßige Strukturen sichtbar, die wiederum auf parallel zum Substrat ausgerichtete, basale Ebenen hindeuten. Die geringere und unregelmäßige Ausprägung dieser Strukturen lässt sich mit der geringeren Kristallitgröße sowohl in Richtung der Ebenen als auch in Stapelrichtung erklären.

Die HRTEM-Proben wurden zur weiteren Strukturaufklärung mit Hilfe der Elektronenbeugung analysiert. Die Methode bietet gegenüber der XRD die Vorteile, dass bereits wesentlich kleinere Kristallite von unter 1 nm scharfe Beugungserscheinungen zeigen und die Untersuchung in einem lateral eng begrenzten Bereich der Schicht erfolgen kann. Aus der Messgeometrie ergibt sich darüber hinaus eine hervorragende Ergänzung der beiden Methoden, die bei der Auswertung der Ergebnisse beachtet werden sollte.

In Abb. 88 sind die beiden Methoden hinsichtlich ihrer Beugungsgeometrie schematisch dargestellt [131]. Bei der streifenden Röntgenbeugung, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wurde, werden die Beugungsreflexe von den Netzebenen erzeugt, die parallel zum Substrat orientiert sind, da diese Ausrichtung in etwa der Einfallsebene des Röntgenstrahls entspricht. Dagegen wird bei der für die Elektronenbeugung eingesetzten Geometrie senkrecht zur

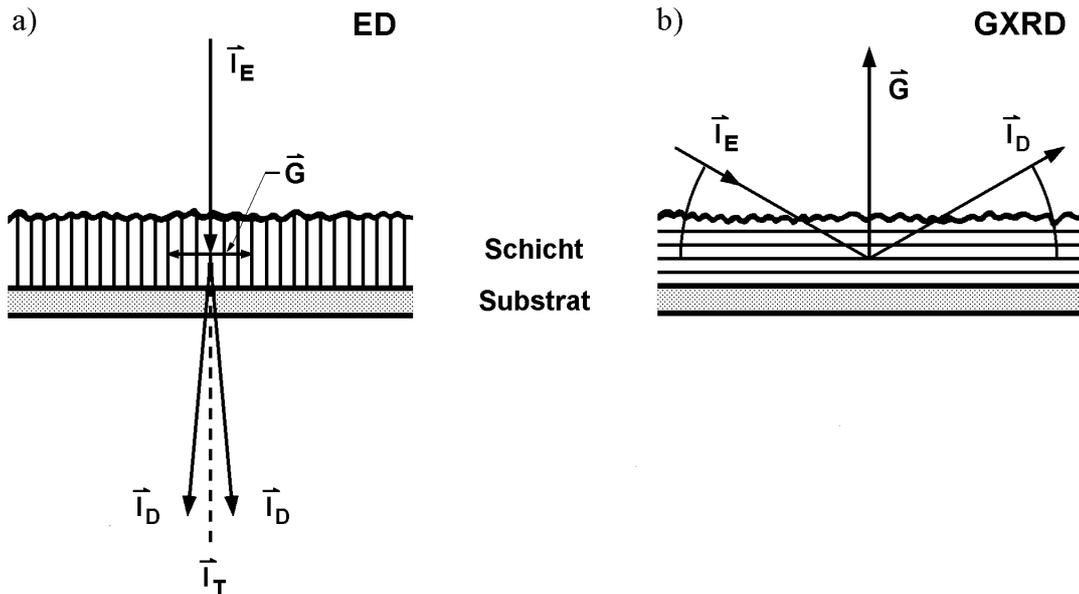


Abb. 88: Schematische Darstellung der Messgeometrien der in dieser Arbeit eingesetzten Methoden der a) Elektronen- (ED) und b) streifenden Röntgenbeugung (GXR) (in Anlehnung an [131]). Die Schraffur markiert die Orientierungsrichtung der beugenden Netzebenen.

\vec{I}_E - einfallender, \vec{I}_T - transmittierter, \vec{I}_D - gebeugter Strahl; \vec{G} - Beugungsvektor.

Probenoberfläche eingestrahlt, so dass lediglich Netzebenen mit orthogonaler Ausrichtung zum ursprünglichen Substrat zum Beugungsbild beitragen. Die gemeinsame Auswertung beider Methoden bietet somit ein erweitertes Instrument zur Untersuchung von Texturen in der Schicht.

Abb. 89 zeigt ein solches Debye-Scherrer-Diagramm einer 12PDA-basierten MoS_x -Schicht. Nach Kalibrierung an einer Gold-Probe lassen sich die Beugungsreflexe den (002)-, (100)- und (110)-Ebenen der $2H$ - MoS_2 -Struktur zuordnen. Das Diagramm weist eine Texturierung in der Diagonalen auf, die auf eine Orientierung kohärent beugender Bereiche hindeutet. Der (002)-Reflex ist nur teilweise als diffuser Halo zu erkennen, da er aufgrund seiner Nähe zum transmittierten Strahl größtenteils von der Abblendlanzette verdeckt wird. Deutlicher treten dagegen die Beugungsringe des (100)- und des (110)-Reflexes auf, die beide auf den basalen Ebenen des $2H$ - MoS_2 beruhen. Die diffuse Aufweitung dieser Beugungsringe spricht für sehr kleine Bereiche kohärenter Beugung.

Vergleicht man die Ergebnisse der Elektronenbeugung mit denen der streifenden Röntgenbeugung (s. Abschn. 6.4.1), so lässt sich wiederum auf eine Texturierung der vorliegenden Kristallite schließen. Demnach liegt zumindest eine partielle Orientierung der Kristallite mit den basalen Ebenen parallel zur Schichtoberfläche vor, so dass die entsprechenden (100)- und (110)-Ebenen parallel zum einfallenden Elektronenstrahl liegen und zur Beugung beitragen können.

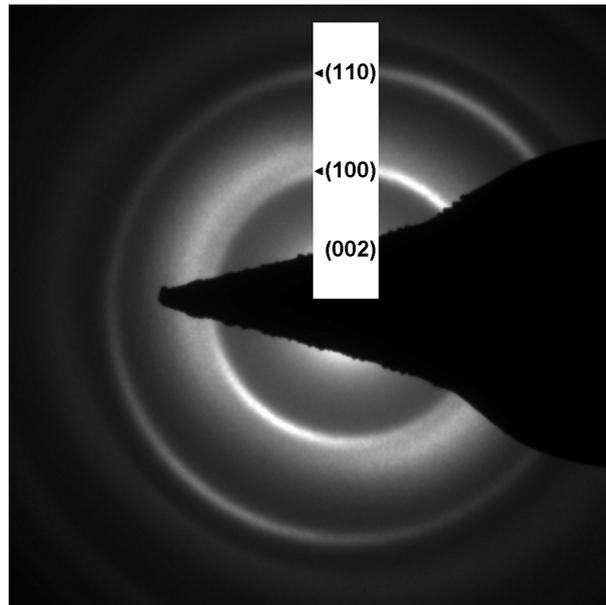


Abb. 89: Debye-Scherrer-Diagramm einer MoS_x-Schicht (12PDA, 18 nm) nach Ablösung vom Kieselglas-Substrat. Herstellung: 12PDA-Lösung (0.1 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 600°C unter N₂ (1 h).

6.5 Diskussion - Zusammensetzung, Morphologie und Aufbau der MoS_x-Schichten

Zusammensetzung, Morphologie und Aufbau der hergestellten Schichten werden in diesem Abschnitt anhand der in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Untersuchungsergebnisse für die Flüssigfilme, die getrockneten sowie die ausgeheizten MoS_x-Schichten diskutiert und mit den Eigenschaften der Precursoren und Lösungen verglichen. Darüber hinaus werden die Einflüsse der Mehrfachbeschichtung und der Ni-beschichteten Substrate auf die Schichteigenschaften beschrieben.

Aufgebrachte Flüssigfilme

Die hochviskosen, intensiv orangefarbenen Filme liegen unmittelbar nach der Aufbringung in einem lösungsartigen Zustand vor. Die FTIR-Spektren zeigen in diesem Stadium sowohl Merkmale des Diammonium-Salzes als auch des freien Diamins, so dass, ähnlich wie bei den Lösungen (s. Abschn. 5.5), von einer vernetzten Struktur mit überschüssigem Diamin auszugehen ist. Ebenso spiegelt auch das Verhalten der getrockneten Filme in der DTA-TG weniger die Eigenschaften der Precursoren als vielmehr die der eingesetzten Lösungen wider.

Sehr dünne Schichten ($d < 20$ nm) zeigen während des Ausheizens eine verringerte Schrumpfung, die auf eine höhere Dichte dieser Schichten bereits nach der Beschichtung hindeutet. Erklären lässt sich dies durch eine verstärkte Verdampfung an der Filmoberfläche

während des Spin-Coating-Prozesses (vgl. Prozessschritt 4, Abschn. 2.4.4), in deren Folge es zur Ausbildung einer 10-20 nm dicken Oberflächenschicht mit verringertem Lösemittelgehalt kommt (Abb. 90 oben). Diese erschwert im Weiteren den Austritt des Lösemittels aus dem Schichtinneren und kann durch Dichte- und Viskositätsgradienten zudem Schichtinhomogenitäten hervorrufen [231]. Mit zunehmender Dicke der Gesamtschicht nimmt der Einfluss der dünnen Oberflächenschicht jedoch ab. Bei dickeren Flüssigfilmen lässt sich im Inneren anhand der SNMS-Tiefenprofile der nur kurz getrockneten Proben ein nahezu homogener Aufbau vermuten.

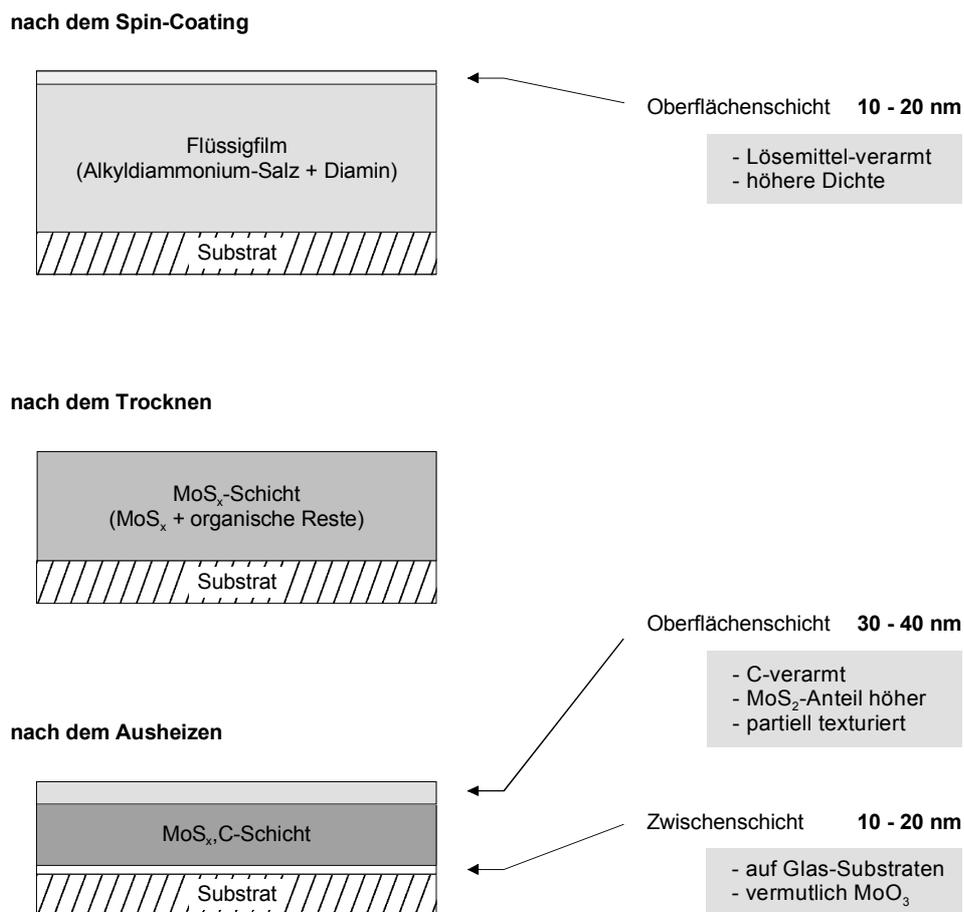


Abb. 90: Modellhafte Darstellung des Schichtaufbaus nach dem Spin-Coating, nach dem Trocknen bei 250°C und nach dem Ausheizen bei 600-800°C unter N₂.

Getrocknete MoS_x-Schichten

Bei langsamer Trocknung der EDA- und 13PDA-Flüssigfilme kristallisieren diese aus und es zeigen sich die FTIR-Spektren der Precursoren, wohingegen die 12PDA-Filme unter gleichen Bedingungen stets in einem röntgenamorphen Zustand vorliegen. Die Zersetzung des Tetrathiomolybdates, die sich im Auftreten der $\nu(\text{S-S})$ -Bande des MoS₃ und dem gleichzeitigen Abbau der NH₃⁺-Funktion ausdrückt, beginnt im Falle der EDA-Lösung ab etwa

150°C, bei der 12PDA-Lösung dagegen bereits ab etwa 80°C. Als Ursache für die sehr niedrige Zersetzungstemperatur des 12PDA-Films lässt sich womöglich der geringere Ordnungsgrad der racemischen 12PDA-Lösung anführen, der eine geringere Stabilisierung des MoS_4^{2-} zur Folge hat. Die scheinbare Erniedrigung der Zersetzungstemperatur gegenüber derjenigen der entsprechenden Lösungsrückstände (s. Abschn. 5.4) hingegen ergibt sich daraus, dass die anfängliche Zersetzung zunächst ohne Massenverlust vollzogen wird (vgl. Precursor-Zersetzung, Abschn. 4.3.7) und somit in der DTA-TG nur schwer zu erkennen ist. Im Falle der EDA-Lösung hingegen ist die Zersetzungstemperatur des Precursor-Films mit der des kristallinen Precursors vergleichbar.

Nach dem schnellen Trocknen der nassen Filme bei 250°C an Luft wird bei beiden Lösungssystemen eine amorphe Struktur aus MoS_x und kohlenstoffhaltigen organischen Resten erhalten, für die sich in den SNMS-Tiefenprofilen jeweils eine homogene Verteilung ergibt (Abb. 90 mitten). Bei den dickeren 12PDA-Schichten lässt sich jedoch eine Zunahme des Schwefel-Gehaltes zum Substrat hin beobachten, die auf einen langsamen Austritt des bei der Zersetzung des MoS_3 entstehenden Schwefels hindeutet. Die Dicke der Schichten nimmt mit der Dauer der Trocknung selbst noch nach 15 min ab, so dass wesentlich längere Trocknungszeiten erforderlich sind, um ein weitgehendes Entweichen der organischen Reste zu erreichen.

Die etwa 1.5-fach höhere Dicke der 12PDA-Schichten gegenüber den entsprechenden EDA- und auch 13PDA-Schichten lässt sich bei vergleichbarer Verdampfungsrate der zugrunde liegenden Diamine beim Spin-Coating im Wesentlichen auf die höhere Viskosität der 12PDA-Lösung und somit letztlich auf deren innere Struktur infolge der racemischen Mischung zurückführen (s.a. Abschn. 5.2.4).

Ausgeheizte MoS_x -Schichten

Beim Ausheizen der Schichten unter N_2 verschwindet die $\nu(\text{S-S})$ -Bande einheitlich bis 300°C unter zunehmender Bildung von amorphem MoS_2 . Gleichzeitig lässt sich ein Abbau der Alkyl-Ketten in den FTIR-Spektren erkennen, der auf eine Beteiligung der organischen Reste an der MoS_3 -Reduktion hindeutet, wie sie auch bei den Precursoren und Lösungen beschrieben wurde (s. Abschn. 4.3.7, 5.4). Ebenso tritt in den Spektren zwischen 250 und 300°C eine Schwingungsbande bei etwa 2060 cm^{-1} auf, die vermutlich Abbauprodukten der Diamine zuzuordnen ist.

Ab etwa 400-500°C lässt sich eine Kristallisation des gebildeten MoS_2 beobachten, doch ist die nach LIANG et al. röntgenographisch bestimmte Kristallitgröße (s. Anhang A.5.5) mit etwa 4 nm selbst nach Ausheizen bei 800°C sehr gering. Sowohl die XRD als auch die ED lassen auf eine nanokristalline 2H- MoS_2 -Struktur schließen, wohingegen die rhomboedrische Kristallstruktur des MoS_2 (3R- MoS_2 , JCPDS 17-744) in den Schichten weitgehend ausgeschlossen werden kann. Die Gitterschwingung des 2H- MoS_2 bei etwa 470 cm^{-1} tritt aufgrund der geringen Kristallitgröße jedoch in den FTIR-Spektren nicht auf.

Als wesentlicher Bestandteil der Schichten findet sich in den SNMS-Profilen Kohlenstoff aus den Zersetzungsprodukten der Diamine, wie dies auch bei den Precursor-Pulvern mit Hilfe der Elementaranalyse nachgewiesen werden konnte (s. Abschn. 4.3.3). Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Bestimmung geeigneter Empfindlichkeitsfaktoren für Mo und S ist eine quantitative Aussage über die Kohlenstoff-Konzentration jedoch bei den Schichten schwieriger. Es zeigt sich dennoch deutlich, dass die 12PDA-Schichten bei gleicher Schichtdicke etwa 1/3 mehr Kohlenstoff enthalten als vergleichbare EDA-Schichten, was im Einklang mit den Ergebnissen der Pulvercharakterisierung steht. Im direkten Vergleich ergeben sich bei den Schichten jedoch trotz des zusätzlichen Diamins offensichtlich niedrigere Gehalte an Kohlenstoff als bei den zersetzten Precursor-Pulvern, was sich möglicherweise in der größeren Oberfläche der Schichten und dem dadurch erleichterten Entweichen der organischen Bestandteile begründet.

Die beschriebene Schichtmorphologie stellt sich anschaulich in den HRTEM-Aufnahmen der ausgeheizten Schichten dar, in denen je nach Kohlenstoff-Gehalt unterschiedliche Kristallitstrukturen auftreten. Die EDA-Schichten zeigen nach Ausheizen bei 600°C Kristallite mit einer Länge von etwa 3-7 nm und einer Stapelhöhe von 4-5 nm, was einer Anzahl von etwa 7-9 MoS_2 -Lagen entspricht. Überdies weisen die Kristallite zahlreiche Stapelfehler und Krümmungen auf. Bei den entsprechenden 12PDA-Schichten ist infolge des höheren Kohlenstoff-Gehaltes die Kristallinität deutlich geringer ausgeprägt. Die Kristallite bestehen in diesen Schichten weitgehend nur aus einzelnen MoS_2 -Lagen mit einer Länge von etwa 3-5 nm in wahlloser Anordnung. Eine Porosität ist bei keiner der Proben nach dem Ausheizen zu erkennen, vielmehr präsentiert sich ein dichtes Gefüge der vorhandenen Phasen.

Aufgrund der wenig ausgeprägten ($hk0$)-Reflexe in der XRD ist von einer schwachen Texturierung der Kristallite auszugehen, bei der die basalen Ebenen des MoS_2 parallel zur Schichtoberfläche und zum Substrat orientiert sind (Typ II). Da die Texturierung in den dickeren Schichten jedoch geringer ausgeprägt ist, lässt sich vermuten, dass die Schichten nur in bestimmten Bereichen texturiert sind, wofür beispielsweise die MoS_2 -reichere Oberflächenschicht (s. unten) in Frage kommt. Bestätigen lässt sich die Texturierung anhand der Elektronenbeugung (ED), die sich als wertvolle Ergänzung zur streifenden Röntgenbeugung (GXR) erweist. Eine signifikante Beeinflussung der Kristallinität und Texturierung durch das Substrat konnte nicht festgestellt werden.

Wie bei den Zersetzungsprodukten der Precursoren lässt sich die Phasenverteilung des Kohlenstoffs in den Schichten auf der Basis einer Mischphase aus MoS_2 und amorphem C, eines Carbosulfids der Form MoS_xC_y oder einer Intercalation von C in die MoS_2 -Struktur diskutieren (vgl. Abschn. 4.3.7). Hierbei spricht vor allem das partielle Entweichen des Kohlenstoffs in Verbindung mit dem komplementären Gehalt an C und S an der Schichtoberfläche (s. unten) für eine Koexistenz freier und gebundener Kohlenstoff-Anteile. Eine eigenständige Kohlenstoff-Phase tritt jedoch weder in der XRD und ED noch in den HRTEM-Aufnahmen auf, so dass hier von einem amorphen Zustand auszugehen ist.

Mit zunehmendem Kohlenstoff-Gehalt der Schichten bilden sich in der XRD neben dem (002)-Reflex des MoS_2 zusätzliche Peaks bei etwa $8\text{-}12^\circ$ und bei etwa 16° heraus, wie sie auch bei den zersetzten Precursoren beobachtet wurden. Das Auftreten eines solchen zusätzlichen Peaks wurde auch von DUNN et al. [136] im Zusammenhang mit IBAD- MoS_2 -Schichten beschrieben. Von den Autoren wurde dieser „anomale Peak“ bei etwa 11.0° anhand von TEM-Aufnahmen auf eine lokale Aufweitung der $2H$ - MoS_2 -Struktur infolge molekularer Defekte zurückgeführt. Im Gegensatz hierzu scheinen die beiden zusätzlichen Peaks bei den hier diskutierten Schichten jedoch mit einer kohlenstoffhaltigen MoS_x -Phase in Verbindung zu stehen, zumal die Peaks bereits bei den stabilen Zwischenstufen der zersetzten Precursor-Pulver auftraten (s. Abschn. 4.3.7). Aus dem gleichen Grunde kann auch eine reine Kohlenstoff-Phase als Ursache dieser Peaks weitgehend ausgeschlossen werden (s. dort).

Der Grenzwert der Verschiebung des ersten der beiden Peaks liegt im Falle der 12PDA-Schichten ab einer Dicke von etwa 200 nm bei 8.5° , was mit dem bei den Precursoren gefundenen Netzebenenabstand von etwa 1.0 nm übereinstimmt. Eine Verlängerung der Ausheizdauer auf bis zu 10 h führt nicht zu einer Erhöhung der Kristallitgröße in den Schichten, sondern lediglich zu einer Verschiebung des Peaks bei $8\text{-}12^\circ$ in Richtung des (002)-Reflexes des $2H$ - MoS_2 , die für reine Umorientierung spricht. Auch wenn eine eindeutige Zuordnung der Peaks bisher nicht erfolgen konnte, so ist doch von einer maßgeblichen Beteiligung des Kohlenstoffs auszugehen.

Bezüglich der Auswirkungen des vorhandenen Kohlenstoffs bleibt somit festzuhalten, dass er die Annäherung der MoS_x -Einheiten sowie die Kristallisation des MoS_2 stark einschränkt, wobei es möglicherweise zu einer reaktiven Anlagerung an den basalen Flächen und den basalen Enden kommt, an denen das Kristallwachstum stattfindet.

Die ausgeheizten MoS_x -Schichten besitzen eine homogene Schichtdicke und zeigen in den REM-Aufnahmen keinerlei Oberflächenstrukturen. Der Aufbau der EDA- und 12PDA-Schichten ist bei gleicher Dicke sehr ähnlich, lediglich im Kohlenstoff-Gehalt unterscheiden sich die beiden Schichten deutlich. Nach dem Ausheizen bei 800°C unter N_2 während 1 h ergibt sich eine oberflächliche Verarmungszone an Kohlenstoff mit einer konstanten Dicke von 30-40 nm, die sich zudem durch einen höheren MoS_2 -Anteil und vermutlich eine Texturierung auszeichnet (Abb. 90 unten). Eine Verarmungszone gleicher Ausprägung tritt auch nach dem Ausheizen unter Vakuum und nach längerem Ausheizen (10 h) bei jeweils 600°C auf, was vermuten lässt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs für das Entweichen entscheidend ist. Eine Bestätigung dieses Schichtaufbaus anhand von HRTEM-Querschnittspräparaten konnte mangels geeigneter Präparationsmethoden bisher nicht erfolgen.

Auf Glas-Substraten bildet sich während des Ausheizens der MoS_x -Schichten am Substrat eine 10-20 nm dicke Grenzflächenschicht mit einem erhöhten Mo- und O-Gehalt. Hierbei kommt es infolge der Sauerstoff-Affinität des Molybdäns möglicherweise zur Bildung eines Oxids oder Oxosulfids.

MoS_x-Mehrfachschichten

Dickere MoS_x-Schichten konnten durch Mehrfachbeschichtung hergestellt werden, wobei sich die strukturellen Eigenschaften der erhaltenen Schichten unterscheiden je nachdem, ob die aufgetragenen Einzelschichten zunächst lediglich bei 250°C getrocknet und anschließend im Gesamtpaket bei 600°C ausgeheizt oder jeweils getrocknet und vollständig ausgeheizt wurden. Bei der Zwischentrocknung wächst die Dicke der jeweils neu aufgetragenen Schicht mit der Anzahl der aufgetragenen Schichten an während die Gesamtschrumpfung abnimmt, woraus auf einen erschwerten Austritt der Zersetzungsprodukte während des Ausheizens zu schließen ist. Die Röntgendiffraktogramme dieser Schichten zeigen eine Verschiebung des zusätzlichen Beugungsreflexes hin zu niedrigeren Winkeln wie sie auch bei dicken Einzelschichten beobachtet wurde. Dagegen ist die Einzelschicht-Dicke der jeweils vollständig ausgeheizten Schichten weitgehend unabhängig von der Schichtanzahl, auch bleibt deren Schrumpfung nahezu konstant. Die geringe Veränderung der Röntgendiffraktogramme spricht in diesem Falle für eine vergleichbare Zusammensetzung und Morphologie der jeweils aufgetragenen Schichten.

Die Unterschiede beider Prozesse hinsichtlich der Schichteigenschaften lassen demnach vermuten, dass sich die zwischentrockneten Schichten wie dicke Einzelschichten verhalten, während die einzeln ausgeheizten Schichten als Stapel mehr oder weniger eigenständiger Schichten anzusehen sind. Dieser Aufbau lässt sich anschaulich anhand der REM-Aufnahmen bestätigen, bei denen lediglich im letzteren Falle separate Schichten erkennbar sind.

Verwendung einer Ni-Unterlage

Zur Unterstützung der Kristallisation der MoS_x-Schichten wurden Versuche mit Ni-beschichteten Substraten (10-30 nm Ni) in Anlehnung an jüngere Arbeiten aus der Literatur (s. Abschn. 2.3.5) unternommen. Bereits ab 700°C kann eine Erhöhung der Schichtkristallinität festgestellt werden, die sich in den Röntgendiffraktogrammen vor allem in der verringerten Halbwertsbreite des (002)-Peaks und dem Auftreten höherer (00*l*)-Reflexe äußert. Das Fehlen entsprechender (*hk*0)-Reflexe weist auch bei diesen Schichten auf eine Texturierung der Kristallite hin. Einhergehend mit der stärkeren Ausprägung der (00*l*)-Reflexe verschwinden die Beugungsreflexe bei 8-12° und um 16°, die mit den kohlenstoffhaltigen MoS_x-Phasen in Verbindung gebracht wurden. Es lässt sich vermuten, dass diese Phasenbereiche unter Kristallisation des MoS₂ abgebaut werden. Die Kristallitgröße in den MoS_x-Schichten wächst nach Ausheizen bei 800°C bis auf etwa 16-18 nm gegenüber 4-5 nm ohne Ni-Unterlage an. Das weitere Anwachsen der Kristallitgröße auf etwa 22-23 nm bei längerem Ausheizen von bis zu 10 h deutet auf einen diffusionskontrollierten Prozess hin.

Neben MoS₂ zeigen die Röntgendiffraktogramme Phasenanteile des Heazlewoodits (Ni₃S₂), die für eine Separation des während der Temperaturbehandlung aus der Ni-Unterlage entstandenen Nickelsulfids sprechen. Dies lässt sich ebenso den REM-Aufnahmen der

Schichten entnehmen, bei denen ein kristallines Nickelsulfid mit einer Kristallitgröße von 1-5 μm neben homogen verteilten kleineren Kristalliten identifiziert wurde. Bedingt durch die höhere Schichtdicke der 12PDA-Schicht und der damit verbundenen geringeren Ni-Konzentration ist die Größe der Nickelsulfid-Kristalle bei diesen Schichten geringer als bei den EDA-Schichten. Die Bildung von Höfen mit blättrigen Schichtbereichen von mehreren Mikrometern an Ausdehnung spricht für eine Unterstützung des Kristallisationsprozesses in Gegenwart des Nickelsulfids.

6.6 Anwendungsbezogene Eigenschaften

6.6.1 Li-Intercalation

Der Einbau von Lithium in die MoS_x -Schichten wurde mit Hilfe elektrochemischer Methoden in einer Dreielektroden-Anordnung (s. Anhang A.5.11) untersucht. Die Schichten wurden hierzu auf elektrisch leitfähigen ITO-Borosilikat-Substraten aufgebracht, die gleichzeitig als transparente Elektroden dienten. Als elektrochemische Methoden wurden die Cyclovoltammetrie, die Chronoamperometrie sowie die Chronopotentiometrie eingesetzt, deren Ergebnisse nachfolgend dargestellt werden. Zusätzlich wurde das elektrochrome Verhalten der Schichten unter Li-Einbau mittels In-situ-Transmissions-Messungen im UV-VIS-NIR-Bereich untersucht. Die Schichtdicken der untersuchten Schichten finden sich in Tab. 32 (S. 195) im Anschluss an die chronopotentiometrischen Messungen.

Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie, die auch als „elektrochemische Spektroskopie“ bezeichnet wird [273], ermöglicht Einblicke in die elektrochemischen Vorgänge während der Beladung und kann zur Detektion elektrochemisch aktiver Spezies genutzt werden. Für die nachfolgende Charakterisierung mittels Chronoamperometrie und Chronopotentiometrie stellt sie zudem eine wichtige Methode zur Bestimmung der Potentialgrenzen dar, innerhalb derer die Schichten reversibel ohne Zerstörung des Substrates oder des Elektrolyten beladen werden können.

Hierzu wurde zunächst das verwendete ITO-Borosilikatglas-Substrat cyclovoltammetrisch untersucht, um das Verhalten des Substrates und des Elektrolyten zu ermitteln. In Abb. 91a sind die entsprechenden CV-Diagramme für den 1. und 6. Zyklus in den Potentialgrenzen von -2.5 und +1.4 V (vs. Ag/AgClO_4) dargestellt. Im ersten Zyklus zeigen sich zunächst zwei breite kathodische Spitzen zwischen etwa -1.2 und -2.2 V, die vermutlich auf die Reduktion protonenhaltiger Verunreinigungen im Elektrolyten, vornehmlich Wasser, zurückgeführt werden können. Bei späteren Zyklen tritt unter Braunfärbung der ITO-Schicht ein Peak bei -2.43 V auf. Zusammen mit dem anodischen Peak bei -1.75 V beruht dieser Peak möglicherweise auf einer quasi-reversiblen Redox-Reaktion des In_2O_3 .

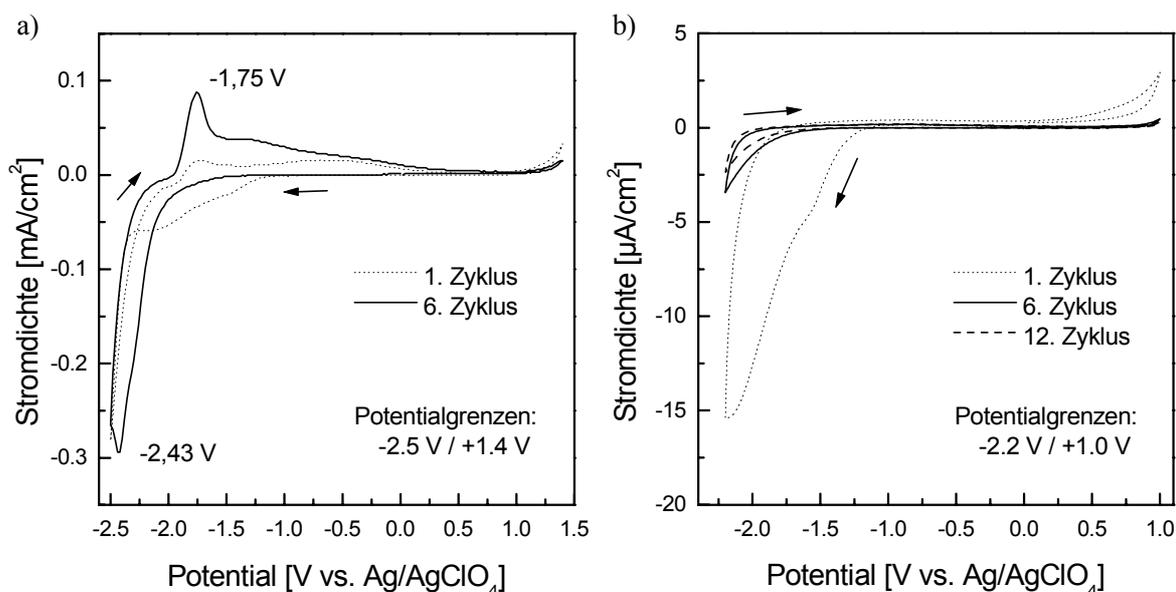


Abb. 91: Cyclovoltammogramme von ITO-Borosilikat-Substraten in Abhängigkeit von der Zyklenzahl. Potentialgrenzen a) -2.5 und +1.4 V, b) -2.2 und +1.0 V vs. Ag/AgClO₄. Elektrolyt: 1.0 M-LiClO₄ in PC. Sweep rate: 20 mV/s.

In den Potentialgrenzen von -2.2 und +1.0 V lässt sich diese Reaktion des ITO weitgehend vermeiden. Das entsprechende CV-Diagramm (Abb. 91b) zeigt im ersten Zyklus die bereits beschriebene Reaktion des Wassers und eine weitere Reaktion im anodischen Halbzyklus ab etwa +0.2 V, die vermutlich im Zusammenhang mit Verunreinigungen (z.B. atmosphärischem O₂) zu sehen ist. Nach Einschwingen des Systems zeigen sich nur noch schwache elektrochemische Reaktionen zwischen etwa -1.9 und -2.2 V, die jedoch gegenüber der Beladung der auf diesen Substraten abgeschiedenen Schichten vernachlässigbar sind.

Die Cyclovoltammogramme der beschichteten ITO-Substrate sind in den Abbildungen 92a-i für Proben der EDA- (linke Seite) und 12PDA-Reihe (rechte Seite) jeweils für den 1. und 6. Zyklus nach Ausheizen bei 250-600°C dargestellt. Die bei 250°C getrockneten MoS_x-Proben weisen sehr große Unterschiede in ihren CV-Diagrammen auf (Abb. 92a, b). Während die 12PDA-Probe keine elektrochemischen Reaktionen zeigt, lässt sich bei der EDA-Probe ein schwacher Einbaupik bei etwa -1.5 und -2.0 V im kathodischen Halbzyklus erkennen, der unmittelbar in einen starken Abfall der Stromdichte (vgl. ITO, Abb. 91b) einmündet. Ein intensiver Peak im anodischen Halbzyklus bei -0.75 V kann als Ausbaupik gedeutet werden. Mit zunehmender Zyklenzahl wird eine Erhöhung der Stromdichte beobachtet, die darauf schließen lässt, dass ein Einschwingvorgang durchlaufen wird. Auffällig ist in diesem CV-Diagramm darüber hinaus eine Schleife zwischen +0.5 und +1.0 V, deren Ursache jedoch nicht geklärt werden konnte.

Nach Ausheizen bei 300°C unter N₂ wird ein verstärkter Li-Einbau mit einer maximalen Stromdichte von etwa -0.5 mA/cm² in der EDA-Probe und etwa -0.35 mA/cm² in der 12PDA-Probe gefunden (Abb. 92c, d). In beiden Proben tritt ein breiter anodischer Peak auf, der mit zunehmender Zyklenzahl zu positiveren Potentialen verschoben wird und an Intensität

gewinnt. Gegenüber der 12PDA-Probe zeigt die EDA-Probe ausgeprägtere Peaks, was auf größere Phasenbereiche in letzterer Schicht hinweist. Die Zersetzung des Lösemittels im Bereich positiver Potentiale tritt bei der EDA-Probe wesentlich früher ein als bei der 12PDA-Probe.

Bei der bei 400°C ausgeheizten EDA-Probe (Abb. 92e) fällt zunächst eine starke Abnahme der Peakintensitäten auf. Die maximale Stromdichte des Einbaus liegt bei nur noch etwa -0.5 mA/cm^2 und auch der dem Li-Ausbau zugeordnete Peak bei etwa -1.0 V besitzt nur noch etwa die Hälfte der Intensität. Deutlicher ausgeprägt sind zwei kathodische Peaks bei -1.05 und -1.89 V , die sich bereits bei niedrigeren Ausheiztemperaturen angedeutet haben und dem Li-Einbau zuzuordnen sind. Die entsprechende 12PDA-Probe (Abb. 92f) zeigt dagegen bis auf einen leicht verringerten Ein- und Ausbauppeak kaum Veränderungen im elektrochemischen Verhalten.

Eine Erhöhung der Ausheiztemperatur auf 500°C äußert sich in einer weiteren Abnahme der maximalen Stromdichte in den CV-Diagrammen beider Proben (Abb. 92g, h). Morphologie und Zusammensetzung beider Schichten scheinen sehr ähnlich zu sein, da die CV-Diagramme einen hohen Grad an Übereinstimmung aufweisen. Wie bereits zuvor beschrieben, zeigt die EDA-Probe jedoch trotz der geringeren Schichtdicke eine etwas höhere Einbaustromdichte.

Die Verminderung des Li-Einbaus setzt sich in der bei 600°C ausgeheizten EDA-Probe fort (Abb. 92i), konnte hingegen für die 12PDA-Probe nicht mehr untersucht werden, da die Schicht Blasen aufwies. Im ersten Zyklus der Beladung zeigt sich ein kathodischer Peak bei -1.86 V , der möglicherweise in Verbindung mit den bereits bei niedrigeren Temperaturen beobachteten Einbaupicks in diesem Potentialbereich steht. Der Peak verschwindet jedoch bei nachfolgenden Zyklen vollständig, stattdessen treten zwei neue Peaks bei -1.18 und -1.40 V auf. Ein Ausbaupick im anodischen Halbzyklus ist nicht zu erkennen.

Der elektrochemische Einbau von Li in die Schichten sowie der anschließende Ausbau nehmen in der Reihe von 300 bis 600°C somit stetig an Intensität ab. Die maximale Stromdichte des Einbaus liegt bei den EDA-Schichten trotz einer geringeren Schichtdicke (s. Tab. 32) stets über den Werten der 12PDA-Proben. Zum Teil lässt sich dies jedoch womöglich dem durch Nebenreaktionen bedingten überlagerten Abfall der Stromdichte bei niedrigeren Potentialen zuschreiben, da dieser bei den EDA-Proben deutlich früher eintritt. Dennoch ist aufgrund des hohen Schichtdickenunterschieds anzunehmen, dass die Kapazität der EDA-Proben tatsächlich höher liegt. Eine Diskussion der Ursachen hierfür wird weiter unten im Rahmen der Chronopotentiometrie durchgeführt.

Mit steigender Zyklenzahl wird in den Proben ab 300°C sowohl eine Abnahme der Intensität des Einbaupicks als auch eine Zunahme der Intensität des Ausbaupicks beobachtet. Beide Befunde deuten darauf hin, dass in den ersten Zyklen zunächst mehr eingebaut wird, als anschließend wieder ausgebaut wird.

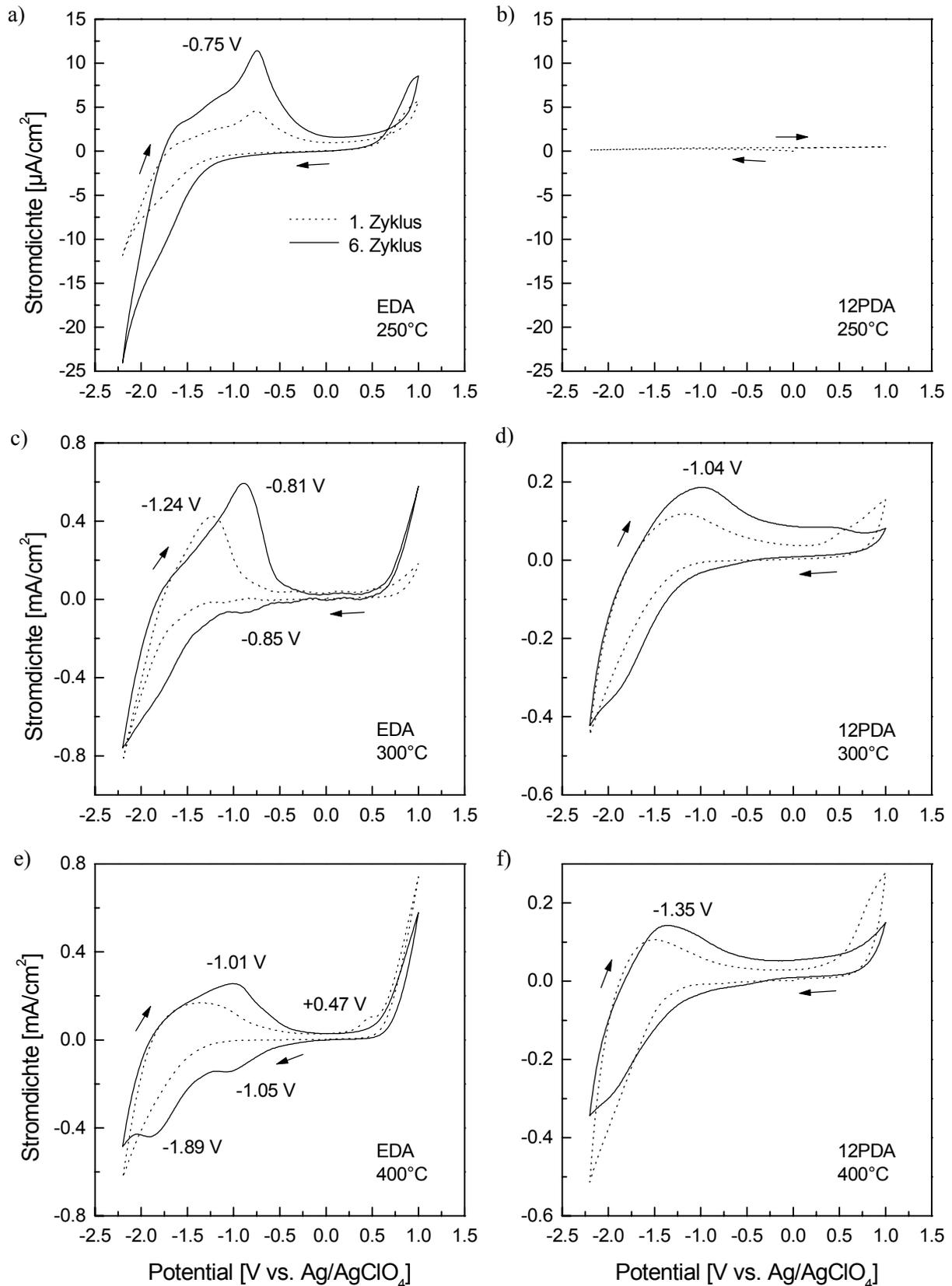


Abb. 92: Cyclovoltammogramme von MoS_x -Schichten (EDA , 12PDA) auf ITO-Borosilikat-Substraten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur und der Zyklenzahl. Herstellung: EDA - (linke Seite) und 12PDA -Lösungen (rechte Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min) (obere Reihe); Ausheizen bei 300°C (mittlere Reihe) und 400°C (untere Reihe). Parameter s. Fortsetzung unten.

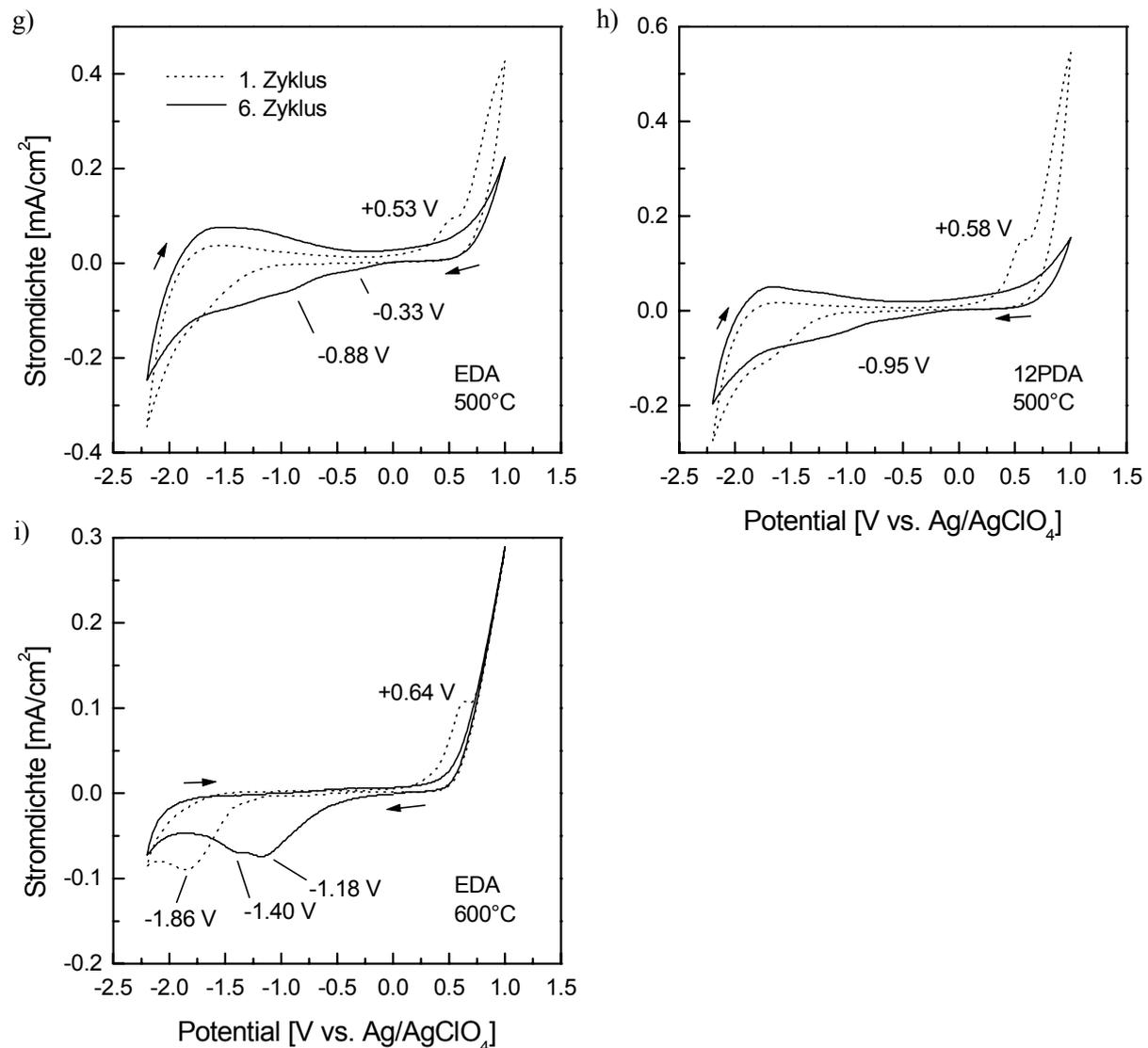


Abb. 92: (Fortsetzung) Ausheizen bei 500°C (obere Reihe) und 600°C (untere Reihe). $E_1 = -2.2$ V, $E_2 = +1.0$ V vs. Ag/AgClO₄. Elektrolyt: 1 M LiClO₄ in PC. Sweep rate: 20 mV/s.

Chronoamperometrie

Ausgehend von den bei der CV gewonnenen Erkenntnissen über die elektrochemischen Vorgänge an den Schichten wurden anschließend chronoamperometrische Untersuchungen unternommen. Die Potentialgrenzen wurden mit $E_1 = -2.2$ V und $E_2 = +0.2$ V so gewählt, dass zum einen ein möglichst niedriges Potential für den Li-Einbau erreicht wurde, zum anderen die Zersetzung des Elektrolyten weitgehend vermieden werden konnte. Die Beladungs-/Entladungs-Zeiten betragen im ersten Zyklus jeweils 300 s, wurden im zweiten Zyklus dann auf 1000 s verlängert, um das Verhalten bei längerer Beladung zu untersuchen.

In Abb. 93 sind die Chronoamperogramme der EDA- und 12PDA-Proben für Ausheiztemperaturen von 300-600°C dargestellt. Mit zunehmender Temperatur lässt sich eine Abnahme der Ladungsdichte q und damit der Menge an aufgenommenem Lithium in den

Schichten beobachten. Die zugehörigen Ausbaukurven zeigen einen Verbleib größerer Ladungsmengen in den Schichten, der sich bereits in der Cyclovoltammetrie angedeutet hat.

Auch im zweiten Zyklus verbleiben nach dem Ausbau weitere Anteile an Li in der Schicht. Gegenüber dem ersten Zyklus nimmt die Menge an eingebauter Ladung in beiden Probenreihen in der bei 300°C ausgeheizten Probe zunächst deutlich zu, sinkt dann jedoch mit steigender Ausheiztemperatur zunehmend unter den im ersten Zyklus erhaltenen Wert ab. Diese Zunahme der Einbau-Kapazität der bei 300°C ausgeheizten Proben lässt eine anfängliche Umstrukturierung der Schicht vermuten, in deren Folge der Zugang zu der

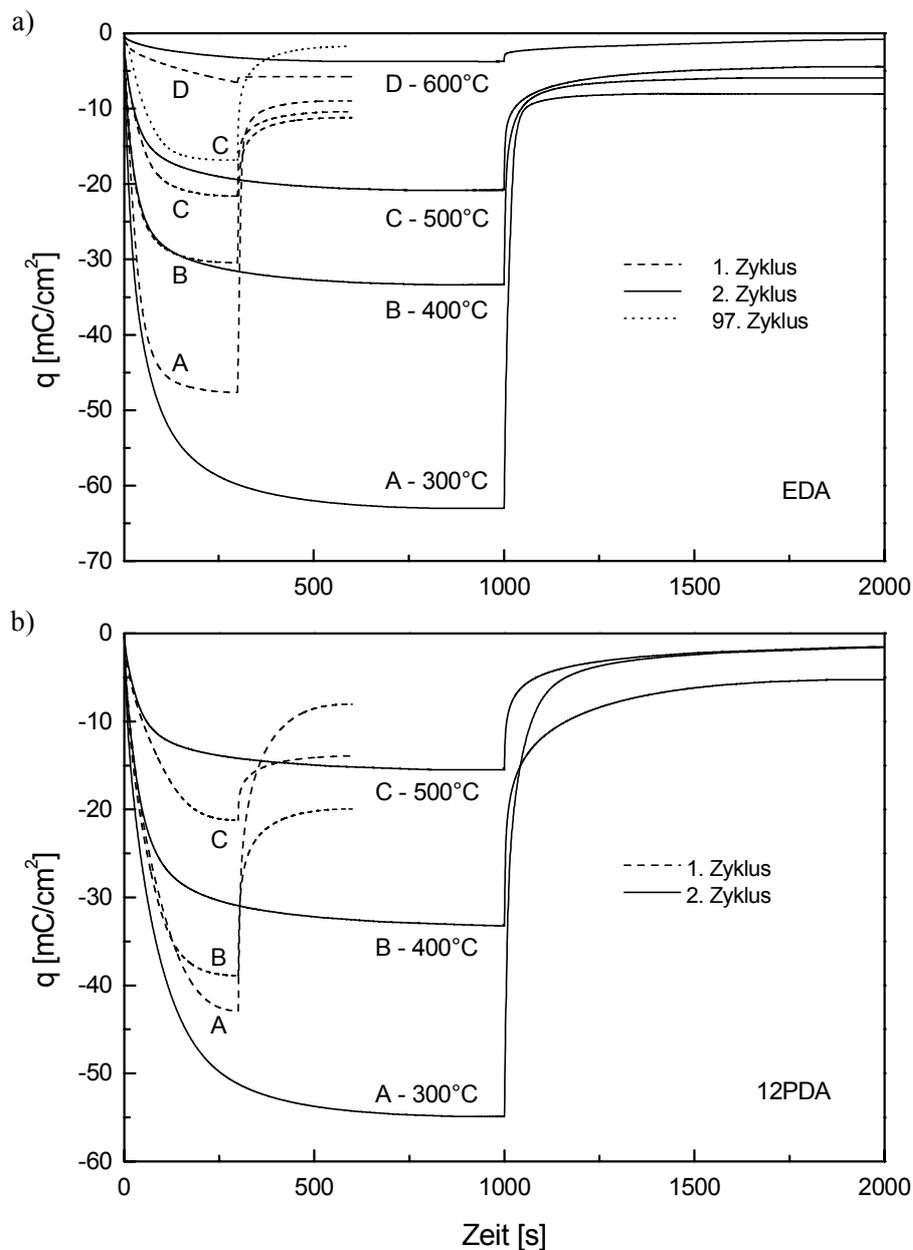


Abb. 93: Chronoamperogramme von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf ITO-Borosilikat-Substraten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur und der Zyklenzahl. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300-600°C unter N_2 (1 h). E_1 : -2.2 V; E_2 : +0.2 V. Elektrolyt: 1 M LiClO_4 in PC.

intercalierenden Phase erleichtert wird, zumal diese Proben dann auch einen nahezu vollständigen Ladungsausbau zeigen. Das bei höheren Temperaturen vorliegende MoS_2 dagegen reduziert vermutlich bereits zu Beginn seine Kapazität durch das zurückbleibende Li. Wie bei der Cyclovoltammetrie zeigen auch hier die EDA-Proben nach Ausheizen bei 300°C trotz geringerer Schichtdicke höhere Ladungsdichten mit Werten bis zu -63 mC/cm^2 im zweiten Zyklus, gegenüber den entsprechenden 12PDA-Proben mit lediglich etwa -55 mC/cm^2 .

Eine Langzeitmessung über 97 Zyklen wurde an einer bei 500°C ausgeheizten EDA-Schicht durchgeführt, aus deren Verlauf ein nahezu reversibles Verhalten entnommen werden kann. Die maximale Ladungsdichte liegt mit etwa -17 mC/cm^2 nach 300 s Beladung nur wenig niedriger als im ersten Zyklus, dessen Wert bei etwa -21 mC/cm^2 liegt. Die Schicht zeigt nach der Untersuchung eine deutliche Aufhellung, die auf eine irreversible Änderung durch Zerstörung der Schicht oder eine geänderte Phasenzusammensetzung, beispielsweise infolge des verbleibenden Li, hindeutet.

Chronopotentiometrie (Coulombmetrische Titration)

Das Be- und Entladungsverhalten der Schichten wurde ebenso unter galvanostatischen Bedingungen ($5 \mu\text{A/cm}^2$) untersucht. Abb. 94 zeigt die Chronopotentiogramme beider Schichtreihen für Ausheiztemperaturen von $300\text{-}600^\circ\text{C}$ (obere Reihe) zusammen mit den Ableitungen $-\partial q/\partial E$ vs. E (untere Reihe), die der Veranschaulichung der elektrochemischen Vorgänge dienen sollen.

Die bereits angesprochenen Kapazitätsunterschiede beider Probenreihen drücken sich auch in den Chronopotentiogrammen (obere Reihe) aus. In den Beladungskurven wird nach einem anfänglichen Abfall auf etwa -1.3 V ein Bereich mit einem langsamen Potentialabfall bis zu einem Wert von etwa -1.6 V beobachtet, der je nach der Ausheiztemperatur unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Das Potential sinkt im Anschluss daran wieder stärker und nimmt bis etwa -1.8 V stetig ab, was vermutlich auf Nebenreaktionen im Elektrolyten, im Substrat oder in der Schicht zurückzuführen ist. Für einige der Proben ist im ersten Bereich der Beladung ein S-förmiger Potentialverlauf zu erkennen, wie er typisch für die Li-Intercalation in amorphem MoS_3 ist [112, 113]. Aufgrund der kontinuierlichen Potentialübergänge ist eine Diskussion der elektrochemischen Vorgänge anhand dieser Darstellungen jedoch schwierig, weshalb im Folgenden auf die Ableitungen $-\partial q/\partial E$ vs. E (Abb. 94c und d) zurückgegriffen wird.

Mit zunehmender Ausheiztemperatur ist in diesen Diagrammen eine Abschwächung der Einbaupicks der EDA-Proben (Abb. 94c) im Bereich zwischen -1.3 und -1.7 V zu erkennen. Während bei der 300°C -Probe zwei intensive Peaks bei -1.54 und -1.62 V auftreten, zeigt die 400°C -Probe im entsprechenden Bereich einen breiten Peak, jedoch zwei weitere Peaks bei -1.44 und -1.83 V . Bei höheren Ausheiztemperaturen nimmt die Intensität weiter ab und es werden lediglich breite Peaks mit Maxima bei etwa -1.45 V gefunden. Bei der 500°C -Probe lässt sich noch ein schwacher Peak bei -1.74 V erkennen. Die Breite der Peaks deutet

zusammen mit dem S-förmigen Verlauf der Chronopotentiogramme auf einen Einphasen-Einbau hin, da Phasenübergänge während des Einbaus schärfere Peaks und Plateaus ergeben [109].

Die 12PDA-Proben (Abb. 94d) zeigen ebenfalls eine Abnahme der eingebauten Ladungsmenge mit der Ausheiztemperatur, doch tritt kaum eine Änderung der Peaklagen auf, so dass von nur geringen Änderungen in der Phasenzusammensetzung ausgegangen werden kann. Neben einem ausgeprägten Peak um -1.55V wird ein schwächerer und breiterer Peak zwischen -1.6 und -1.8V beobachtet. In den Chronopotentiogrammen zeichnen sich die 12PDA-Proben im Vergleich zu den entsprechenden EDA-Proben durch schwächer ausgeprägte Potentialabstufungen aus.

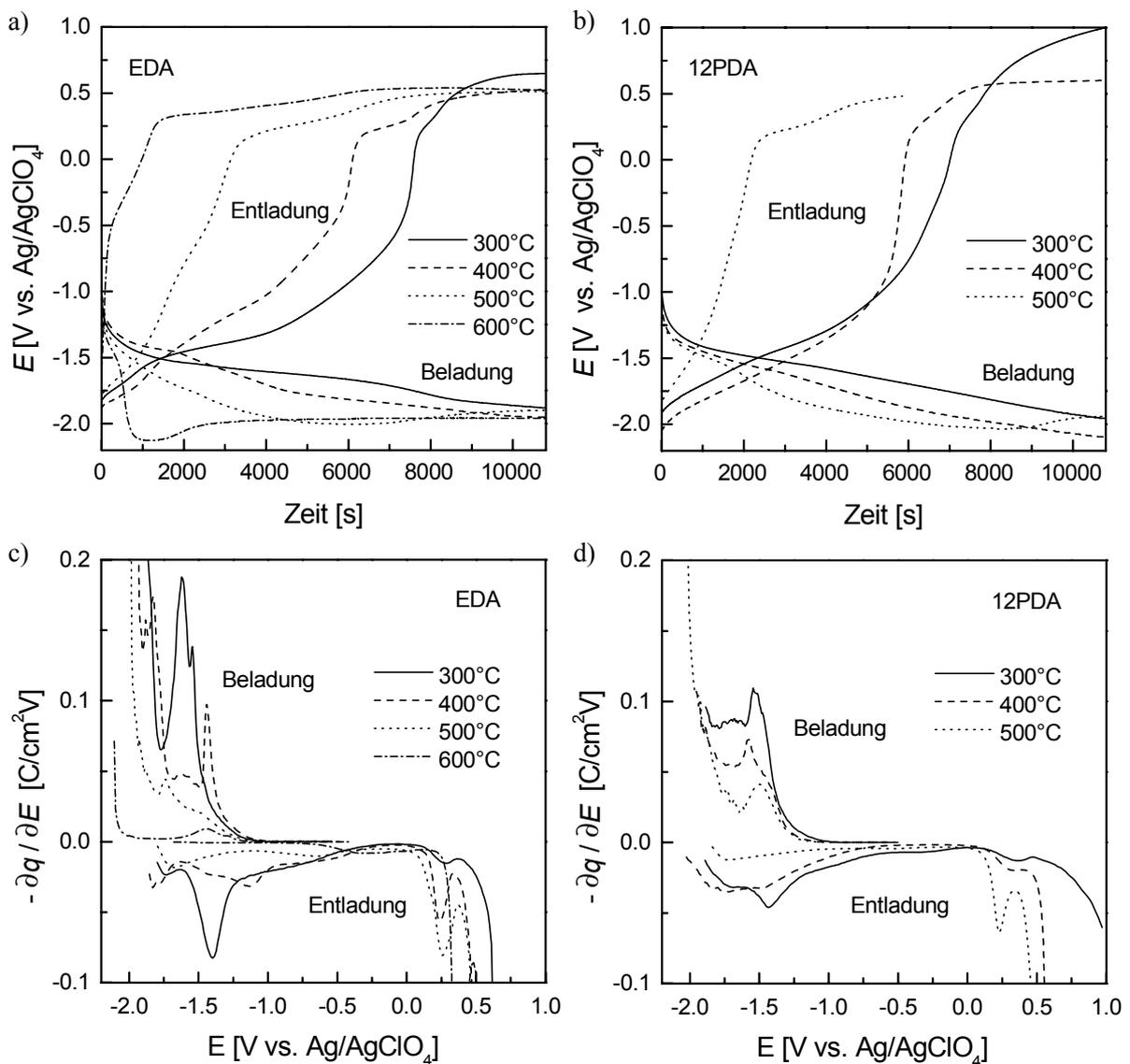


Abb. 94: Chronopotentiogramme (obere Reihe) und $-\partial q/\partial E$ vs. E (untere Reihe) von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA) auf ITO-Borosilikat-Substraten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Herstellung: EDA- (linke Seite) und 12PDA-Lösung (rechte Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300-500°C unter N₂ (1 h). Elektrolyt: 1 M LiClO₄ in PC. i : 5 μA/cm².

In beiden Probenreihen tritt in den Chronopotentiogrammen ab 500°C ein Anstieg der Potentialkurven nach längeren Beladungszeiten auf, dessen Ursache bisher nicht geklärt werden konnte. Vermutlich lässt sich die Beobachtung jedoch auf Polarisationserscheinungen an der Arbeitselektrode zurückführen, die mit der Bildung von MoS_2 in Verbindung stehen.

Bezüglich des Potentials des anschließenden Li-Ausbaus (Entladung) lässt sich in den Chronopotentiogrammen eine Verschiebung mit der Ausheiztemperatur erkennen. Die Potentialkurven zeigen zahlreiche Abstufungen, die sich selbst in den Auftragungen von $-\partial q/\partial E$ vs. E nur schwer unterscheiden lassen. Lediglich die bei 300°C ausgeheizten Proben zeigen bei etwa -1.4 V einen Peak, doch erstreckt sich der Ladungsfluss über einen Bereich von etwa -1.8 bis nahe an 0.0 V. Die bei 600°C ausgeheizte Probe zeigt wie in der Cyclovoltammetrie auch hier keinen Ausbaupik. Bei höheren Potentialen um $+0.25$ V tritt in sämtlichen Proben ein Peak auf, dessen Intensität mit der Ausheiztemperatur zunimmt. Das Auftreten dieses Peaks steht vermutlich mit einer der Nebenreaktionen in Verbindung, die im Anschluss an die Beladung stattfinden, da deren Reaktionsumsatz in dieser Reihe gleichfalls ansteigt.

Neben den hier dargestellten Proben wurden auch die bei 250°C ausgeheizten Proben chronopotentiometrisch charakterisiert, doch zeigte sich bei keiner der beiden Proben ein Ladungsfluss, aus dem auf einen Li-Einbau hätte geschlossen werden können.

Aus den während der galvanostatischen Beladung geflossenen Ladungsmengen lassen sich die Kapazitäten der Schichten berechnen. Da jedoch weder die Dichte noch die genaue Zusammensetzung der Schichten bekannt ist, wurde auf die Daten der thermisch zersetzten Precursor-Pulver zurückgegriffen (s. Abschn. 4.3.3 und 4.3.4), so dass lediglich eine grobe Abschätzung möglich ist. Tab. 32 zeigt neben den zugrunde gelegten Parametern die hieraus berechneten spezifischen Kapazitäten der untersuchten Schichten. Die Kapazität wurde dabei auf die Gesamtmasse der Schicht bezogen, so dass neben den Molybdänsulfiden auch die kohlenstoffhaltigen Nebenbestandteile berücksichtigt wurden. Es lässt sich erkennen, dass die Kapazität im Falle der EDA-Proben von etwa 300 mAh/g bei 300°C auf etwa 20 mAh/g bei 600°C mit der Ausheiztemperatur abnimmt. Die Kapazität der 12PDA-Proben liegt zudem unter der der EDA-Proben und nimmt zwischen 300 und 500°C von etwa 65 auf 44 % der Kapazität der EDA-Proben ab. In der gleichen Weise nimmt das Li/Mo-Molverhältnis bei den EDA-Proben von etwa 2.4 (300°C) auf 0.14 (600°C) und bei den 12PDA-Proben von nur etwa 1.4 (300°C) auf 0.35 (500°C) ab.

Ein Vergleich mit den Beladungskapazitäten der Literatur lässt erkennen, dass die Kapazitäten der untersuchten Schichten insgesamt unter den dort erreichten Werten zurückbleiben. So wurde für MoS_3 sowohl in Pulverform [112] als auch als Schicht [114] eine maximale Beladung von etwa 4 Lithiumäquivalenten (ca. 540 mAh/g) und eine reversible Beladung von 3 Lithiumäquivalenten (ca. 400 mAh/g) beschrieben. Amorphes MoS_2 zeigte dagegen mit einer maximalen Beladung von etwa 2.3 Lithiumäquivalenten (ca. 385 mAh/g), kristallines MoS_2 mit nur 1 Lithiumäquivalent (ca. 167 mAh/g) eine wesentlich geringere

Tab. 32: Elektrochemische Li-Kapazitäten (1. Zyklus) der untersuchten MoS_x-Schichten auf ITO-Borosilikat-Substraten und zugrunde gelegte Eigenschaften der Schichten bzw. Thermolyse-Produkte.

Lösungs-system	Temp. [°C]	Dicke [nm]	Dichte ^{a)} [g/cm ³]	Mo-Gehalt ^{a)} [Gew.-%]	Kapazität ^{b)} [mAh/g]	<i>n</i> (Li)/ <i>n</i> (Mo)
EDA	250	186	2.7	44	< 1	0
	300	131	2.8	44	296	2.4
	400	120	3.1	45	141	1.1
	500	108	3.2	47	98	0.76
	600	93	3.3	48	20	0.14
12PDA	250	298	2.6	42	< 1	0
	300	204	2.9	43	190	1.4
	400	203	3.2	45	79	0.64
	500	194	3.4	48	43	0.35
	600	188	3.5	50	-	-

^{a)} Werte des thermisch zersetzten Precursor-Pulvers (vgl. Abschn. 4.3.3 und 4.3.4).

^{b)} bezogen auf Gesamtschicht.

Kapazität im ersten Zyklus [112]. Für einen Vergleich ist zu berücksichtigen, dass das MoS₃ der Literaturarbeiten bei Temperaturen um lediglich 200°C hergestellt wurde. Bei höheren Temperaturen erhöht sich der MoS₂-Anteil aufgrund der fortschreitenden Zersetzung und die Kapazität sinkt entsprechend.

Als einer der Gründe für die geringeren Kapazitäten lässt sich demnach der bereits ab 300°C vorhandene Anteil an MoS₂ anführen, dessen Aufnahmefähigkeit für Lithium im Vergleich zum MoS₃ vermindert ist. Der starke Abfall der Kapazität bei höheren Ausheiztemperaturen, bei denen zum größten Teil amorphes oder mikrokristallines MoS₂ mit einer Kapazität von wenigstens 1 Äquivalent Lithium vorliegen sollte, zeigt jedoch, dass ein weiterer Faktor die Kapazität erniedrigt. Hier spielt vermutlich der in den Schichten vorhandene Kohlenstoff eine entscheidende Rolle, der sich auf verschiedene Weisen auswirken kann. In diesem Zusammenhang ist eine generelle Verminderung des MoS_x-Anteils durch Bildung von MoS_xC_y-Phasen denkbar, doch kann es auch zu einer Belegung oder Versperrung vorhandener Intercalationsplätze durch den Kohlenstoff kommen. Hierfür spricht auch die extrem geringe Kapazität der lediglich bei 250°C getrockneten Proben, deren Anteil organischer Reste trotz des vorhandenen MoS₃ eine Beladung womöglich verhindert.

In ähnlicher Weise lässt sich auch die höhere Beladungskapazität der EDA-Proben gegenüber den 12PDA-Proben erklären. Die Untersuchungen zur Zusammensetzung und Struktur der Schichten haben gezeigt, dass der MoS_x-Anteil in den EDA-Schichten höher und der Anteil organischer Kohlenstoff-Reste entsprechend niedriger ist. Dieser Kohlenstoff-

Anteil verdünnt nicht nur die intercalierende MoS_x -Phase, sondern erschwert auch vermutlich deren Beladung, so dass eine stark verminderte Kapazität beobachtet wird.

Bei einer Diskussion der Einflüsse der Verunreinigungen sollte berücksichtigt werden, dass auch eine reine Kohlenstoff-Phase zur Aufnahme des Li befähigt ist, doch wird dies bei nicht-graphitischen Phasen erst ab etwa -2.9 V vs. $Ag/AgClO_4$ ($+1.0\text{ V}$ vs. Li), bei graphitischen Phase gar erst ab etwa -3.6 V vs. $Ag/AgClO_4$ ($+0.3\text{ V}$ vs. Li) beobachtet [274]. Ein Einbau in Kohlenstoff sollte deshalb unter den gewählten Bedingungen nicht stattfinden, dennoch kann eine Intercalation in eine kohlenstoffhaltige Phase der Form MoS_xC_y nicht ausgeschlossen werden.

In-situ-Transmissionsmessungen

Unter Li-Beladung wurde von BUDKEVICH et al. [275-277] ein elektrochromes Verhalten von WS_3 -Schichten im NIR-Bereich um $1\ \mu\text{m}$ beobachtet (s.a. [278]). Ein solches Verhalten zeigen auch die in dieser Arbeit untersuchten MoS_x -Schichten, wie sich aus den optischen Spektren der bei 400 bis 600°C ausgeheizten EDA- und 12PDA-Proben ergibt (Abb. 95). Dargestellt sind jeweils die Transmissionsspektren der zweiten Zyklen im Wellenlängenbereich von 300 bis 1600 nm , in dem der fundamentale Bandübergang liegt (s. Abschn. 2.1.1). Bei der Auswertung sind die in diesem Bereich auftretenden Interferenzen zu beachten.

Im Falle der bei 400°C ausgeheizten Proben (obere Reihe) lässt sich lediglich ein geringer Transmissionsunterschied (ΔT) zwischen beladener und unbeladener Probe erkennen. Gegenüber der unbehandelten Probe ist die Transmission jedoch insgesamt erhöht, was auf eine beginnende Zersetzung der Schicht hindeutet. Ein elektrochromes Verhalten lässt sich bei diesen Proben nicht beobachten.

Die bei 500°C ausgeheizten Proben (mittlere Reihe) ändern ihre Transmission dagegen reversibel im Wechsel zwischen Be- und Entladung. Der Transmissionsunterschied liegt im zweiten Zyklus bei etwa 0.09 (840 nm) im Falle der EDA-Probe und bei etwa 0.06 (1220 nm) bei der 12PDA-Probe. Die Bestimmung der maximalen Änderung wird erschwert durch die überlagerten Interferenzen, so dass hier jeweils die an den Maxima auftretenden, höchsten Werte angegeben wurden. Im entladenen Zustand wird nahezu die Transmission der ursprünglichen Schicht erreicht. Für die EDA-Probe ist zusätzlich die Transmissionsänderung im 97. Zyklus dargestellt, aus der das Langzeitverhalten erkennbar wird. Zum einen tritt eine Erhöhung der Transmission sowohl im beladenen als auch im entladenen Zustand auf, zum anderen findet eine Verschiebung der Maxima zu kleineren Wellenlängen statt. Beides deutet auf eine Verringerung der Schichtdicke hin. Darüber hinaus zeichnet sich bei höherer Zyklenzahl die Si-OH-Oberschwingung des Substrates bei $1.4\ \mu\text{m}$ ab, so dass auch von einer Veränderung des Substrates gegenüber der verwendeten Referenz ausgegangen werden kann.

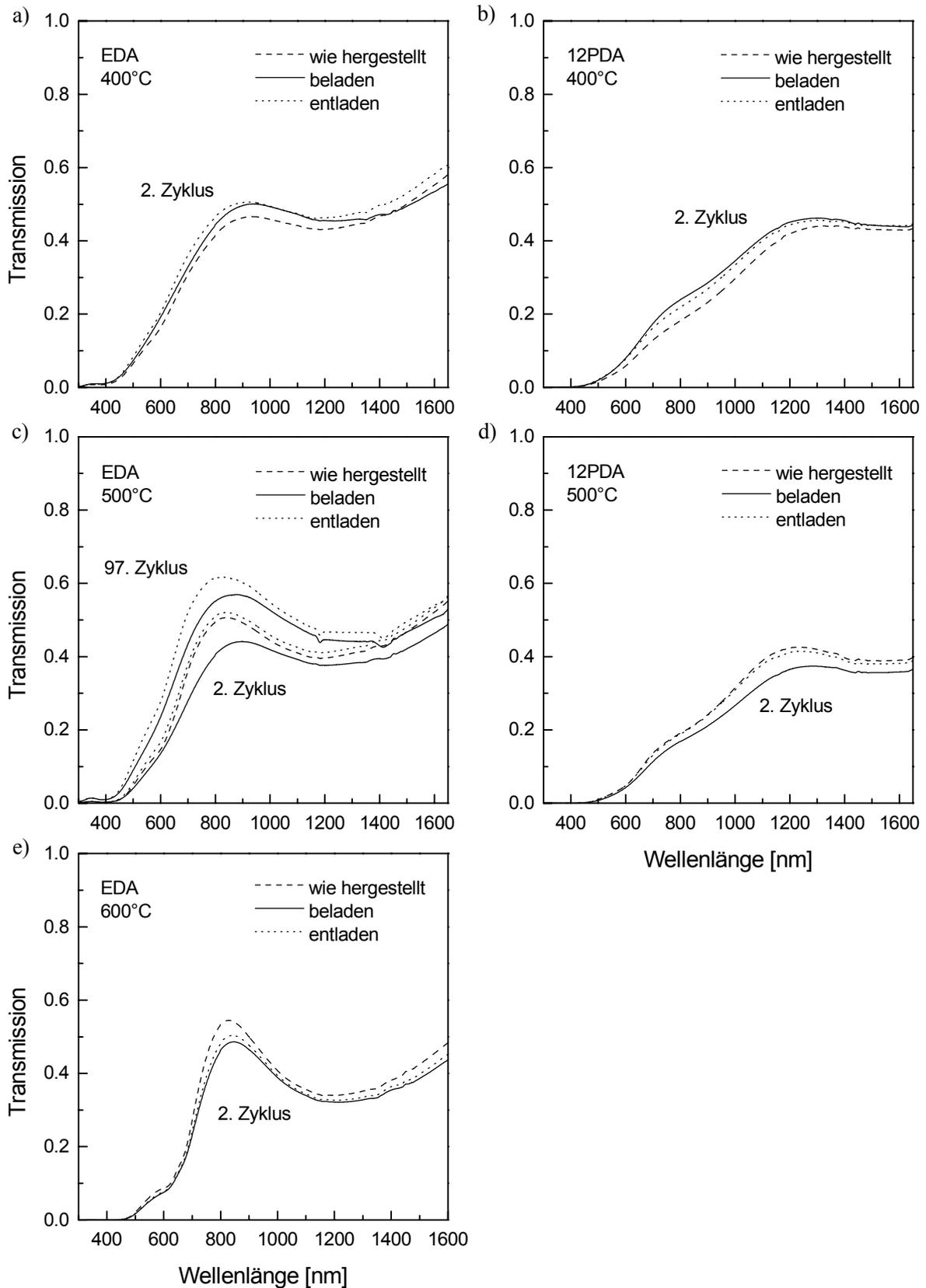


Abb. 95: Transmissionsspektren von MoS_x -Schichten (EDA, 12PDA) auf ITO-Borosilikat-Substraten nach Beschichtung und nach elektrochemischer Li-Beladung bzw. -Entladung (2. Zyklus). Herstellung: EDA- (linke Seite) und 12PDA-Lösung (rechte Seite) (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 400°C (oben), 500°C (mitten) und 600°C (unten) unter N_2 (1 h).

Ein elektrochromes Verhalten wird auch nach Ausheizen bei 600°C in der EDA-Probe beobachtet. Der Transmissionsunterschied beträgt allerdings nur noch etwa 0.02 (830 nm) und die Transmission der entladenen Probe liegt deutlich unter derjenigen der unbeladenen Proben, was wiederum dafür spricht, dass der in dieser Probe nach der Entladung in der Schicht verbleibende Li-Anteil höher ist als bei den zuvor beschriebenen.

6.6.2 Tribologische Untersuchung

Das Gleitreibungsverhalten der MoS_x-Schichten wurde an Proben der EDA- und 12PDA-Reihe auf Edelstahl-Substraten (1.4301) mit Hilfe der *Pin-on-disk-Methode* gegen eine statische 100Cr6-Stahlkugel bestimmt. Die erhaltenen Werte der Schichten nach Temperaturbehandlung bei 250°C an Luft (15 min) bzw. anschließender Thermolyse bei 300 bis 600°C unter Stickstoff (1 h) sind in Tab. 33 zusammengefasst. Zum Vergleich der Gleitreibungseigenschaften wurde auch das unbeschichtete Edelstahlsubstrat mit aufgenommen, dessen Reibungskoeffizient bei $\mu = 0.8 \pm 0.4$ liegt.

Tab. 33: Tribologisches Verhalten von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA; 0.5 M) auf Edelstahl (1.4301) nach Temperaturbehandlung bei 250°C an Luft bzw. 300-600°C unter N₂ während 1 h. Messmethode: Pin-on-disk-Tribometer gegen 100Cr6-Stahlkugel (Ø 4 mm) an Luft; Auflagekraft 1.0 N bei 0.1 m/s.

Probe, Temperatur [°C]	μ	Zyklenzahl bis zur Zerstörung	Beschreibung
Edelstahl-Substrat	0.8 ± 0.4	-	Anfangswert $\mu = 0.2 \pm 0.1$ starke Schwankungen
EDA			
250	0.5 ± 0.1	1100	Minimum bei $\mu = 0.08 \pm 0.02$ (600-1100 Zyklen); Anstieg auf $\mu = 0.8-0.9 \pm 0.2$
300	0.07 ± 0.04	> 5000	μ nahezu konstant, keine Verschleißanzeichen
400	0.12 ± 0.04	> 5000	μ nahezu konstant, geringe Verschleißanzeichen
500	0.15 ± 0.1	> 5000	μ nahezu konstant, geringe Verschleißanzeichen
600	0.8 ± 0.1	-	Anfangswert $\mu = 0.3 \pm 0.2$; Anstieg auf 0.8 ± 0.1
12PDA			
250	0.5 ± 0.1	(> 5000)	Minimum bei $\mu = 0.10 \pm 0.02$ (600-1100 Zyklen); Anstieg auf $\mu = 0.3-0.4 \pm 0.1$
300	0.3 ± 0.1	1600	Minimum bei $\mu = 0.10 \pm 0.05$ (700-1600 Zyklen); Anstieg auf $\mu = 0.8-0.9 \pm 0.2$
400	0.09 ± 0.01	1700	Anstieg auf $\mu = 0.8 \pm 0.3$
500	0.12 ± 0.02	> 5000	μ konstant, geringe Verschleißanzeichen
600	0.8 ± 0.3	-	Anfangswert $\mu = 0.3 \pm 0.1$; Anstieg auf 0.8 ± 0.2

Sowohl in der EDA- als auch in der 12PDA-Probenreihe zeigt die bei 250°C ausgeheizte Probe einen hohen Anfangswert von $\mu = 0.5 \pm 0.2$, der nach Durchlaufen eines Minimums bei niedrigem Reibungskoeffizient auf 0.8 ± 0.2 (EDA) bzw. 0.4 ± 0.1 (12PDA) ansteigt. Die geringste Gleitreibung konnte bei den Proben der EDA-Reihe nach Temperaturbehandlung bei 300-500°C bestimmt werden, bei denen der Reibungskoeffizient in dieser Reihe von 0.07 ± 0.04 auf 0.15 ± 0.1 zunimmt. Anzeichen für eine Zerstörung der Schicht sind bis hin zu 5000 Zyklen in keiner der Proben zu erkennen. Ein anderes Verhalten zeigt die 12PDA-Reihe, bei der lediglich die bei 400 und 500°C ausgeheizten Proben einen niedrigen Reibungskoeffizienten von 0.09 ± 0.01 bzw. 0.12 ± 0.02 aufweisen. Die Beständigkeit liegt mit 1700 Zyklen für die bei 400°C ausgeheizte Probe deutlich niedriger als für die bei 500°C ausgeheizte Probe mit mehr als 5000 Zyklen ohne Zerstörung der Schicht. Nach einer Temperaturbehandlung von 300°C zeigt sich ähnlich wie bei der 250°C-Probe ein Anfangswert von $\mu = 0.03 \pm 0.01$ mit einem Minimum bei $\mu = 0.10 \pm 0.05$ und einer Zerstörung der Schicht bereits nach 1600 Zyklen.

Die bei 600°C ausgeheizten Proben zeigen eine deutliche Bläuungs-Erscheinung, die sich in einer Mattierung und Blaufärbung der Stahloberfläche äußert. Die Gleitreibungseigenschaften beider Proben unterscheiden sich kaum von denen des unbeschichteten Edelstahl-Substrates mit Reibungskoeffizienten von $\mu = 0.8 \pm 0.4$, was vermutlich auf die starke Aufrauung der Oberfläche zurückzuführen ist.

Einen Eindruck von den während der Messung eintretenden Materialveränderungen vermitteln die Abbildungen 96a und b, in denen die Verschleißspuren der statischen Stahlkugel sowie der MoS_x-Schicht nach einer Belastung von 5000 Zyklen dargestellt sind. Neben schwarzen Flittern, die vermutlich von der Schicht abgeplatzt sind, sind in Abb. 96b Reibungsspuren an der Kontaktfläche zwischen Kugel und Substrat zu erkennen, die den

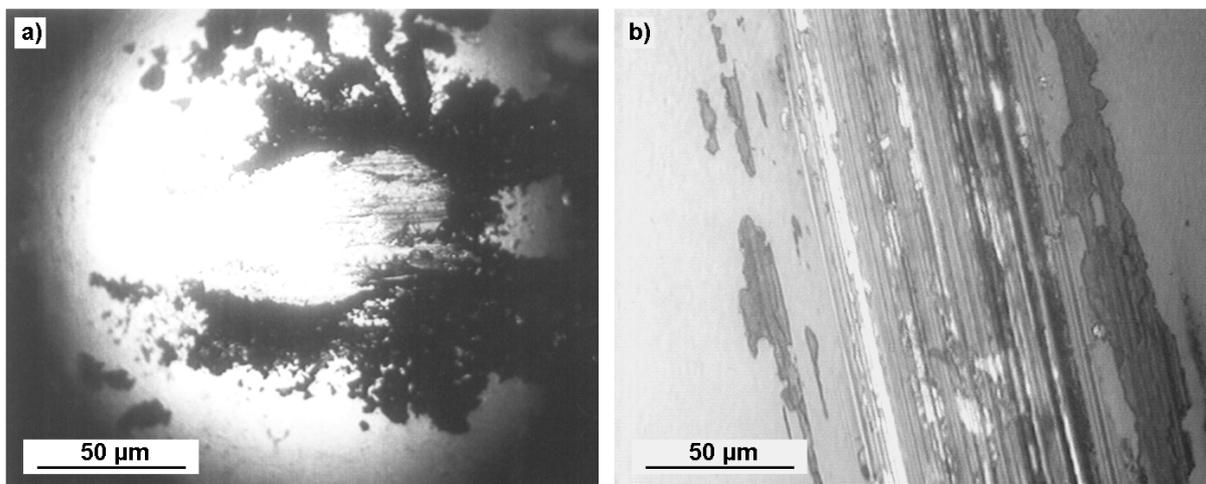


Abb. 96: Mikroskopische Aufnahmen der Verschleißspuren nach 5000 Zyklen (ca. 250 m). a) 100Cr6-Kugel (statischer Partner); b) MoS_x-Schicht (EDA) auf Edelstahl (1.4301). Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300°C unter N₂ (1 h).

charakteristischen graphitartigen, grau-blauen Glanz des MoS_2 zeigen. Es liegt die Vermutung nahe, dass sich unter der Belastung während der Gleitreibung - möglicherweise auch durch erhöhte Temperaturen - aus den amorphen MoS_x -Schichten an der Kontaktfläche vermehrt MoS_2 bildet, das für die verbesserten Gleiteigenschaften verantwortlich ist. Ein derartiges Verhalten wurde bereits an gesputterten MoS_x -Schichten beobachtet und wird bei den *EP*-Schmierstoffen ausgenutzt (s. Abschn. 2.2.1).

Die Zusammensetzung der MoS_x -Schichten auf den Edelstahl-Substraten wurde zunächst mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht (Abb. 97). Nach Trocknung bei 250°C tritt in den Diffraktogrammen beider Probenreihen neben den Reflexen des Edelstahls ein breiter Intensitätsanstieg im Bereich kleiner Beugungswinkel auf, wie er bereits zuvor im Zusammenhang mit amorphem MoS_3 diskutiert wurde (vgl. Abschn. 6.4.1). Bis zu Temperaturen von 500°C nimmt die Intensität in diesem Bereich zu und es bilden sich charakteristische Reflexe im Bereich um 12 - 15° aus, die die Bildung von mikrokristallinem MoS_2 anzeigen. Gleichzeitig deutet sich ab 300°C eine schwache Erhöhung der Intensität im Bereich um etwa 35° an. Bei 500°C sind in beiden Probenreihen schwache Reflexe zu erkennen, deren Intensität und Anzahl sich bei 600°C weiter erhöht. Die Reflexe des MoS_x im Bereich kleiner 2θ -Werte verschwinden dagegen nahezu vollständig bei den 600°C -Proben, der Intensitätsanstieg in Richtung sehr kleiner Winkel bleibt jedoch bestehen.

Eine Phasenanalyse der Proben gestaltet sich aufgrund der schwachen und zum Teil überlagerten Reflexe schwierig, doch lassen sich anhand von Vergleichsdaten über Reaktionen der Edelstahl-Substrate in O_2 - und S-haltiger Atmosphäre [279] einige der vorhandenen Phasen ermitteln. So lassen sich neben den Reflexen des Edelstahl-Substrates vor allem FeS_x - und

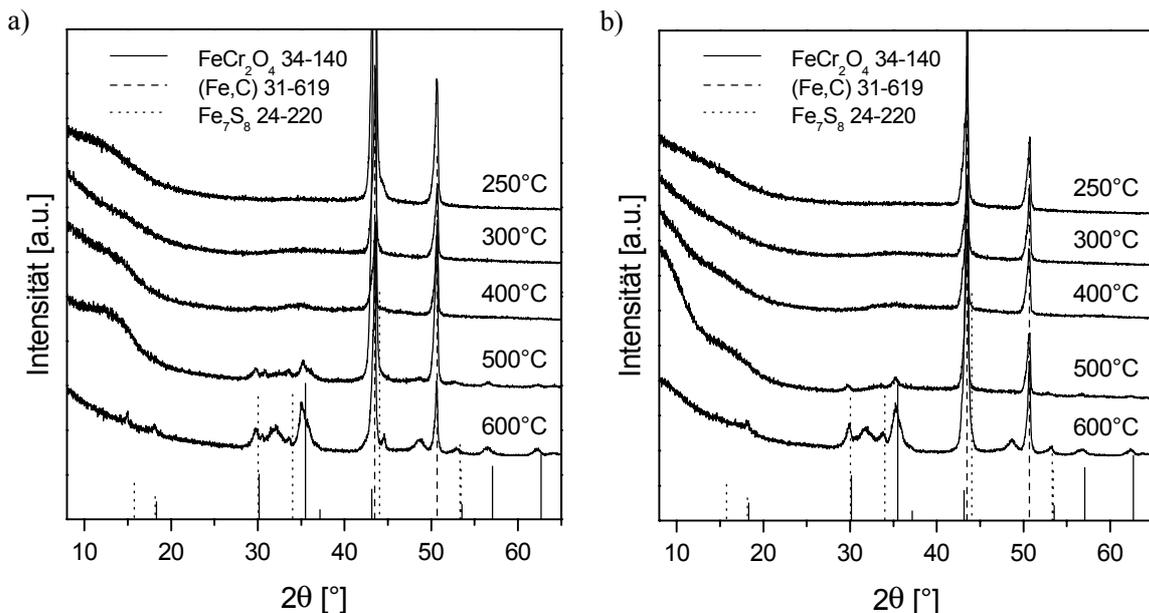


Abb. 97: Röntgendiffraktogramme von MoS_x -Schichten auf Edelstahl (1.4301) in Abhängigkeit von der Ausbildungstemperatur. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300 - 600°C unter Stickstoff (1 h).

(Fe,Cr)₃O₄-Phasen zuordnen, die beide in einem weiten Phasenbereich existieren, wodurch sich Verschiebungen der Reflexlagen gegenüber den Literaturwerten ergeben können. Dies zeigt sich beispielhaft an den ausgewählten Diffraktogrammen des Fe₇S₈ (JCPDS 24-220) und des Spinells FeCr₂O₄ (JCPDS 34-140). Darüber hinaus auftretende Reflexe konnten dagegen nicht eindeutig zugeordnet werden. Als weitere Phasen sind in diesem Zusammenhang FeO_x und vor allem Verbindungen des Ni in Form des NiS_x und des (Fe,Ni)₃O₄ zu diskutieren.

Zur weiteren Aufklärung der Schichtzusammensetzung und des Schichtaufbaus wurden Element-Tiefenprofile mittels SNMS erstellt, deren Ergebnisse in den Abbildungen 98 und 99 für Ausheiztemperaturen von 300 bzw. 500°C dargestellt sind. Bei der Auswertung der Diagramme ist wiederum zu beachten, dass quantitative Aussagen über die Atomkonzentration aufgrund der Unsicherheiten in den Nachweisfaktoren des Mo und S nur bedingt getroffen werden können (vgl. Abschn. 6.2.1).

Betrachtet man die bei 300°C ausgeheizte Probe (Abb. 98), so findet sich an der Schichtoberfläche zunächst eine sehr dünne, sauerstoffreiche Lage, wie sie durch Adsorption von Wasser und Luftsauerstoff und durch oberflächliche Oxidation entsteht. Der Aufbau der Schicht selbst stimmt weitgehend mit dem der auf Glas-Substraten abgeschiedenen Schichten überein (s. Abschn. 6.2.1). Die Zusammensetzung ist über die gesamte Schichtdicke nahezu homogen, lediglich in der oberflächennahen Zone nehmen der Mo- und C-Gehalt leicht ab. Auffällig ist jedoch der hohe, zur Schichtoberfläche hin ansteigende Eisen-Gehalt der Probe. Das Eisen liegt dabei vermutlich als Sulfid möglicherweise aber auch als Oxid vor, da der Sauerstoff-Gehalt der Probe ebenfalls erhöht ist. An der Grenzfläche zum Substrat wird eine Eindiffusion von Chrom aus dem Substrat bis in etwa ein Drittel der Schichtdicke beobachtet, wobei an der Oberfläche des Substrates eine dünne Lage eines Cr/Fe-Oxids zu erkennen ist,

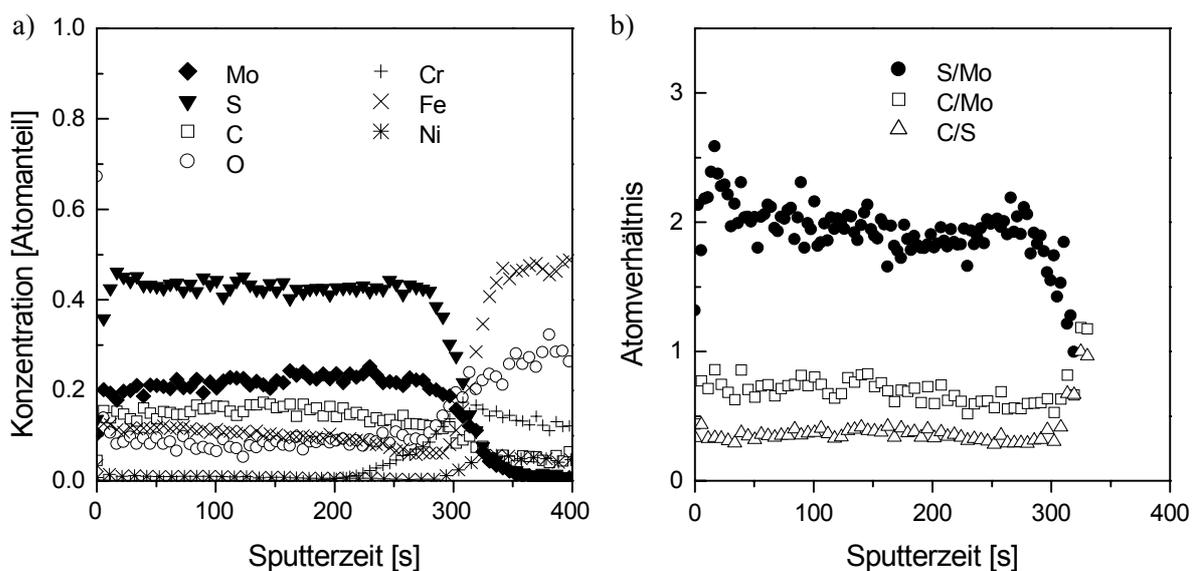


Abb. 98: SNMS-Tiefenprofil einer MoS_x-Schicht (EDA) auf Edelstahl (1.4301). Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei 250°C an Luft (15 min); Ausheizen bei 300°C unter N₂ (1 h). Schichtdicke ca. 200 nm.

dessen Stöchiometrie auf eine $FeCr_2O_4$ -Phase hindeutet. Eine Diffusion des Ni in die Schicht konnte dagegen bei dieser Temperatur nicht beobachtet werden.

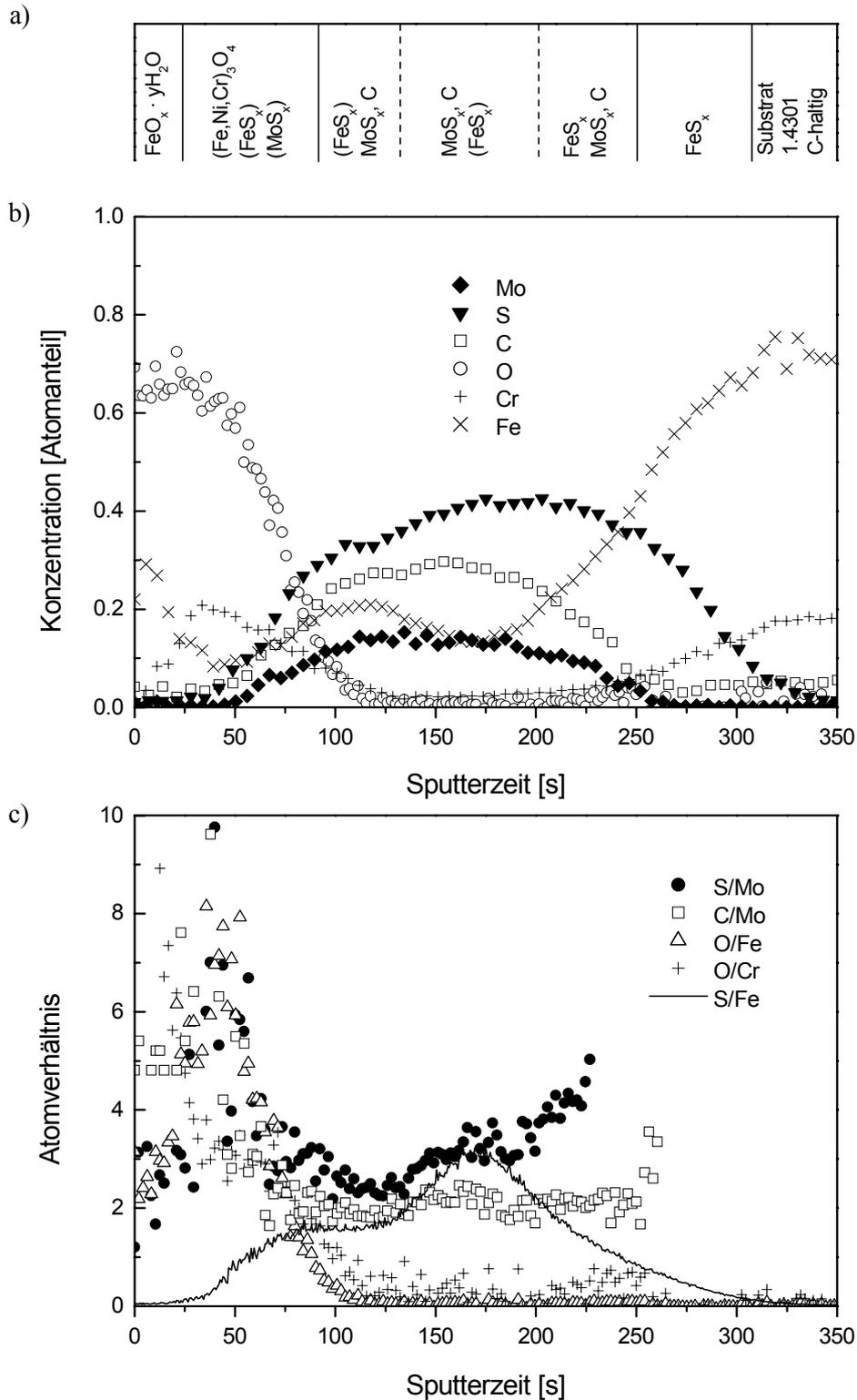


Abb. 99: a) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus und b), c) SNMS-Tiefenprofile einer MoS_x -Schicht (EDA) auf Edelstahl (1.4301). Herstellung: EDA-Lösung (0.5 M); Trocknung bei $250^\circ C$ an Luft (15 min); Ausheizen bei $500^\circ C$ unter N_2 (1 h). Schichtdicke ca. 200 nm.

Ein völlig anderes Bild bietet die bei 500°C ausgeheizte Probe (Abb. 99), in der eine Durchdringung der Schicht mit den Bestandteilen des Substrates gefunden wird. Der Aufbau der Schicht ist nicht mehr homogen, stattdessen lassen sich mehrere Bereiche erkennen, deren Zusammensetzung in Abb. 99a oberhalb der SNMS-Diagramme schematisch dargestellt ist. Angefangen an der Schichtoberfläche findet sich nach einer oberflächlichen Fe-Oxid-Hydrat-Lage ($\text{FeO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$) zunächst eine sauerstoffreiche Fe-Oxid-Schicht, die möglicherweise als $(\text{Fe,Ni})_3\text{O}_4$ -Spinell in Verbindung mit Ni auftritt, dessen Gehalt in dieser Probe nicht mit bestimmt wurde. Geht man von einer Dicke von etwa 200 nm für die ursprüngliche Schicht aus, die durch den abfallenden Mo-Gehalt markiert wird, so besitzt diese Oxid-Schicht eine Dicke von etwa 25 nm. Daran schließt sich eine Cr- und Fe-haltige Oxidschicht von etwa 70 nm Dicke an, deren Zusammensetzung der des Spinells $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ entspricht. Beide Bereiche scheinen der eigentlichen Schicht aufgewachsen zu sein, da Molybdän erst gegen Ende der Spinell-Lage auftritt. Da zudem der Sauerstoff-Gehalt der übrigen Schicht deutlich geringer ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Oxid-Schicht erst nachträglich im Laufe der Aufbewahrung durch Reaktion sulfidischer Bestandteile mit Wasser und Sauerstoff aus der Umgebung entstanden ist.

Im weiteren Verlauf der Analyse zeigt sich neben Mo, S und C als Bestandteilen der aufgetragenen Schicht vor allem Fe mit wechselnden Anteilen. Die Zusammensetzung dieses Bereiches lässt sich vermutlich als Mischung aus MoS_x und FeS_x mit Anteilen von Kohlenstoff oder carbidischer Phasen beschreiben.

Die kleiner werdenden Anteile an Mo und C nach einer Sputterzeit von etwa 250 s lassen sich wie bereits aufgezeigt als Übergang zum Substrat interpretieren. Demnach findet auch eine Veränderung der Substratoberfläche durch eindiffundierte Bestandteile der Schicht statt. Zum einen lässt sich ein erhöhter Kohlenstoff-Gehalt feststellen, der auf die Affinität der Stahlbestandteile, insbesondere des Chroms, zum Kohlenstoff unter Bildung von Carbiden zurückzuführen ist. Zum anderen wird eine oberflächennahe, schwefelreiche Schicht (ca. 60 nm) gefunden, die als FeS_x ($x \approx 1$) beschrieben werden kann. Da der Ni-Gehalt nicht untersucht wurde, ist jedoch nicht auszuschließen, dass entsprechende Ni-haltige Phasen an den jeweiligen Schichtbereichen beteiligt sind.

6.7 Konvertierungsreaktionen

6.7.1 Formiergas-Atmosphäre

Bei der thermischen Behandlung der MoS_x -Schichten unter reduktiver Formiergas-Atmosphäre (N_2 , 5 Vol.-% H_2) nimmt die Dicke der Schichten zwischen 600 und 800°C sehr stark ab (Abb. 100). In gleichem Maße ändert sich das Aussehen der Proben von einem tiefvioletten zu einem metallisch-silberfarbenen Glanz, wobei auch die braune Transmission

verloren geht. Bei einigen der Proben trat bei hoher Luftfeuchtigkeit eine dauerhafte Trübung ein, die auf eine partielle Hydrolyse des Schichtmaterials hindeutet.

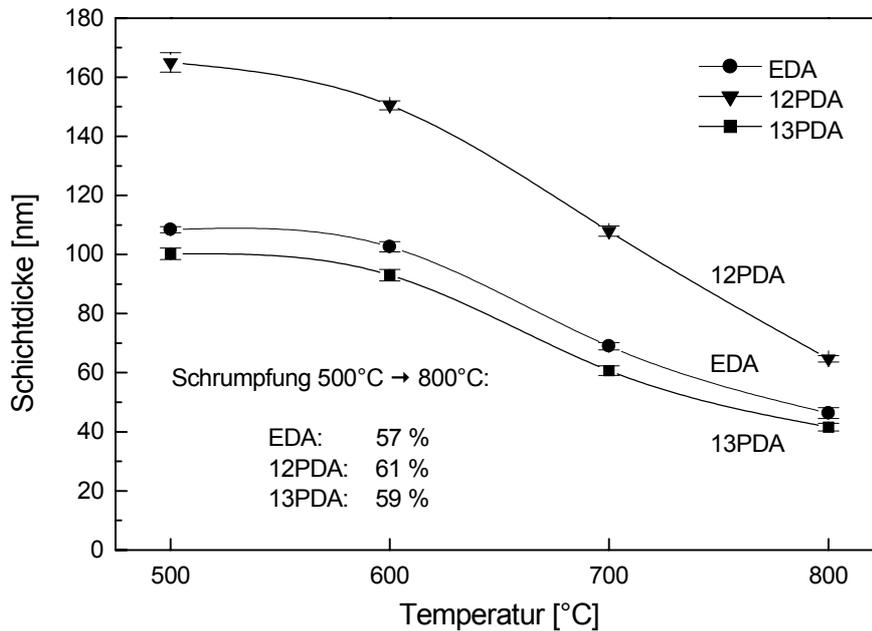


Abb. 100: Schichtdicke und lineare Schrumpfung von MoS_x-Schichten (EDA, 12PDA, 13PDA; 0.5 M) nach Behandlung unter Formiergas (N₂, 5 Vol.-% H₂) bei 500 bis 800°C während 1 h.

Anhand der Röntgendiffraktogramme der EDA- und 12PDA-Proben (Abb. 101a und b) lässt sich nach Reduktion bei 800°C die Bildung von α -Mo₂C [258-260] (s.a. ¹³, S. 93) nachweisen. Der zum Teil starke Reflex im Bereich um 21° stammt jedoch vom Kieselglas-Substrat. Während nach Temperaturbehandlung bei 600°C noch keine Änderungen gegenüber den unter Stickstoff ausgeheizten Proben deutlich werden, treten bei 700°C erste Anzeichen einer Bildung von α -Mo₂C im Bereich zwischen 35 und 40° auf. Im Vergleich zum Röntgendiffraktogramm des α -Mo₂C (JCPDS 35-787) lassen sich jedoch leichte Verschiebungen der Reflexlagen und der Intensitätsverhältnisse feststellen, die auf Abweichungen von der α -Mo₂C-Stöchiometrie oder dessen Struktur hindeuten. Trotz der geringeren Schichtdicke und des niedrigeren Kohlenstoff-Gehaltes (s. Abschn. 6.2.2) zeigt die EDA-Probe ausgeprägtere α -Mo₂C-Reflexe als die entsprechende 12PDA-Probe.

Die Unterschiede zwischen den EDA- und 12PDA-Proben weisen erneut auf die Existenz unterschiedlicher Formen des in den Schichten vorhandenen Kohlenstoffs hin, aus dem das Carbid während der Reduktion gebildet wird. Es ist anzunehmen, dass lediglich der direkt an Molybdän gebundene Kohlenstoff, dessen Anteil in den EDA-Schichten höher ist, zum Carbid reagiert. Aus den Elementen bildet sich Mo₂C dagegen erst bei sehr viel höheren Temperaturen von etwa 1500°C [259], so dass der frei vorliegende Kohlenstoff vermutlich nicht zur Carbid-Bildung beiträgt.

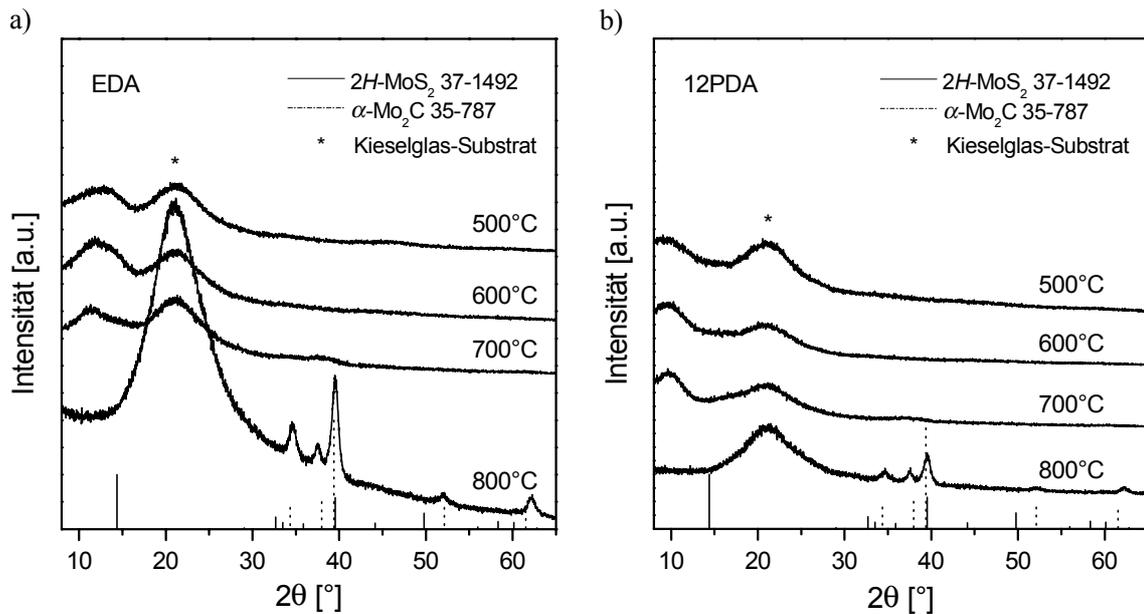


Abb. 101: Röntgendiffraktogramme von MoS_x-Schichten nach Behandlung unter Formiergas in Abhängigkeit von der Temperatur. Herstellung: a) EDA- und b) 12PDA-Lösungen (0.5 M); Ausheizen bei 500 bis 800°C unter Formiergas (N₂, 5 Vol.-% H₂) während 1 h.

Auffällig sind auch die Veränderungen im Bereich der MoS₂-Reflexe zwischen 10-14°. Während der schwache (002)-Reflex um 14° bei 700°C bereits vollständig verschwunden ist, verschiebt sich der Reflex bei 10-12° mit zunehmender Reduktionstemperatur in beiden Probenreihen zu niedrigeren 2 θ -Werten. Erst bei einer Temperatur von 800°C ist auch dieser Reflex verschwunden. Beide Beobachtungen deuten auf eine beginnende Reduktion des MoS₂ bereits ab etwa 600°C hin, ohne dass jedoch zunächst das Carbid gebildet wird. Dagegen ist der Peak bei 10-12°, wie bereits mehrfach angeklungen ist, auf eine Misch- oder Einlagerungsverbindung zwischen dem MoS₂ und dem Kohlenstoff zurückzuführen, die demnach auch bei höheren Temperaturen stabil ist.

Vor dem Hintergrund der Carbid-Bildung lässt sich auch die hohe Schrumpfung der Schichten aus Abb. 100 mit Werten von 57-61 % zwischen 500 und 800°C erklären. Neben der reduktiven Entfernung des Schwefels ist vor allem die Dichteänderung beim Übergang vom Molybdänsulfid ($\rho \approx 3 \text{ g/cm}^3$ für MoS₃ bzw. $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ für MoS₂ [17]) zum metallischen Mo₂C ($\rho = 9.2 \text{ g/cm}^3$ [259]) für die hohe Schrumpfung verantwortlich. Den höchsten Wert der Schrumpfung zeigen die 12PDA-Proben, deren Kohlenstoff-Gehalt in der ursprünglichen MoS_x-Schicht höher ist als bei den übrigen Schichten. Entsprechend niedriger ist der Mo-Gehalt, der im Wesentlichen die Dicke der resultierenden Mo₂C-Schicht bestimmt.

Eine REM-Aufnahme einer solchen α -Mo₂C-Schicht ist in Abb. 102 dargestellt. Die Schicht ist demnach rissfrei und homogen bis auf kleine weiße Punkte, deren Herkunft nicht weiter untersucht wurde. Daneben sind fleckenartige Bereiche zu erkennen, die sich möglicherweise auf die angesprochenen Reaktionen mit der Luftfeuchtigkeit zurückführen lassen.

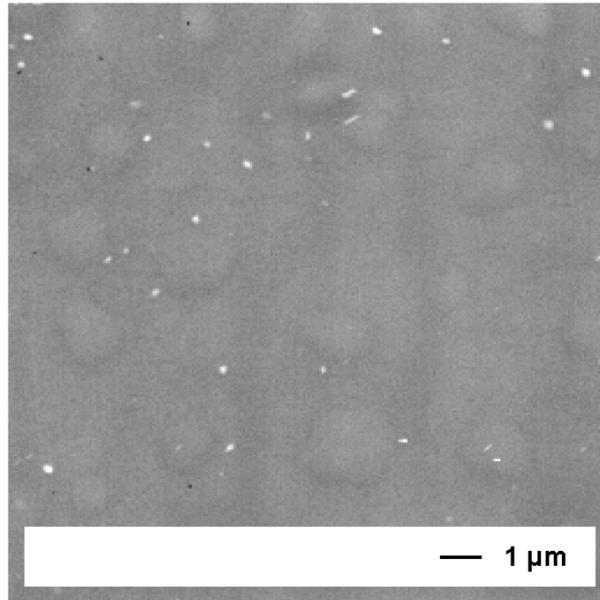


Abb. 102: REM-Aufnahme einer α - Mo_2C -Schicht (60 nm) auf Kieselglas, hergestellt durch Konvertierung einer MoS_x -Schicht (12PDA; 0.5 M) unter Formiergas (N_2 , 5 Vol.-% H_2) bei $800^\circ C$ während 1 h.

Eine Bestätigung der Mo_2C -Stöchiometrie liefert das SNMS-Tiefenprofil einer 12PDA-Probe (Abb. 103), aus dem sich ein Mo/C-Verhältnis von etwa 2.0 ergibt. Zum Substrat hin steigt dieses Verhältnis auf Werte von 2.2 bis 2.5 an. Der Schwefel-Gehalt der Probe (in 100facher Vergrößerung dargestellt) liegt bei weniger als 0.2 Atom-%, was eine nahezu vollständige Reduktion der Sulfide bedeutet. Die Probe zeigt einen Sauerstoff-Gehalt von bis

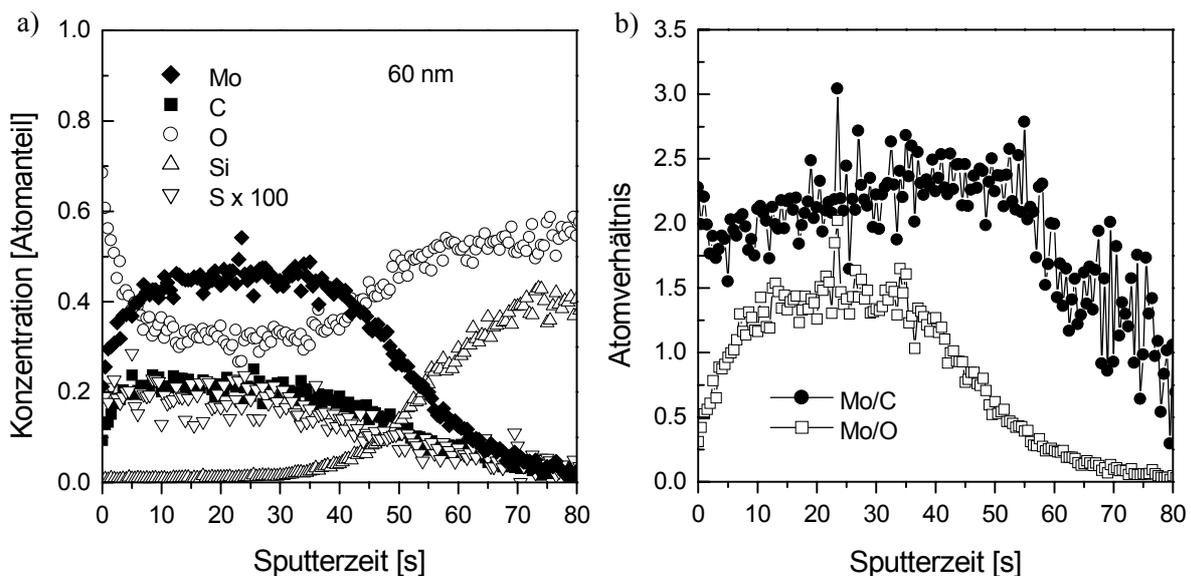


Abb. 103: SNMS-Element-Tiefenprofil einer α - Mo_2C -Schicht (60 nm) auf Kieselglas, hergestellt durch Konvertierung einer MoS_x -Schicht (12PDA; 0.5 M) unter Formiergas (N_2 , 5 Vol.-% H_2) bei $800^\circ C$ während 1 h.

zu 35 Atom-% in der Schicht und bis zu 70 Atom-% an der Oberfläche. Da die röntgenographische Untersuchung keinen Hinweis auf eine oxidische Phase ergab, ist anzunehmen, dass der hohe Grad an Sauerstoff-Verunreinigung durch Wasserabsorption oder partielle Hydrolyse verursacht wird. Verstärkt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass die Proben bei Lagerung oder direktem Kontakt mit Feuchtigkeit fortschreitend trüb werden. Eine Einwanderung von Sauerstoff aus dem Substrat ist aufgrund des hohen Gehaltes an der Oberfläche dagegen auszuschließen.

6.7.2 Ammoniak-Atmosphäre

Die thermische Behandlung einer MoS_x -Schicht in Ammoniak-Atmosphäre (NH_3) bei 800°C führt ebenso zur Bildung einer metallisch-grau glänzenden Schicht. Das Röntgendiffraktogramm eines solchen Filmes (Abb. 104) zeigt eine Übereinstimmung mit einer erst in jüngster Zeit von MARCHAND et al. [280] beschriebenen Molybdänitrid-Phase der Zusammensetzung Mo_5N_6 . Die Röntgenreflexe der Schicht sind im Vergleich zum breiten Peak des Substrates bei etwa 21° schwach ausgeprägt, was auf die geringe Schichtdicke von nur 47 nm zurückgeführt werden kann. Ausgehend von einer Schichtdicke von ca. 160 nm für die entsprechende MoS_x -Schicht nach gleicher Temperaturbehandlung lässt sich eine Schrumpfung von etwa 70 % errechnen. Die Ursachen für eine derart hohe Schrumpfung liegen ähnlich wie im Falle der $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$ -Schichten (s. Abschn. 6.7.1) neben der Entfernung des Schwefels und des amorphen Kohlenstoffs (s. unten) vor allem in der im Vergleich zu den Molybdänitriden

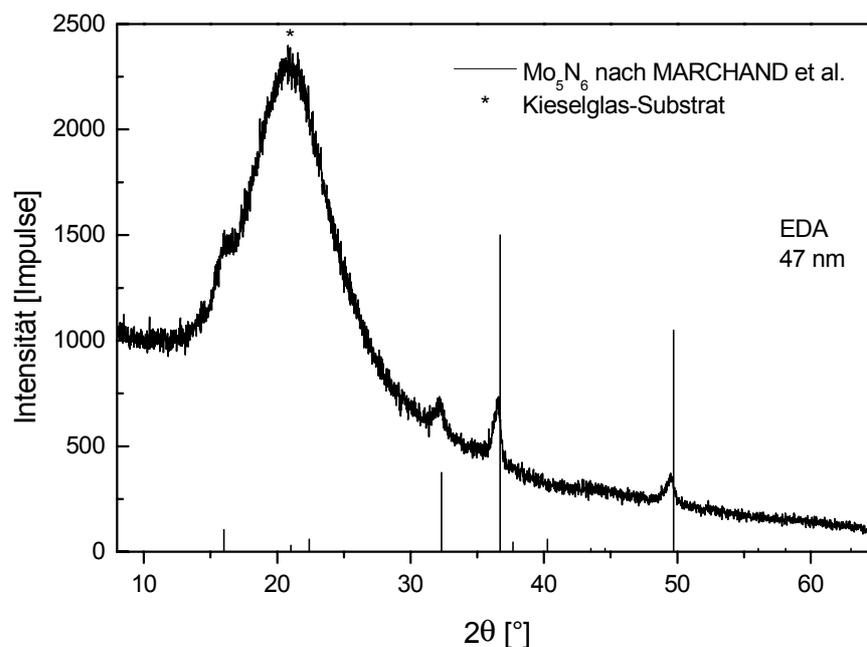


Abb. 104: Röntgendiffraktogramm einer Mo_5N_6 -Schicht (47 nm) auf Kieselglas, hergestellt durch Konvertierung einer MoS_x -Schicht (EDA; 0.5 M) unter Ammoniak bei 800°C während 1 h. Diffraktogramm der Phase Mo_5N_6 nach MARCHAND et al. [280].

($\rho \approx 9 \text{ g/cm}^3$ für MoN [258, 281, 282]) niedrigeren Dichte der Molybdänsulfide ($\rho \approx 3 \text{ g/cm}^3$ für MoS_3 bzw. $\rho \approx 5 \text{ g/cm}^3$ für MoS_2 [17]).

Das SNMS-Tiefenprofil der Mo_5N_6 -Schicht in Abb. 105 zeigt ein Mo/N-Molverhältnis von etwa 0.9, das dem theoretischen Verhältnis von 0.83 der Mo_5N_6 -Phase nahe kommt. In der Übergangszone zum Substrat liegt dagegen ein nahezu äquimolares Verhältnis der beiden Elemente vor. Der Schwefel-Gehalt der Probe beträgt weniger als 0.1 Atom-%, was auf eine vollständige Konvertierung der Schicht hindeutet. Dagegen finden sich weiterhin etwa 5 Atom-% Kohlenstoff in der Probe bis tief in das Substrat hinein. Auffällig ist auch der erhöhte Sauerstoff-Gehalt von 10 Atom-% gegenüber der unter N_2 ausgeheizten Probe, deren Sauerstoff-Gehalt nur etwa die Hälfte beträgt. Als Ursache hierfür lässt sich eine Aufkonzentrierung des in den MoS_x -Schichten vorhandenen Sauerstoffs während der Konvertierung oder eine nachträgliche Wasseraufnahme nach der Herstellung wie im Falle des Mo_2C annehmen.

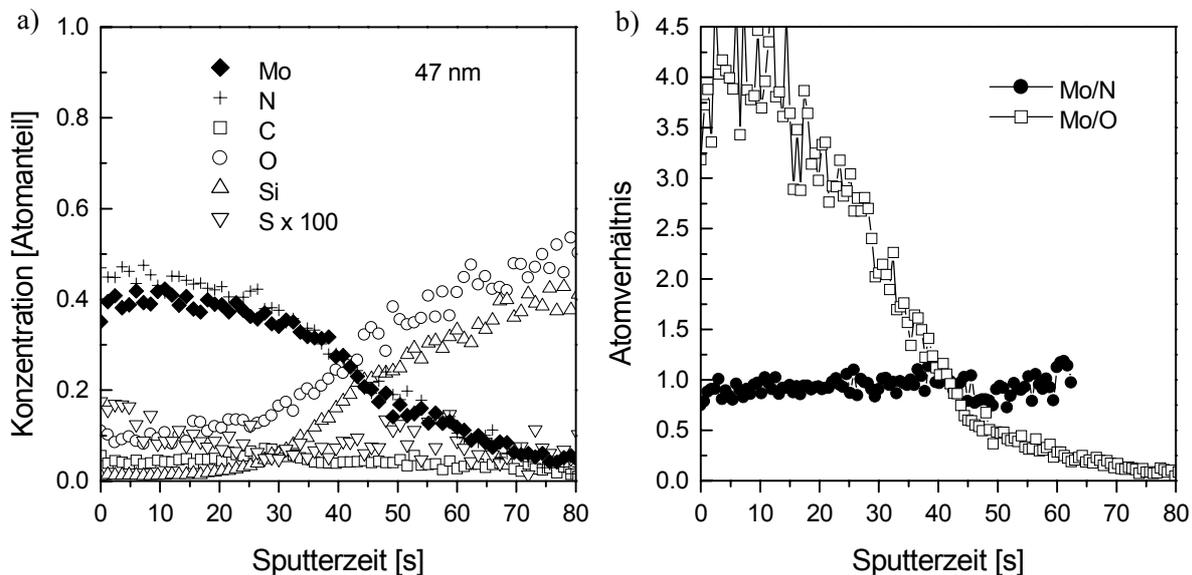


Abb. 105: SNMS-Tiefenprofil einer Mo_5N_6 -Schicht (47 nm) auf Kieselglas, hergestellt durch Konvertierung einer MoS_x -Schicht (EDA; 0.5 M) unter Ammoniak bei 800°C während 1 h.

6.8 Schlussfolgerungen - Herstellung und Eigenschaften der Schichten

Herstellung der Schichten

Die Diamin-Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate zeigen bei der Flüssigfilm-Beschichtung mittels Spin-Coating gute Beschichtungseigenschaften auf Glas-, Keramik- und Metall-Substraten. Unmittelbar nach der Aufbringung liegen die orangefarbenen Flüssigfilme der bis zu 1.0-molaren Precursor-Lösungen in einer lösungsartigen, vernetzten Struktur mit überschüssigem Diamin vor.

Bei der Trocknung der Filme an Luft, ist ein schnelles Aufheizen mit Heiraten von 3-6 K/s auf Temperaturen von etwa 130-140°C erforderlich, um eine Kristallisation der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate im Falle der EDA- und 12PDA-Lösungen zu vermeiden. Hierbei kommt es nach Verdampfung großer Teile des Lösemittels zu einer partiellen Zersetzung der Verbindungen. Die entsprechenden 12PDA-Precursor-Filme zeigen dagegen keinerlei Tendenz zur Kristallisation und zersetzen sich bereits ab etwa 80°C. Die jeweils tiefbraunen Schichten besitzen einen homogenen Aufbau und eine amorphe Struktur, die sich im Wesentlichen aus MoS₃ sowie den Zersetzungsprodukten der organischen Diamine zusammensetzt. Die maximal erreichten Dicken homogener Schichten aus EDA- und 12PDA-Lösungen liegen bei etwa 600 bzw. 900 nm, wobei sich die höhere Dicke der 12PDA-Schichten auf die höhere Lösungsviskosität infolge der racemischen Mischung zurückführen lässt (s.a. Abschn. 5.5).

Nach dem Ausheizen unter inerter N₂-Atmosphäre bei 600°C konnten hieraus rissfreie Schichten mit Dicken von 230 bzw. 360 nm erhalten werden. Eine Erhöhung der Schichtdicke durch Mehrfachbeschichtung ist möglich, wobei das jeweils vollständige Ausheizen der einzelnen Schichten ein Paket eigenständiger Schichten ergibt, während sich getrocknete und anschließend im Gesamtpaket ausgeheizte Schichten wie eine dicke Einzelschicht verhalten.

Zusammensetzung und Struktur der Schichten

Das bei der Trocknung der Schichten gebildete amorphe MoS₃ wird wie bei den Precursoren bis etwa 300°C vollständig unter gleichzeitigem Abbau der Alkyl-Ketten reduziert (vgl. Abschn. 4.3.7). Das entstandene MoS₂ beginnt ab etwa 500°C in der 2H-MoS₂-Struktur zu kristallisieren, doch ist die Kristallitgröße mit 4-6 nm selbst nach Ausheizen bei 1000°C sehr gering. Dementsprechend zeigen sich in den HRTEM-Aufnahmen MoS₂-Kristallite mit einer Länge von etwa 3-7 nm und einer Stapelhöhe von 4-5 nm, bei höherem C-Gehalt wie im Falle der 12PDA-Schichten hingegen nur einzelne Lagen. Sowohl die XRD als auch die ED lassen auf eine schwache Texturierung der Kristallite mit einer parallelen Ausrichtung der basalen Ebenen zum Substrat (Typ II) schließen, die jedoch möglicherweise auf oberflächennahe Bereiche der Schicht beschränkt ist.

Als Ursache für die geringe Kristallitgröße stellt sich der aus den organischen Bestandteilen stammende Kohlenstoff-Anteil der Schichten heraus, der sich auf etwa 10-20 Atom-% abschätzen lässt. In Übereinstimmung mit der Precursor-Thermolyse zeigen die 12PDA-Schichten infolge unterschiedlicher Zersetzungs Vorgänge der Diamine stets einen um 1/3 höheren Kohlenstoff-Gehalt gegenüber den EDA-Schichten. Der Kohlenstoff liegt in den Schichten vermutlich sowohl in freier, amorpher Form als auch gebunden vor und beschränkt auf diese Weise die Kristallisation des MoS₂. In der XRD äußern sich diese kohlenstoffhaltigen Phasen im Auftreten zweier zusätzlicher Peaks um etwa 8-12° und 16°.

Die ausgeheizten Schichten sind homogen und zeigen keine Porosität. An der Oberfläche tritt nach dem Ausheizen jedoch eine Verarmungszone an Kohlenstoff mit einer konstanten

Dicke von 30-40 nm auf, die über einen erhöhten und möglicherweise texturierten MoS₂-Anteil verfügt. Auf Glas-Substraten lässt sich eine oxidische Mo-Phase an der Grenzfläche zum Substrat erkennen.

Unter Verwendung einer etwa 10-30 nm dicken Ni-Unterlage auf dem Substrat konnte die Kristallitgröße der MoS_x-Schichten auf etwa 16-18 nm nach 1 h bzw. 22-23 nm nach 10 h Ausheizen bei 800°C erhöht werden. Auf den Schichten zeigen sich nach der Temperaturbehandlung etwa 1-5 µm große Ni₃S₂-Kristalle (Heazlewoodit).

Eigenschaften der Schichten

Optische Eigenschaften. Die ausgeheizten Schichten zeigen bis etwa 50 nm Dicke ein metallisch-goldenes, bei höheren Schichtdicken ein metallisch-violettes Aussehen mit einer jeweils tiefbraunen Transmission. Den höchsten Absorptionskoeffizienten bei 550 nm mit $4\text{-}5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ zeigen sehr dünne Schichten (< 10 nm), wohingegen in dicken Schichten infolge des höheren Kohlenstoff-Gehalts ein Wert von etwa $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ gefunden wird. Eine Bestimmung der Bandlücken des MoS₂ wurde aufgrund der geringen Ausprägung der Bandkanten nicht durchgeführt.

Li-Einbau. Beim elektrochemischen Li-Einbau ergibt sich bei den auf ITO aufgetragenen EDA-basierten MoS_x-Schichten (d ~ 130 nm) eine maximale Beladungskapazität von etwa -63 mC/cm² nach Ausheizen bei 300°C. Die hieraus abgeschätzte Kapazität liegt mit etwa 300 mAh/g deutlich unter den Literaturwerten für MoS₃. Neben der partiellen Bildung von MoS₂, dessen Kapazität geringer ist als die des MoS₃, sind Auswirkungen des vorhandenen Kohlenstoff durch Behinderung der Intercalation oder Bildung einer Phase mit niedrigerer Kapazität wahrscheinlich. Entsprechend nimmt die Kapazität sowohl bei höherem Kohlenstoff-Gehalt wie im Falle der 12PDA-basierten Schichten als auch bei höheren Ausheiztemperaturen durch Bildung von MoS₂ ab. Ein schwacher elektrochromer Effekt mit einer Transmissionsänderung ΔT von etwa 0.06-0.09 bei etwa 800-1200 nm lässt sich unter Li-Einbau in den bei 500°C ausgeheizten Proben erkennen.

Reibungsminderung. Die Gleitreibungseigenschaften der MoS_x-Schichten an Luft wurden mit Hilfe der Pin-on-disk-Methode auf Edelstahl-Substraten (1.4301) bestimmt. Den niedrigsten Reibungskoeffizienten mit 0.07 ± 0.04 über mehr als 5000 Zyklen zeigen die bei 300°C ausgeheizten EDA-Proben (d ~ 300 nm). Mit zunehmender Ausheiztemperatur wird eine Abnahme dieses Wertes beobachtet, die sich auf die Eindiffusion der Substratbestandteile Fe, Cr und Ni in die Schicht zurückführen lässt. Diese bilden ab etwa 400-500°C an der Oberfläche Fe-Oxide und (Fe,Cr,Ni)₃O₄, im Inneren dagegen vermutlich im Wesentlichen FeS_x. Die Gleitreibungseigenschaften der hergestellten MoS_x-Schichten an Luft sind trotz des hohen Kohlenstoff-Gehalts mit denjenigen gesputterter Schichten vergleichbar.

Konvertierung. Die aufgetragenen MoS_x-Schichten eignen ebenso zur Herstellung anderer Mo-Verbindungen durch Konvertierung. Auf diese Weise konnten unter reduzierenden Bedingungen bei 800°C metallisch-silberfarbene α -Mo₂C-Schichten mit einer Dicke von etwa 40-60 nm allein aus den Kohlenstoff-Verunreinigungen der Schichten hergestellt werden. Unter Verwendung einer NH₃-Atmosphäre ist die Bildung einer erst kürzlich beschriebenen metallisch-grauen Mo₅N₆-Phase in Dünnschichtform gelungen.

7 Abschließende Betrachtung

Die MOD hat sich im Rahmen der Themenstellung dieser Arbeit als geeignete Methode zur nasschemischen Aufbringung homogener MoS_x -Schichten erwiesen. Sie ist einfach durchzuführen und bietet die gewünschte Flexibilität hinsichtlich der Substratwahl und der Beschichtungsverfahren. Mit Hilfe dieser Methode ließen sich gut haftende MoS_x -Schichten mit Dicken bis etwa 360 nm nach Ausheizen auf unterschiedlichen Substraten aufbringen. Eine Erhöhung der Schichtdicke durch Mehrfachbeschichtung ist möglich.

Die als Single-Source-Precursoren der MOD verwendeten Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate $(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{MoS}_4$ ($n = 2, 3$) konnten in einfachen Synthesereaktionen hergestellt werden (vgl. Kapitel 4). Die Verbindungen zeigen an Luft eine höhere Stabilität als das einfachere $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und eine geringere Kristallisationstendenz, die sich insbesondere im Falle des racemischen 12PDA bemerkbar macht. Für ihre Eignung als Precursoren der MOD spricht auch der geringe Massenanteil der Organik an der Gesamtmasse des Precursors aufgrund der Difunktionalität der Diamine.

Zur Beschichtung wurden die Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate in Form ihrer leicht zugänglichen Lösungen in den entsprechenden Diaminen EDA, 12PDA und 13PDA eingesetzt (vgl. Kapitel 5). Die tiefroten Lösungen zeichnen sich durch eine ausgesprochene Langzeitstabilität in Konzentrationen bis 2.0 mol/l sowie eine einfache Applikation und eine gute Benetzung der Substrate bei der Beschichtung aus. Spektroskopische Untersuchungen der Lösungsstruktur ergaben eine starke Wechselwirkung zwischen den Alkyldiammonium-Ionen und dem Diamin-Lösemittel, bei der es unter Beteiligung von Kationen der Form $[\text{RNH}_2\cdots\text{H}\cdots\text{NH}_2\text{R}]^+$ zur Ausbildung einer stark vernetzten Struktur kommt, in die die MoS_4^{2-} -Ionen eingebunden sind. Beim Eintrocknen der Lösungen kommt es in der Folge zur Einlagerung von zusätzlichem Diamin, wodurch zwar einerseits die Kristallisationstendenz der Salze vermindert wird, andererseits jedoch der Organik-Anteil anwächst.

Ein zentraler Punkt der Schichtherstellung ist die Trocknung der durch Spin-Coating aufgetragenen Flüssigfilme, bei der eine Auskristallisation des Precursors vermieden werden muss (vgl. Kapitel 6). Dies kann zum einen durch einen schnellen Aufheizprozess mit Heizraten von 3-6 K/s auf Temperaturen von etwa 130-140°C gewährleistet werden, bei denen das Lösemittel weitgehend entweicht und eine partielle Thermolyse des Precursors eintritt. Zum anderen besteht aber auch eine Möglichkeit zur Beeinflussung der Kristallisation durch das Gegenion bzw. das Lösemittel, wie durch das Enantiomergemisch des 12PDA gezeigt werden konnte.

Um das beim Trocknen der Schichten erhaltene MoS_3 in das gewünschte MoS_2 zu überführen, ist eine nachfolgende thermische Behandlung bei Temperaturen oberhalb 250°C unter inerten Bedingungen erforderlich. Die Kristallisation des MoS_2 setzt hingegen erst ab etwa 500°C ein.

Als wesentliche Einschränkung der metallorganischen Abscheidung ist bisher jedoch der mit 10-20 Gew.-% sehr hohe Kohlenstoff-Gehalt aus den Thermolyseprodukten der organischen Kationen und des Lösemittels zu sehen. Die Ursache hierfür findet sich in den organischen Zersetzungsprodukten der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate, die ab etwa 250°C zu einer Reduktion des zwischenzeitlich gebildeten MoS_3 führen. Hierbei kommt es einerseits zur Bildung von amorphem MoS_2 , andererseits zur Immobilisierung der organischen Reste durch partielle Oxidation zu weniger flüchtigen Kohlenstoff-Verbindungen. Die unterschiedliche Reaktivität der Zersetzungsprodukte der Diamine spielt bei dieser Reaktion eine entscheidende Rolle und führt im Falle des 12PDA zu einem um etwa 1/3 höheren Kohlenstoff-Gehalt. Ein Entweichen des Kohlenstoffs während des Ausheizens wird lediglich bei den Schichten in einer 30-40 nm dicken Oberflächenschicht beobachtet.

Durch diesen Kohlenstoff-Anteil wird die Kristallisation des ohnehin schwer kristallisierenden MoS_2 maßgeblich eingeschränkt, so dass die 2H- MoS_2 -Kristallitgröße nach Ausheizen bei 800°C lediglich etwa 3-7 nm beträgt. Unter Verwendung einer Ni-Unterlage auf dem Substrat konnte die 2H- MoS_2 -Kristallitgröße dennoch auf bis zu 23 nm erhöht werden. Der Kohlenstoff-Gehalt der Schichten wirkt sich aber auch auf deren Eigenschaften aus, indem beispielsweise der optische Absorptionskoeffizient und die elektrochemische Li-Aufnahmekapazität deutlich erniedrigt werden. Im Gegensatz hierzu zeigen die reibungsmindernden Eigenschaften der Schichten auf Edelstahl scheinbar eine nur geringe Beeinflussung durch den Kohlenstoff.

Problematisch scheinen bei der Schichtherstellung zum einen die inerten Thermolysebedingungen, zum anderen die Reaktion zwischen dem MoS_3 und den organischen Resten, die beide eine Immobilisierung des Kohlenstoffs bewirken. Eine Reduzierung des Kohlenstoff-Gehalts in den MoS_x -Schichten lässt sich zwar durch eine Verlängerung der Trocknungszeit an Luft erreichen, doch ist eine Erhöhung der Trocknungstemperatur über die verwendeten 250°C hinaus aufgrund der Reaktion mit dem MoS_3 nicht möglich. Neue Ansätze im Precursor-Design sind daher zur Minimierung des Kohlenstoff-Gehaltes erforderlich, die im Folgenden im Rahmen der Perspektiven der MOD diskutiert werden.

Ausblick

Eine wesentliche Voraussetzung zur Umgehung der geschilderten Schwierigkeiten bei der Precursor-Thermolyse ist ein tiefer gehendes Verständnis der Zersetzungs Vorgänge, das dann wiederum in die Entwicklung neuer Precursoren einfließen kann. Hierzu sind systematische Untersuchungen an organischen Kationen beispielsweise über eine gekoppelte DTA-TG / MS erforderlich. In diesem Zusammenhang ist auch von Interesse, inwieweit der Einsatz der reinen 12PDA-Enantiomere (R- bzw. S-1,2-Diaminopropan) die Kristallstruktur, die Zersetzungstemperatur und vor allem der Kohlenstoff-Gehalt der Thermolyseprodukte verändert. Von besonderer Bedeutung für die hergestellten MoS_x -Schichten ist eine Aufklärung der Reduktion des MoS_3 durch die Organik sowie der gebildeten kohlenstoffhaltigen Phase des

MoS_x, bei der eine Bestimmung der Oxidationsstufen des Mo, S und C mittels ESCA wertvolle Informationen liefern könnte.

Zur Erhöhung der Kristallinität der MoS_x-Schichten bei Temperaturen um 800°C scheint die Verwendung von Ni oder anderer Kristallisationshilfen hingegen unumgänglich und verdient daher weitere Beachtung. Hier eröffnet vor allem die Dotierung der Precursor-Lösung mit löslichen Ni-Verbindungen wie dem untersuchten Ni(EDA)₃MoS₄ neue Perspektiven.

Die vielversprechenden Ansätze zur Herstellung der MoS_x-Schichten legen darüber hinaus auch eine Ausweitung des MOD-Konzeptes auf andere Metall-Chalkogenide nahe, wobei neben den Sulfiden vor allem auch Selenide und Telluride von technologischem Interesse sind. So konnten auf der Basis der Tetrathiometallate in Vorversuchen bereits WS_x und VS_x in Dünnschichtform abgeschieden werden. Als Precursoren (s.a. Abschn. 2.4.2) bieten sich neben den Chalkogenometallaten MQ₄²⁻ (M ≡ V, Mo, W, Re, Ga, Ge, Sn, Sb, As; Q ≡ S, Se, Te [75, 283]) die komplexen Polychalkogeno-Anionen (M_xQ_y^{z-}) [203, 222, 247, 284] (s.a. Abb. 6, S. 12) an, die sich durch eine Reihe von Vorzügen gegenüber den Chalkogenometallaten auszeichnen:

- enorme Vielfalt an Verbindungen fast aller Metalle,
- oft einfache Synthese - auch der Selenide und Telluride -,
- Verfügbarkeit zahlreicher Oxidationsstufen des Metalls,
- vorgebildete Clusterstrukturen (vgl. Konzept der Topotaxie),
- Möglichkeit zur Bildung von Heterometallstrukturen,
- verringerter Organikanteil,
- höhere Löslichkeit in organischen Lösemitteln.

Die Übertragbarkeit der MOD auf die Chalkogenide hängt jedoch entscheidend davon ab, ob es gelingt, die Rückstände der organischen Gruppen aus der thermischen Zersetzung des Gegenions und Lösemittels gering zu halten. Ähnlichen Schwierigkeiten sieht sich nach wie vor auch die vielfach genutzte CVD gegenüber, auf deren Erfahrungen und Entwicklungen zurückgegriffen werden kann. Aussichtsreich scheint beispielsweise die Verwendung der in der CVD geschätzten *tert*-Butyl-Gruppe, die sich auch in dieser Arbeit bereits als gute Abgangsgruppe erwiesen hat (s. Abschn. 4.3.2). Beflügelt werden diesbezügliche Untersuchungen durch eine lebhaft entwickelte Entwicklung auf dem Gebiet löslicher Polychalkogenide.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die MOD eine vielversprechende Alternative zu den etablierten PVD- und CVD-Verfahren sowie den Abscheidungsverfahren aus Lösung (CBD, ECD) darstellt, wenn es darum geht, Chalkogenid-Dünnschichten kostengünstig und auf großflächigen oder komplexen Substraten aufzubringen.

Anhang

Anhang A Experimentelle Grundlagen

Die nachfolgend aufgeführten Charakterisierungsmethoden der Precursoren, Lösungen und Schichten werden lediglich in ihren Besonderheiten für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen beschrieben. Zu den theoretischen und experimentellen Grundlagen hingegen sei an dieser Stelle auf die einschlägige Literatur zur Materialcharakterisierung [285, 286] und zur Thematik dünner Schichten [287-291] verwiesen. Weiterführende Literatur zu speziellen Fragestellungen ist darüber hinaus im jeweiligen Abschnitt aufgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Chemikalien und Geräte findet sich in Anhang B (S. 243) bzw. Anhang C (S. 244).

A.1 Synthese der Precursoren

A.1.1 Hinweise zum Arbeiten mit Schwefelwasserstoff (H₂S)

Die außerordentliche Giftigkeit und Brennbarkeit des Schwefelwasserstoffs (s. Tab. 34) erfordern besondere Vorsichtsmaßnahmen bei der Verwendung in der Synthese. Der durchdringende Geruch nach „faulen Eiern“ wird zwar bereits ab Konzentrationen von etwa 0.13 ppm wahrgenommen, doch setzt die Geruchswahrnehmung ab etwa 150 ppm H₂S oder bei längerer Exposition durch Lähmung der Geruchsorgane aus. Der typische Geruch darf somit nicht als vermeintliches Warnzeichen für den Schwefelwasserstoff herangezogen werden! Bei Konzentrationen über 1000 ppm kann infolge Atemlähmung der Tod eintreten.

Sämtliche Arbeitsschritte sind unter einem gut funktionierenden Abzug durchzuführen. Apparaturen sind vor dem Einleiten von H₂S gründlich mit Stickstoff zu spülen, um die

Tab. 34: Stoffeigenschaften des Schwefelwasserstoffs (H₂S) [7783-06-4] [292].

Erscheinung	Farbloses Gas, Geruch nach „faulen Eiern“
Molmasse	64.08 g/mol
Gefahren-Hinweise ^{a)}	F+, T+; R 12-26; S (1/2)-7/9-16-45
MAK-Wert	10 ml/m ³ (15 mg/m ³)
Siedepunkt	-60.2°C
Dampfdruck (20°C)	18.1 bar
Selbstentzündungstemperatur	220-270°C (abhängig von Versuchsbedingungen)
Obere Explosionsgrenze	45.5 Vol.-%
Untere Explosionsgrenze	4.3 Vol.-%

^{a)} Nach §4 Gefahrstoffverordnung (1994).

Bildung explosionsfähiger Gasgemische zu vermeiden. Ebenso wird die gesamte Apparatur sowie der Druckminderer nach der Reaktion sorgfältig mit Stickstoff durchspült. Reste von H_2S , aber auch der Thiomolybdate, können mit wässriger Hypochlorit-Lösung (ca. 13 % NaOCl) oder mit NaOH -alkalischer H_2O_2 -Lösung zum Sulfat oxidiert werden, wodurch auch die Geruchsbelästigung wegfällt¹⁸.

A.1.2 Ammonium-tetrathiomolybdat, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

Die Synthese des $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ erfolgte nach der Literaturmethode von MCDONALD et al. [55], die im Wesentlichen auf den frühen Arbeiten von KRÜSS [48] beruht. Hierzu wurde H_2S in eine Lösung von 60.0 g (29.5 mmol) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 600 ml einer 20 %igen wässrigen Ammoniak-Lösung eingeleitet, wobei die Temperatur unter zunehmender Farbvertiefung des Ansatzes über orange zu tiefrot-violett kurzzeitig auf 55-60°C ansteigt. Nachdem die Temperatur wieder auf ca. 50°C gesunken war, wurde die H_2S -Einleitung beendet. Die Reaktionsmischung wurde bis auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht bei 0°C gelagert. Die abgeschiedenen Kristalle wurden über eine Glasfritte G3 abgesaugt, mit 50 ml kaltem Wasser und je 50 ml 2-Propanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum (20 mbar) bei 40°C 30 min getrocknet. Es wurden 78.7 g (89 %) ausgeprägter, intensiv violetter Kristalle mit grün-metallischem Schimmer erhalten.

$\text{H}_8\text{N}_2\text{MoS}_4$ (260.26 g/mol)	gef. [%] ¹⁹	C 0.00	H 3.03	N 10.72
	ber. [%]	C -	H 3.10	N 10.76

Eine Überprüfung des Produktes auf Verunreinigung insbesondere durch $(\text{NH}_4)_2\text{MoOS}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ erfolgte Raman-spektroskopisch (s. Anhang A.3.3) anhand der ν (Mo-O)-Bande im Bereich zwischen 800 und 900 cm^{-1} [55] (s.a. Tab. 13).

A.1.3 Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate, $(\text{H}_3\text{N}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{NH}_3)\text{MoS}_4$

Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen hergestellt. Die Salze des EDA, 13PDA, 14BDA, 15PMDA, 16HDA und des 18ODA konnten über eine direkte Sulfidierung wässriger Molybdat-Lösungen erhalten werden, für die eine allgemeine Arbeitsvorschrift angegeben wird. Einzig das 12PDA-Salz war über diesen Syntheseweg nicht zugänglich und wurde stattdessen durch Kationenaustausch aus $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ hergestellt.

¹⁸ Die beiden Lösungen finden ebenso Einsatz in der Probenvorbereitung zur Überführung der Thiometallate bzw. der Schichten in eine definierte, wasserlösliche Form (s. Anhang A.3.2 und A.5.1).

¹⁹ Der mittlere Fehler der Elementbestimmung beträgt etwa ± 0.2 % für C, H und N (s. Anhang A.3.1).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Sulfidierung von MoO_4^{2-} in diaminhaltiger Lösung

In einem Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Magnetrührer wurde das MoO_3 unter Wärmeentwicklung (35-40°C) in einer wässrigen Lösung des betreffenden Diamins gelöst (s. Tab. 35). Die entstandene schwach blau-graue Lösung wurde anschließend auf 65°C (Innentemperatur) im Ölbad erwärmt. Nach gründlichem Spülen des Reaktionsgefäßes mit Stickstoff wurde unter kräftigem Rühren ein H_2S -Strom (ca. 100 ml/min) in die Reaktionsmischung eingeleitet. Die Lösung verfärbte sich zunehmend von gelb über orange bis zu einem tiefen Rot, wobei die H_2S -Absorption im Laufe der Reaktion bis auf etwa 300 ml/min anstieg. Sobald die Absorption merklich abnahm, wurde die Einleitung beendet und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Aufbewahrung im Kühlschrank wurde der entstandene Kristallbrei über eine Glasfritte abgesaugt, mit 20 ml kaltem Wasser und je zweimal mit 40 ml 2-Propanol und 20 ml Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum (20 mbar) bei 40°C während 15 min getrocknet. Zur Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte s. Tab. 36.

Tab. 35: Reaktionsansätze zur Synthese von Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten durch Sulfidierung von MoO_4^{2-} .

Diamin	$V(\text{H}_2\text{O})$ [ml]	$n(\text{MoO}_3)$ [mmol]	$n(\text{DA})$ [mmol]	$\frac{n(\text{Mo})}{n(\text{Diamin})}$	$t^{\text{a)}}$ [min]	Anmerkung
EDA	200	50	200	4.0	155	
13PDA	100	69	239	3.4	155	
14BDA	70	69	200	2.9	90	keine Kristallisation in der Hitze
15PMDA	70	69	112	1.6	110	
16HDA	90	69	129	1.9	270	
18ODA	200	25	62	2.5	135	MoO_3 löst sich nach Erwärmen

^{a)} H_2S -Einleitungsdauer.

Kationenaustausch ausgehend von $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$

In einen 100 ml Rundkolben wurden 2.60 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (10.0 mmol) eingewogen und unter Zusatz von 20 ml H_2O und 0.82 g (11.0 mmol) 1,2-Diaminopropan gelöst. Der entstehende Ammoniak wurde bei 40°C zunächst 5 min bei 100 mbar und anschließend 15 min bei etwa 60 mbar abrotiert. Hierbei bildeten sich einige Kristalle des Produktes, die nach dem Abkühlen durch Zugabe von wenig Wasser gerade wieder aufgelöst wurden. Nach Abnutschen der Reaktionslösung wurde das Filtrat langsam unter Rühren mit ca. 100 ml 2-Propanol versetzt, wobei sich ein flockiger, orangefarbener Niederschlag bildete. Der Niederschlag

wurde nach Aufbewahrung im Kühlschrank abgenutscht, mit je zweimal 25 ml 2-Propanol und 25 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum bei 40°C und 20 mbar während 30 min getrocknet. Es wurden etwa 2.0-2.4 g (66-80 %) eines orangefarbenen Kristallpulvers mit zum Teil nadelförmigen Kristalliten erhalten (s. Tab. 36).

Tab. 36: Ausbeute und Zusammensetzung der synthetisierten Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate.

Kation	Syntheseweg ^{a)}	Ausbeute [%]	Zusammensetzung [Gew.-%] ^{b)}					
			Elementaranalyse			ICP-OES		
			C	H	N	Mo	S	
(EDA-H ₂) ²⁺	H ₂ S	90	gef.	8.39	3.55	9.70	34.2	44.0
			ber.	8.39	3.52	9.78	33.51	44.79
(12PDA-H ₂) ²⁺	Austausch	66-80	gef.	11.84	4.09	9.15	33.2	49.8
			ber.	12.00	4.03	9.33	31.95	42.70
(13PDA-H ₂) ²⁺	H ₂ S	99	gef.	12.24	4.14	9.46	32.5	43.0
			ber.	12.00	4.03	9.33	31.95	42.70
(14BDA-H ₂) ²⁺	H ₂ S	92	gef.	15.13	4.44	8.63	30.7	42.3
			ber.	15.28	4.49	8.91	30.52	40.80
(15PMDA-H ₂) ²⁺	H ₂ S	90	gef.	20.97	5.41	8.00	28.4	39.2
			ber.	21.05	5.30	8.18	28.02	37.45
(16HDA-H ₂) ²⁺	H ₂ S	98	gef.	21.28	5.41	8.20	28.6	37.7
			ber.	21.05	5.30	8.18	28.02	37.45
(18ODA-H ₂) ²⁺	H ₂ S	97	gef.	26.36	6.07	7.38	26.8	35.8
			ber.	25.94	5.99	7.56	25.90	34.62

^{a)} H₂S: Sulfidierung; Austausch: Kationenaustausch.

^{b)} Mittlerer Fehler - C, H, N: ± 0.2 % (s. Anhang A.3.1), Mo: ± 2 %, S: ± 3 % (s. Anhang A.3.2).

A.1.4 *tert*-Butylammonium-tetrathiomolybdat, (tBuNH₃)₂MoS₄

Die Synthese von Alkyldiammonium-tetrathiomolybdaten wird in der Literatur meist über die direkte Sulfidierung aminhaltiger Molybdat-Lösungen beschrieben [50, 51]. Aufgrund der einfacheren Reaktionsführung wird stattdessen an dieser Stelle eine Kationenaustausch-Reaktion ausgehend von (NH₄)₂MoS₄ vorgezogen.

In einer Lösung von 1.50 g tBuNH₂ (20.2 mmol) in 30 ml H₂O wurden zunächst 2.60 g (10.0 mmol) (NH₄)₂MoS₄ gelöst. Der blutrote Reaktionsansatz wurde anschließend unter reduziertem Druck (20 mbar) 1 h lang auf 40°C erwärmt, um den entstehenden Ammoniak aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Nach Zugabe von 40 ml 2-Propanol fällt das Produkt in Form glimmerartig schimmernder, braun-roter Blättchen aus, die abgenutscht und mit je zweimal 25 ml 2-Propanol und Diethylether gewaschen wurden. Nach Trocknung im Vakuum

bei 20 mbar und 40°C während 15 min wurden 2.93 g (79 %) braun-rote, schimmernde Blättchen erhalten.

C ₈ H ₂₄ N ₂ MoS ₄ (372.47 g/mol)	gef. [%]	C 22.7	H 5.87	N 7.54
	ber. [%]	C 25.80	H 6.49	N 7.52

A.1.5 Tetraalkylammonium-tetrathiomolybdate, (R₄N)₂MoS₄

Die Synthese der Tetraalkylammonium-Salze (R₄N)₂MoS₄ (R = Me, Et, Bu) erfolgte nach der für die Tetraethylammonium-Verbindung von MCDONALD et al. [55] beschriebenen Synthesvorschrift, die auf einem Austausch des Ammonium-Ions gegen das entsprechende (R₄N⁺)-Ion in wässriger (NH₄)₂MoS₄-Lösung beruht. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der synthetisierten Verbindungen, mussten für die Tetramethyl- und Tetrabutylammonium-Verbindung Änderungen gegenüber der ursprünglichen Vorschrift vorgenommen werden.

Tetraethylammonium-tetrathiomolybdat, (Et₄N)₂MoS₄

In 230 ml einer 10 %igen Lösung von (Et₄N)OH (156 mmol) wurden 20.0 g (76.8 mmol) (NH₄)₂MoS₄ gelöst. Die Lösung wurde anschließend unter Vakuum (20 mbar) bei Raumtemperatur 2h abrotiert, um den bei der Reaktion freiwerdenden Ammoniak aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Der Wasserverlust durch Verdampfen wurde ausgeglichen. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und langsam in 400 ml 2-Propanol gegeben, wobei ein orangefarbener, feiner Niederschlag entstand. Dieser wurde abgenutscht, mit 2-Propanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum (20 mbar) bei 30°C während 30 min getrocknet. Es wurden 30.5 g (82 %) eines leuchtend orangefarbenen Pulvers erhalten. Eine Umkristallisation kann aus DMF/Diethylether erfolgen.

Schmelzpunkt: 175-179°C (Zersetzung unter Braunfärbung)

C ₁₆ H ₄₀ N ₂ MoS ₄ (484.69 g/mol)	gef. [%]	C 39.35	H 8.21	N 5.69
	ber. [%]	C 39.65	H 8.32	N 5.78

Tetramethylammonium-tetrathiomolybdat, (Me₄N)₂MoS₄

Eine filtrierte Lösung von 2.60 g (10.0 mmol) (NH₄)₂MoS₄ in 100 ml Wasser wurde unmittelbar nach dem Ansetzen mit einer Lösung von 3.69 g (20.4 mmol) (Me₄N)OH · 5H₂O in 50 ml Wasser versetzt. Die entstehende tiefrote Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur evakuiert (20 mbar), wonach das überschüssige Wasser (ca. 160 ml) bei 40°C und 20 mbar

abrotiert wurde²⁰. Die hierbei entstehenden Kristalle wurden nach Abkühlung abgesaugt, mit wenig Wasser (tiefrotes Filtrat) und je zweimal mit 15 ml 2-Propanol und Diethylether gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum (20 mbar) bei 40°C wurden 3.04 g (82 %) braun-roter, teilweise ausgeprägter Kristalle erhalten.

C ₈ H ₂₄ N ₂ MoS ₄ (372.47 g/mol)	gef. [%]	C 25.76	H 6.32	N 7.48
	ber. [%]	C 25.80	H 6.49	N 7.52

Tetrabutylammonium-tetrathiomolybdat, (Bu₄N)₂MoS₄

Zu einer filtrierten Lösung von 2.60 g (10.0 mmol) (NH₄)₂MoS₄ in 150 ml Wasser wurde unmittelbar nach dem Ansetzen langsam eine Lösung von 16.3 g (20.4 mmol) (Bu₄N)OH · 30H₂O in 150 ml Wasser gegeben, wobei sich ein Niederschlag²¹ bildete. Aus der Reaktionsmischung wurde 1 h lang bei 25 mbar und 40°C etwa die Hälfte des Wassers (ca. 150 ml) abrotiert und anschließend eine weitere Stunde bei 20 mbar und Raumtemperatur evakuiert. Der Niederschlag wurde abgesaugt, je zweimal mit 25 ml 2-Propanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum (20 mbar) bei 40°C während 30 min getrocknet. Die Ausbeute an feinkristallinem, rotem Pulver betrug 6.09 g (86 %).

Schmelzpunkt: 113-117°C (Zersetzung unter Rot-Braunfärbung)

C ₃₂ H ₇₂ N ₂ MoS ₄ (709.11 g/mol)	gef. [%]	C 52.63	H 9.03	N 3.81
	ber. [%]	C 54.20	H 10.23	N 3.95

Die Umkristallisation des Produktes aus DMF/Diethylether führte zur Bildung eines Adduktes, das sich in der Folge langsam unter Braunfärbung zersetzte.

A.1.6 Tetraphenylphosphonium-tetrathiomolybdat, (Ph₄P)₂MoS₄

(Ph₄P)₂MoS₄ wurde nach der Vorschrift von HADJIKYRIACOU et al. [241] hergestellt. 7.50 g (20.0 mmol) (Ph₄P)Cl wurden vollständig in 50 ml Wasser unter Rühren gelöst, wobei eine klare, schwach gelbe und hochviskose Lösung erhalten wurde. In einem separaten Kolben wurden 2.50 g (9.61 mmol) (NH₄)₂MoS₄ innerhalb von 2-3 min unter Rühren in 75 ml Wasser gelöst und die resultierende tiefrote Lösung rasch filtriert. Das Filtrat wurde unter heftigem Rühren langsam mit der (Ph₄P)Cl-Lösung versetzt, woraufhin sich eine dicke Suspension des orangefarbenen Produktes bildete. Nach weiterem Rühren während 5 min wurde das Rohprodukt abgenutscht und mit je drei Portionen á 25 ml Wasser, Ethanol und Diethylether

²⁰ Eine Fällung des Produktes durch 2-Propanol ist zwar wie im Falle des (Et₄N)₂MoS₄ möglich, doch werden aufgrund der hohen Löslichkeit des (Me₄N)₂MoS₄ große Mengen an 2-Propanol (etwa 600 ml) benötigt.

²¹ Bei Verwendung höher konzentrierter Lösungen wurde an dieser Stelle ein harziges, tiefrotes Produkt erhalten, das sich jedoch später langsam verfestigte.

gewaschen. Die Trocknung des Pulvers erfolgte im Vakuum (20 mbar) bei 40°C während 30 min.

Zur Umkristallisation wurde das Rohprodukt in einem möglichst geringen Volumen an Dimethylformamid (DMF) (ca. 220 ml) bei Raumtemperatur gelöst und rasch in eine 1-l-Saugflasche filtriert. Anschließend wurde das intensiv rote Filtrat mit 400 ml Diethylether versetzt und 1 h stehen gelassen, bevor das Produkt abgenutscht wurde. Nach zweimaligem Waschen mit je 25 ml Diethylether und Trocknen bei 40°C im Vakuum (20 mbar) während 30 min wurden 8.17 g (94 %) eines orange-roten, feinkristallinen Pulvers erhalten.

Schmelzpunkt: 187-189°C (Zersetzung unter Braunfärbung)

C ₄₈ H ₄₀ P ₂ MoS ₄ (902.97 g/mol)	gef. [%]	C 63.06	H 4.23	N 0.00
	ber. [%]	C 63.85	H 4.46	N -

A.1.7 Tris(ethylendiamin)nickel(II)-tetrathiomolybdat, Ni(EDA)₃MoS₄

Zur Synthese des Ni(EDA)₃MoS₄ nach HO et al. [63] wurden zunächst 5.40 g (20.7 mmol) (NH₄)₂MoS₄ in 25 ml EDA gelöst und mit wenig de-ionisiertem Wasser die an der Wand haftenden, ungelösten Reste in die Lösung gespült. Die resultierende tiefrote Lösung wurde anschließend im Eisbad auf 0°C gekühlt. In einem zweiten Gefäß wurde eine Lösung von 5.00 g (21.0 mmol) NiCl₂ · 6H₂O in 20 ml Wasser angesetzt und ebenfalls im Eisbad auf 0°C gekühlt.

Unter Rühren wurde die Ni²⁺-Lösung langsam in kleinen Portionen zu der (NH₄)₂MoS₄-Lösung gegeben, wobei sich ein orangefarbener Niederschlag bildete. Die Reaktionsmischung wurde mit Wasser verdünnt und weitere 5 min gerührt, bevor der Niederschlag abgenutscht wurde. Nach Waschen mit jeweils 100 ml Wasser (schwach orangefarbenes Filtrat) und Ethanol (farbloses Filtrat) wurde das Produkt im Vakuum (20 mbar) bei 40°C während 30 min getrocknet. Es wurden 9.15 g (95 %) eines orangefarbenen, feinen Pulvers erhalten.

C ₆ H ₂₄ N ₆ NiMoS ₄ (463.17 g/mol)	gef. [%]	C 15.48	H 4.87	N 18.07
	ber. [%]	C 15.56	H 5.22	N 18.14

A.2 Schichtherstellung

Die nachfolgende Beschreibung der Schichtherstellung erfolgt in der Reihenfolge der experimentellen Vorgehensweise vom Ansetzen der Beschichtungslösungen über die Vorbehandlung der Substrate bis hin zum eigentlichen Beschichtungsvorgang mit der Aufbringung des Flüssigfilms und der thermischen Behandlung. Als Erweiterung der Beschichtungsmöglich-

keiten wird anschließend die Mehrfachbeschichtung vorgestellt. Eine anschauliche Darstellung dieser Prozessschritte findet sich in Abb. 106 in Form eines Fließschemas.

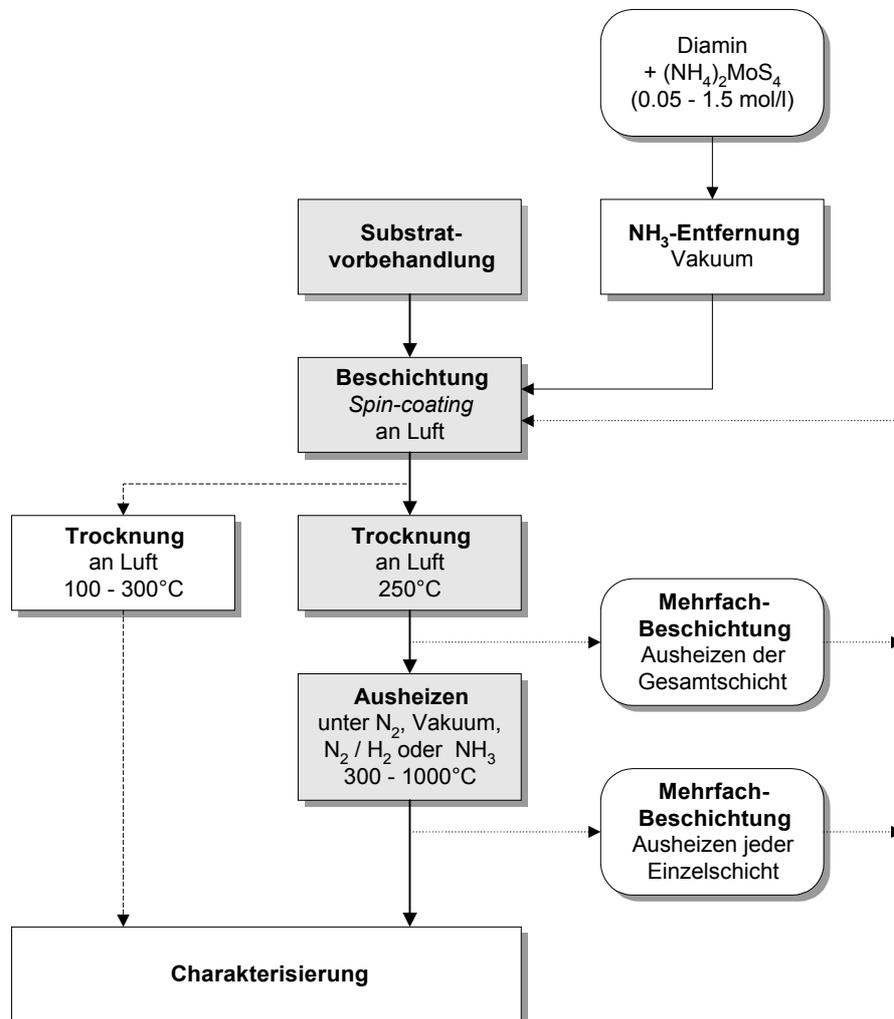


Abb. 106: Fließschema der Schichtherstellung. Gesonderte Darstellung nur getrockneter Schichten (gestrichelt) und mehrfachbeschichteter Substrate (gepunktet).

A.2.1 Beschichtungslösungen

Für die Beschichtung und Lösungscharakterisierung wurden Lösungen der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate in EDA, 12PDA (racemisch) und 13PDA im Konzentrationsbereich von 0.01-2.0 mol/l angesetzt. Hierzu wurde eine entsprechende Menge an $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ in einem Messkolben vorgelegt und langsam mit dem jeweiligen Diamin aufgefüllt, wobei die Bildung der Alkyldiammonium-tetrathiomolybdate in situ durch Austausch des Ammonium-Ions gegen das Alkyldiammonium-Ion erfolgte. Die Zugabe musste zu Beginn der Reaktion sehr behutsam erfolgen, da sich die Reaktionsmischung erwärmte und der frei werdende Ammoniak zu einem starken Aufbrausen führte. Die entstandenen tiefroten Lösungen enthiel-

ten je nach Zugabegeschwindigkeit an Diamin unterschiedliche Mengen an gelöstem Ammoniak, der in einem nachfolgenden Schritt entfernt wurde. Unter anfänglichem Aufbrausen wurde der Ammoniak hierzu 15 min bei Raumtemperatur und einem Druck von 100 mbar am Rotationsverdampfer abgezogen. Vor der Beschichtung wurden die Lösungen über einen 0.2 μm -Filter filtriert, um Verunreinigungen zu entfernen.

A.2.2 Vorbehandlung der Substrate

Die Materialien und Abmessungen der eingesetzten Substrate sind in Tab. 37 (s.a. Tab. 40, S. 243) mit ihren für die jeweiligen Charakterisierungsmethoden relevanten Eigenschaften beschrieben.

Tab. 37: Beschreibung der verwendeten Substrate.

Substrat	Größe [mm]	Dicke [mm]	Eigenschaften / Anmerkungen
Kieselglas (Spectrosil B)	50 × 50	1.0	poliert, max. Arbeitstemp.: ca. 1050°C
mit Ni-Schicht	50 × 50	1.0	Ni-Schichtdicke: 10-15 bzw. 30 nm
AF45	60 × 60	1.1	alkalifrei, max. Arbeitstemp.: ca. 650°C
ITO auf Borosilikatglas (AN 635)	75 × 75	1.0	$R_{\square} = 8.5 \Omega_{\square}$, $T \geq 88 \%$, $d_{\text{ITO}} = 170 \text{ nm}$
Al ₂ O ₃ (Rubalit 710)	51 × 51	0.63	Oberflächenrauigkeit $R_a = 0.1 \mu\text{m}$
mit Ni-Schicht	51 × 51	0.63	Ni-Schichtdicke: 10-15 nm
n-Si[100], P-dotiert	35 × 35	0.5	einseitig poliert
Edelstahl 1.4301	∅ 50	2.0	poliert (1 μm)

Voraussetzungen für eine gute Haftung der Schicht auf dem Substrat sind eine einheitliche Oberflächenbeschaffenheit und eine homogene Benetzung durch die Beschichtungslösung, was eine gründliche Reinigung der Substrate vor der Beschichtung voraussetzt. Bis zur Beschichtung wurden die gereinigten Substrate anschließend staubfrei bei 40 % relativer Luftfeuchte und 20°C aufbewahrt.

Sämtliche Glas-Substrate (AF45, Kieselglas, ITO-Borosilikatglas) wurden mit CeO₂-Pulver poliert und anschließend mit Hilfe eines Spülautomaten intensiv gereinigt. Hierbei wurde die Substratoberfläche zunächst alkalisch gereinigt, dann nach mehrmaligem Zwischenspülen mit de-ionisiertem Wasser durch eine Mineralsäure neutralisiert und zuletzt mit de-ionisiertem Wasser unter Leitwertprüfung gespült. Die Trocknung der Substrate erfolgte durch einen gefilterten Warmluftstrom im Spülautomaten.

Zur Reinigung der Si-Substrate wurde zunächst der beim Zuschnitt entstandene Staub mit einem Spülmittel entfernt. Nachfolgend wurde die oberflächliche SiO₂-Schicht in einem

20 %igen HF-Bad mit Ultraschall abgeätzt. Nach gründlichem Abwaschen mit Wasser und langsamem Eintauchen in ein 2-Propanol-Bad, wurden die Substrate in einer Flowbox getrocknet.

Die bereits vorpolierten Edelstahl-Substrate wurden nach Entfernen der Schutzfolie zunächst mit Nassschleifpapier der Körnung 2000, dann mit 9- μm - und 1- μm -Diamantsuspension poliert und im Spülautomaten gereinigt. Die Al_2O_3 -Substrate wurden ohne weitere Vorbehandlung direkt aus der Staubschutzverpackung zur Beschichtung eingesetzt.

Ni-Schichten wurden durch Sputtern aus einem Ni-Target (99.97 %) auf gereinigte Kieselglas- und Al_2O_3 -Substrate aufgebracht. Die Abscheidung erfolgte während 10 bzw. 30 min unter einem Ar-Partialdruck von 1×10^{-2} mbar und einer Leistung von 80 W (420 V). Die Dicke der Ni-Schicht betrug zwischen 10 und 15 nm nach 10-minütigem Sputtern.

A.2.3 Beschichtungsvorgang

Zur Aufbringung der Lösungen wurde das Spin-Coating-Verfahren (Schleuderbeschichtung) gewählt, da hierfür nur geringe Lösungsvolumina benötigt werden und die Homogenität der resultierenden Schichten in der Regel optischen Ansprüchen genügt (s.a. Abschn. 2.4.4). Es zeichnet sich zudem durch eine schnelle Prozessführung und einfache Handhabbarkeit aus, was bei der Durchführung der Versuchsreihen hilfreich ist. Sämtliche Schritte der Beschichtung wurden unter konstanten Reinluftbedingungen (Flowbox) bei 40 % relativer Feuchte und 20°C durchgeführt.

Die Beschichtungslösung wurde mittig auf das ruhende Substrat aufgebracht, das durch eine Vakuum-Halterung (Chuck) fixiert wurde. Im Anschluss daran wurde mit der niedrigsten verfügbaren Beschleunigung (15) auf 2000 U/min beschleunigt, wobei sich ein homogener Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat ausbildete²². Diese Rotationsgeschwindigkeit wurde 60 s aufrechterhalten, um eine Fixierung des Flüssigfilms zu gewährleisten. Die orangefarbenen Flüssigfilme waren nach dem Spin-Coating nicht vollständig getrocknet, sondern klebrig und zähviskos, benetzten die Substrate jedoch vollständig. Der Lösungsverbrauch lag für eine 0.5 M $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ -Lösung in einem der oben genannten Lösemittel bei etwa 6 bis 10 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$.

A.2.4 Temperaturbehandlung

Die thermische Ausbildung der noch feuchten Filme wurde in zwei separaten Schritten vorgenommen. In einem Trocknungsschritt wurden die Filme unmittelbar nach der Beschichtung zunächst soweit getrocknet und zersetzt, dass die Wasseraufnahme aus der Umgebung

²² Die fortschreitende Verringerung der Filmdicke durch Verdampfung kann aufgrund des hohen Brechungsindex der Lösungsbestandteile sehr gut durch die stetigen, der Eigenfarbe überlagerten Wechsel der Interferenzfarben zwischen Rot und Grün beobachtet werden. Diese Methode stellt zugleich eine hervorragende Möglichkeit zur Überprüfung der Filmhomogenität während der Beschichtung dar, da sich bereits geringste Dickenunterschiede in der Farbe äußern.

deutlich herabgesetzt und eine Lagerung somit möglich wurde. Dieser Schritt wurde in einem Umluft-Trockenschrank bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C vorgenommen, indem das beschichtete Substrat auf einem Stahlständer direkt in den vorgeheizten Trockenschrank eingebracht wurde. Nach einer Verweildauer von bis zu 15 min wurde die dann braune Schicht entnommen und an der Luft abgekühlt.

Die weitergehende thermische Behandlung bei Temperaturen von 300 bis 800°C wurde in einem evakuierbaren Kieselglas-Rohröfen durchgeführt, um eine Oxidation der Schichten durch Luftsauerstoff zu verhindern. Die Proben wurden hierzu flach mit der beschichteten Seite nach oben auf ein im Rohr befindliches Kieselglas-Halbrohr gelegt. Der Ofen konnte sowohl unter Vakuum als auch unter einem Inertgas- (N_2) oder Reaktivgas-Strom (Synthetische Luft, Formiergas, NH_3) betrieben werden, wobei in letzteren Fällen ein konstanter Gasfluss von 200 l/h eingestellt wurde. Mit einer Aufheizrate von 500 K/h wurde zunächst bis zur jeweiligen Haltetemperatur geheizt, bei der die Proben 1 h (bzw. 10 h im Falle der Langzeitversuche) verblieben, bevor der Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Höhere Temperaturen bis 1000°C wurden dagegen in einem N_2 -gespülten Kammerofen unter ansonsten identischen Bedingungen durchgeführt. Eine anschließende Lagerung der Proben bis zur Charakterisierung erfolgte unter staubfreien Bedingungen bei 20°C und 40 % relativer Luftfeuchte.

Alternativ zu den konventionellen thermischen Verfahren wurde zur Trocknung auch die Gasflammenbehandlung eingesetzt. Die frisch aufgetragenen Filme wurden dazu mehrfach durch eine Propangas-Flamme einer Flammbehandlungsanlage, wie sie zur Oberflächenbehandlung von Kunststoffen eingesetzt wird, gezogen. Je nach Dicke und Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Substrates waren die Filme nach etwa 10 bis 30 s homogen braun. Zusätzlich wurden die angetrockneten Filme bei 250°C im Trockenschrank 15 min behandelt, um eine einheitliche Vorbehandlung zu gewährleisten.

Grundlegende Versuche zur thermischen Trocknung wurden darüber hinaus mit IR-Strahlern sowie mit einem CO_2 -Laser durchgeführt.

A.2.5 Mehrfachbeschichtung

Zur Erzielung höherer Schichtdicken wurden Mehrfachbeschichtungen mit bis zu drei Beschichtungsvorgängen durchgeführt. Dabei wurden zwei unterschiedliche Prozesse der Temperaturbehandlung gewählt:

- Trocknung jeder Einzelschicht, Ausheizen des Gesamtschichtpaketes.
- Trocknung und anschließendes Ausheizen jeder Einzelschicht.

In beiden Fällen wurden die Proben bei 250°C während 15 min getrocknet und 1 h bei 600°C unter Stickstoff ausgeheizt. Zwischen den Beschichtungsvorgängen wurden die Proben auf Raumtemperatur abkühlt und unter staubfreien Bedingungen aufbewahrt.

A.2.6 Bestimmung der Aufheizrate

Die Temperaturentwicklung an der Oberfläche der Substrate während des Aufheizens im Trockenschrank wurde mit Hilfe eines Thermoelementes (K-Typ) in direktem Kontakt mit dem Substrat gemessen. Die Substrate wurde hierzu mit den gleichen Abmessungen und Dicken eingesetzt, wie sie auch bei der Beschichtung zum Einsatz kamen (s. Tab. 37, S. 226). Um Verfälschungen durch das Thermoelement möglichst gering zu halten, wurden sehr dünne Zuleitungen (\varnothing 0.2 mm) und ein kleiner Messpunkt (\varnothing ca. 0.5 mm) verwendet. Die Erfassung der Messwerte erfolgte rechnergesteuert in einem Zeitintervall von 1 s nach Einbringen des präparierten Substrates in den auf 100-300°C vorgeheizten Umluft-Trockenschrank.

A.3 Methoden der Precursor-Charakterisierung

A.3.1 CHN-Elementaranalyse

Die automatisierte Elementaranalyse der Precursoren wurde auf die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (CHN) beschränkt, da die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels (S) keine reproduzierbaren Ergebnisse lieferte. Vor der Gehaltsbestimmung wurden die zu analysierenden Verbindungen sorgfältig homogenisiert. Der mittlere Fehler der Elementbestimmung wurde über eine Eichung an Acetanilid und $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ zu etwa $\pm 0.2\%$ für C, H und N bestimmt.

A.3.2 ICP-OES

Die optische Emissions-Spektroskopie mit induktiv-gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurde als ergänzende Methode zur CHN-Analyse (s. oben) eingesetzt, um eine Gehaltsbestimmung des Schwefels und des Molybdäns in den synthetisierten Verbindungen durchführen zu können. Bedingt durch die aufwendige nasschemische Probenvorbereitung ist die Reproduzierbarkeit der Bestimmungsmethode jedoch eingeschränkt. Zur Minimierung der Lösungseinflüsse wurde zum einen eine Matrixlösung verwendet, aus der die Eichlösungen angesetzt wurden. Zum andern wurden die Verbindungen in eine einheitliche, gelöste Form überführt, indem die MoS_4^{2-} -Ionen in wässriger Lösung zu Molybdat (MoO_4^{2-}) und S^{2-} -Ionen hydrolysiert und die gebildeten Sulfid-Ionen anschließend durch H_2O_2 weiter zum Sulfat (SO_4^{2-}) oxidiert wurden [17].

In ein 80 ml Becherglas (hohe Form) mit 20.0 ml einer 1M-NaOH-Lösung wurde hierzu etwa 1 mmol der jeweiligen Molybdän–Schwefel-Verbindung exakt eingewogen und rasch gelöst. Die Natronlauge diente hier zur Stabilisierung und zur schnelleren Auflösung der Verbindung. Die Lösung wurde anschließend quantitativ unter Spülen mit de-ionisiertem Wasser in einen 250-ml-Messkolben überführt und mit 2.5 ml einer 30 %igen H₂O₂-Lösung in Wasser versetzt (der stöchiometrische Verbrauch liegt bei etwa 1.8 ml H₂O₂). Unter leichter Erwärmung trat innerhalb 5 bis 20 min vollständige Entfärbung der Lösungen ein. Nach 20 h wurden die Kolben mit de-ionisiertem Wasser aufgefüllt und zur Entfernung gelösten Sauerstoffs im Ultraschallbad entgast. Nach weiterer Verdünnung im Verhältnis 1:100 konnte die Lösung ohne weitere Vorbereitung vermessen werden. Eine Matrixlösung zur Herstellung der Eichlösungen wurde auf die gleiche Weise angesetzt, jedoch ohne Verwendung des Thiomolybdat-Salzes. Die Bestimmung der Elementkonzentration erfolgte über die Mo-Linie bei 281.615 nm (Mo) und die S-Linie bei 180.676 nm gegen Standardlösungen bekannter Konzentration. Der mittlere Fehler der Bestimmungsmethode ergab sich über eine Eichung an (NH₄)₂MoS₄ zu ± 2 % für Mo und ± 3 % für S, wobei im Falle des Schwefels ein systematischer Unterbefund von etwa 3 % ermittelt werden konnte.

Bei der Gehaltsbestimmung der Thermolyseprodukte (s. Anhang A.3.6) wurde ebenfalls etwa 1 mmol Substanz (bezogen auf Mo) eingesetzt, doch wurden aufgrund der langsameren Reaktion 5 Portionen à 2.5 ml H₂O₂ im Abstand von jeweils einem Tag zur Oxidation zugegeben. Das Aussehen der erhaltenen Lösungen und Rückstände ist in Tab. 38 zusammengefasst.

Tab. 38: Beschreibung der Lösungen und Rückstände nach Auflösung und Oxidation der Thermolyseprodukte (s. Anhang A.3.6). Arbeitsvorschrift s. oben.

Precursor	N ₂						N ₂ / 10 % H ₂	
	250°C		600°C		800°C		800°C	
	Lösung	^{a)}	Lösung	^{a)}	Lösung	^{a)}	Lösung	^{a)}
(NH ₄) ₂ MoS ₄	farblos	/	farblos	/	farblos	/		
(EDA-H ₂)MoS ₄	grün-gelb, opak	/	braun	s	schwach braun	s	farblos	s
(12PDA-H ₂)MoS ₄	schwach gelb	/	braun	s	schwach braun	s	farblos	s
(13PDA-H ₂)MoS ₄	schwach gelb	/	braun	/	schwach braun	s		

^{a)} Rückstand: / - kein Rückstand, s - schwarzer Rückstand.

A.3.3 Raman-Pulverspektroskopie

Die Aufnahme der Raman-Spektren der Verbindungen erfolgte an einem FTIR-Raman-Gerät (1064 nm) [293-295] in 180°-Geometrie mit einer Laser-Leistung von 300 mW (fokussierter Strahl). Es wurden jeweils 64 Einzelspektren bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ akkumuliert,

wobei sich die pulverisierten Proben während der Messung in der Vertiefung (\varnothing 3 mm) eines Al-Blocks befanden.

A.3.4 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktogramme der Precursoren [296-298] wurden in $\Theta/2\Theta$ -Anordnung in einem Winkelbereich von $5-120^\circ$ und einer Geschwindigkeit zwischen 0.16 und $0.35^\circ/\text{min}$ unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung (154.18 pm) aufgenommen. Die homogenisierte Pulverprobe befand sich während der Messung auf einem Glas-Probenträger an Luft.

Die mittlere Kristallitgröße D_{hkl} des untersuchten Phasen senkrecht zur jeweiligen (hkl) -Ebene lässt sich mit Hilfe der Scherrer-Gleichung [296]

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda \cdot 57,3}{\beta_{hkl} \cdot \cos \Theta} \quad (13)$$

abschätzen, in der k einen Formfaktor, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (s. oben), β_{hkl} die Linienbreite in Höhe der halben Maximalintensität und Θ den Beugungswinkel des betrachteten (hkl) -Reflexes bezeichnet. Der Zahlenwert 57.3 ergibt sich aus der Umrechnung der in Winkelgraden gemessenen Halbwertsbreite β_{hkl} ($180/\pi$).

Der sogenannte Formfaktor k wurde für polykristallines MoS_2 von LIANG et al. [253] auf der Basis von Modellrechnungen bestimmt (Abb. 107), wobei sich für k eine sehr starke Abhängigkeit von der Kristallitgröße und der (hkl) -Ebene ergab. Für den (002) -Peak wird mit zunehmender Anzahl der Lagen ein Wert von $k = 0.76$ erreicht. Eine ähnliche Rechnung für die Reflexe mit $(hk0)$ -Beteiligung wurde von den Autoren nicht durchgeführt, da sich die betreffenden Peaks zum Teil überlagern.

Stattdessen lassen sich die Kristallitgrößen in Stapelrichtung (002) und in Richtung der basalen Flächen $(hk0)$ auch aus den Abbildungen 108a bzw. 108b abschätzen, die ebenfalls auf den Berechnungen von LIANG et al. [253] beruhen. Für den (002) -Reflex zeigt sich, dass mit abnehmender Kristallitgröße nicht nur die Breite des Reflexes zunimmt, sondern dass in gleichem Maße auch eine Verschiebung der Reflexlage zu niedrigeren 2Θ -Winkeln auftritt. Aus einem Vergleich der beobachteten und der berechneten Peaklage (Abb. 108a) lässt sich somit für die nach der Scherrer-Gleichung (Gl. (13)) bestimmte Kristallitgröße eine Abweichung des Abstandes der Lagen von dem Wert für $2H\text{-MoS}_2$ (0.616 nm) erkennen.

Ähnlich lässt sich auch der gemeinsame Peak des (110) - und (008) -Reflexes für die Kristallitgrößenabschätzung der basalen Fläche heranziehen [253]. Anhand der Peakbreite und -lage kann aus dem in Abb. 108b gezeigten Verlauf direkt auf die Größe der basalen Fläche geschlossen werden. Bei größeren Kristalliten wird eine Aufspaltung der beiden Reflexe beobachtet, so dass die Anwendung der Scherrer-Gleichung wieder möglich wird.

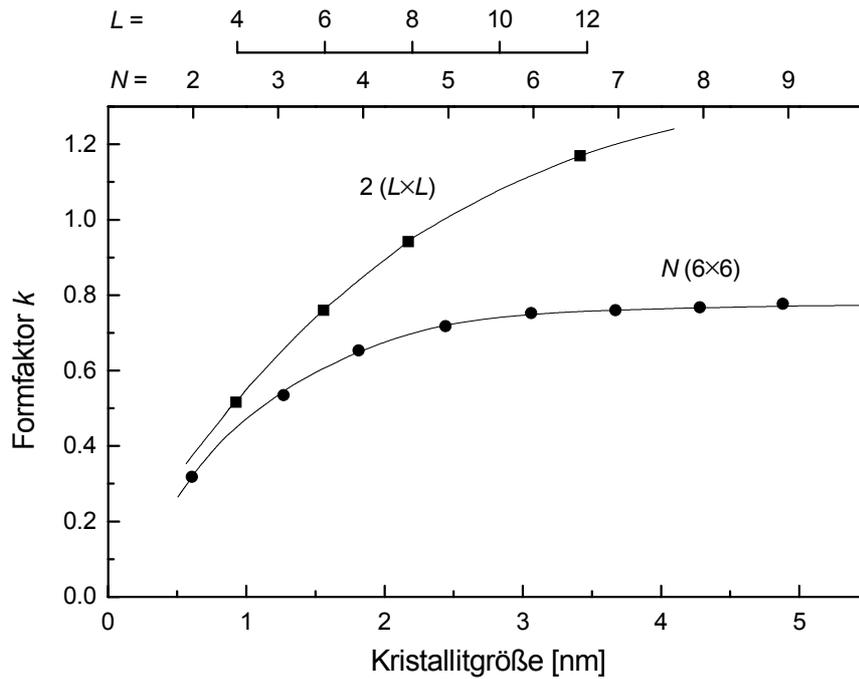


Abb. 107: Formfaktor k der Scherrer-Gleichung (Gl. (13)) in Abhängigkeit von der Kristallitgröße in Stapelrichtung, $N(6 \times 6) \equiv (002)$, und in Richtung der basalen Flächen, $2(L \times L) \equiv (hk0)$, nach Modellrechnungen von LIANG et al. [253]. N bezeichnet die Anzahl der Lagen, L die Anzahl der MoS₂-Einheiten pro Lage.

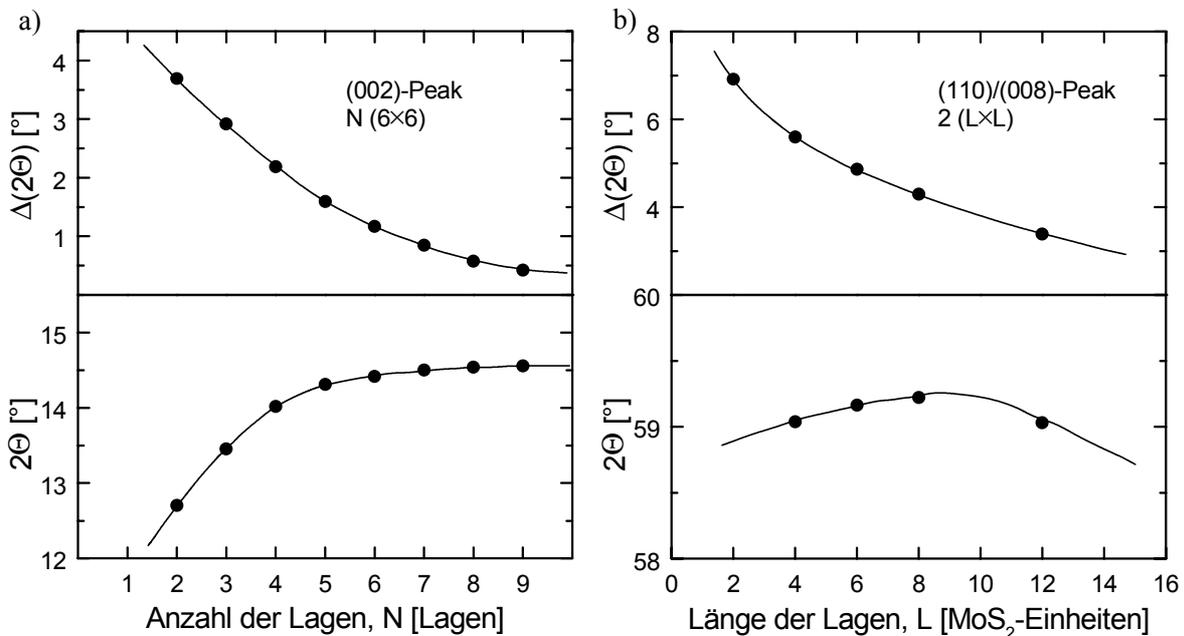


Abb. 108: Änderung der Breite und Lage des a) (002)- und b) (110)/(008)-Peaks des 2H-MoS₂ mit der Anzahl der Lagen N bzw. der Größe der basalen Fläche ($L \times L$) (s.a. Beschriftung Abb. 107). Nach Modellrechnungen von LIANG et al. [253].

A.3.5 Röntgen-Einkristallstrukturanalyse

Röntgenstrukturanalysen wurden an geeigneten Einkristallen der synthetisierten Verbindungen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_{α}) durchgeführt [297, 298]. Die Geräteeinstellungen und Fitparameter sind bei den jeweiligen Verbindungen beschrieben (s. Abschn. 4.2.4). Die Berechnung der Kristallstrukturen und deren Verfeinerung erfolgte unter Verwendung der Programme SHELXL-86 und SHELXL-93. Zur graphischen Darstellung der Strukturen wurden die beiden Programme PLATON [299] und Pov-Ray [300] eingesetzt.

A.3.6 Thermoanalyse

DTA/TG

Das thermische Verhalten der Verbindungen wurde über eine kombinierte Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) [301] unter inerten (N_2), oxidativen (synthetische Luft) und in einigen Fällen auch unter reduktiven Bedingungen (Formiergas, 10 % H_2) untersucht. Etwa 10-20 mg Substanz wurden hierzu unter dynamischer Atmosphäre (200 ml/min) mit einer Heizrate von 5 K/min bis zu Temperaturen von 1050°C (N_2 , Formiergas) bzw. 850°C (synthetische Luft) aufgeheizt. Zur Aufnahme des Proben- und Referenzmaterials wurden offene Al_2O_3 -Tiegel mit einem Innendurchmesser von 4.1 mm (Wandstärke ca. 0.5 mm) und einer Höhe von 5.0 mm verwendet. Als Referenzsubstanz dienten ca. 12 mg ausgeglühtes α - Al_2O_3 . Im Anschluss an die Messung wurde sowohl eine Temperaturlinearisierung als auch eine Basislinienkorrektur vorgenommen.

Thermolyse der Precursoren

Neben der thermoanalytischen Charakterisierung wurden die Verbindungen $(NH_4)_2MoS_4$, $(EDA-H_2)MoS_4$, $(12PDA-H_2)MoS_4$ und $(13PDA-H_2)MoS_4$ auch in Mengen von etwa 1 g einer Thermolyse bei 120 bis 800°C unterworfen. Bis zu Temperaturen von 300°C wurde die Thermolyse an Luft während 1 h durchgeführt. Bei den darüber liegenden Temperaturen wurden die Pulver zunächst 1 h bei 250°C an Luft erhitzt, um den Trocknungsschritt bei der Schichtherstellung nachzuahmen, und anschließend bei der jeweiligen Endtemperatur in einem Stickstoffstrom erneut 1 h lang erhitzt. Die so gewonnenen Pulvern wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur untersucht.

Reduktive Behandlung

In einer weiteren Versuchsreihe wurden fein pulverisierte Proben von $(EDA-H_2)MoS_4$ und $(12PDA-H_2)MoS_4$ unter reduktiven Bedingungen (N_2 / 10 Vol.-% H_2) bei einer Temperatur

von 800°C während 5 h behandelt. Zur Vermeidung einer explosionsartigen Zersetzung wurde mit einer Heizrate von lediglich 200 K/h geheizt.

A.3.7 DRIFT-Spektroskopie

Zur spektroskopischen Untersuchung der thermisch zersetzten Pulver wurde die DRIFT-Spektroskopie (*diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) [302-305] gewählt. Die Methode zeichnet sich durch eine einfache und schnelle Probenvorbereitung aus, was eine wesentliche Vereinfachung gegenüber der Herstellung von KBr-Presslingen bedeutet, wie sie in der FTIR-Transmissionsmessung benötigt werden. Durch das intensive Verreiben werden bei letzterer Methode oft große Mengen an Wasser aufgenommen. Zudem zeigte sich, dass aufgrund des großen Brechwertunterschieds zwischen der Probe und dem KBr Streuverluste bei hohen Wellenzahlen und eine Asymmetrie der Banden auftreten (Christiansen-Effekt [248]), die eine Auswertung der Spektren erschweren. Die Raman-Spektroskopie, die ebenfalls durch eine einfache Probenvorbereitung gekennzeichnet ist (s. Anhang A.3.3), erwies sich aufgrund einer starken Erwärmung der Proben während der Messung (s.a. ¹¹, S. 74) als nicht geeignet.

Die zu vermessenden Pulver wurden zur DRIFT-Spektroskopie in einer Konzentration von 10 Gew.-% mit trockenem KBr-Pulver verrieben und sofort vermessen, um die Absorption von Wasser gering zu halten. Die Referenz-Messung erfolgte gegen KBr gleicher Korngröße und gleichen Trocknungsgrades. Zur Aufnahme der Spektren wurden 128 Scans im Bereich von 4000-400 cm^{-1} bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} akkumuliert. Nach der Messung wurden die Spektren lediglich einer Grundlinienkorrektur unterworfen. Da die Messung an Luft erfolgte, zeigen sämtliche Spektren die Schwingungsbanden des CO_2 bei 2349 und 1388 cm^{-1} .

A.3.8 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte der Precursoren und thermisch zersetzten Pulver erfolgte gaspyknometrisch mit Hilfe von Helium aus jeweils 5 Einzelmessungen nach Eichung mit Stahlkugeln bekannter Dichte. Der mittlere Fehler hiernach beträgt etwa $\pm 0.01 \text{ g/cm}^3$.

A.4 Methoden der Lösungs-Charakterisierung

A.4.1 Viskositätsmessung

Die Bestimmung der Viskositäten [306] erfolgte an den Lösungen der Konzentrationsreihen mit EDA, 12PDA und 13PDA. Aufgrund des großen Viskositätsbereiches innerhalb der Reihen wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Bei Viskositäten bis etwa

100 mPa·s wurde ein Kapillar-Viskosimeter nach Ubbelohde benutzt (DIN 51 562), dem das Hagen-Poiseulle-Gesetz für laminaren Fluss durch eine Kapillare zugrunde liegt. Die Messung erfolgte mit Mikro-Ubbelohde-Kapillaren, für die etwa 5 ml Lösung pro Messzyklus genügen. Eine Korrektur nach Hagenbach-Couette (DIN 53 012) war aufgrund der langen Durchlaufzeiten nicht erforderlich. Der Viskositätswert ergab sich jeweils als Mittelwert von 5 Einzelmessungen.

Im Viskositätsbereich von 100 mPa·s bis zu mehreren Pa·s wurde die Rotations-Viskosimetrie in der Platte-Kegel-Anordnung eingesetzt (DIN 53 018), bei der das Drehmoment zur Aufrechterhaltung einer laminaren Scherströmung (Couette-Strömung) zwischen dem rotierenden Kegel und einer Bodenplatte in Abhängigkeit von der Winkelgeschwindigkeit ermittelt wird.

Alle Messungen erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 20.0°C an Luft. Eine Umrechnung der bei der Ubbelohde-Viskosimetrie erhaltenen kinematischen Viskosität ν (in mm²/s) in die dynamische Viskosität η (in mPa·s), wie sie bei der Verwendung des Rotations-Viskosimeters erhalten wird, kann anhand von Gl. (14) über die Dichte ρ der Lösung erfolgen, ist jedoch entsprechend fehlerbehaftet.

$$\eta = \nu\rho \quad (14)$$

A.4.2 Dichtebestimmung

Die Dichte der Lösungen wurde pyknometrisch durch Auswiegen eines Volumens von 1.00 ml bei 20°C erhalten. Der Dichtewert ergab sich hierbei durch statistische Mittelwertbildung aus jeweils 8 Einzelmessungen.

A.4.3 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen wurde mit Hilfe einer Standard-Leitfähigkeitsmesszelle nach Eichung mit einer KCl-Lösung bestimmt [264]. Die Temperatur der Lösungen während der Messung betrug 25°C.

A.4.4 UV-VIS-Spektroskopie

UV-VIS-Spektren [307] wurden in einem Wellenlängenbereich von 200-800 nm an 1×10^{-4} -molaren Lösungen in Kieselglasküvetten (1 cm Schichtdicke) aufgenommen. Als Referenz diente eine mit dem jeweiligen Lösemittel gefüllte Kieselglasküvette gleicher Bauart. Für die Leerkanalmessung wurden zwei Kieselglasküvetten mit Lösemittel benutzt.

A.4.5 Raman-Lösungsspektroskopie

Raman-Spektren der Lösungen wurden an einem FTIR-Raman-Gerät (1064 nm) in 180°-Geometrie und einer Laser-Leistung von 300 mW (fokussierter Strahl) aufgenommen (s.a. Anhang A.3.3). Die Spektren wurden durch Akkumulation von jeweils 512 Einzelspektren bei einer Auflösung von 4 cm^{-1} erhalten. Zur Aufnahme der Lösungen während der Messung wurden Kieselglasküvetten mit einer Schichtdicke von 5 mm eingesetzt, die zur Erhöhung der Signalintensität auf der Rückseite mit einem Spiegel versehen wurden.

Aufgrund der Anregung im nahen IR-Bereich können zur Aufnahme der Raman-Lösungsspektren Kieselglasküvetten eingesetzt werden, wohingegen die IR-Spektroskopie Küvettenmaterialien mit ausreichender IR-Transparenz im gewünschten IR-Messbereich benötigt. Die dazu eingesetzten Materialien, meist Alkalihalogenide, sind oft teuer und empfindlich gegenüber Wasser und mechanischer Beanspruchung [248]. Die geringere Intensität der Raman-Streuung kann durch eine höhere Probendicke (5 mm) in Verbindung mit einem Spiegel und durch einen empfindlicheren Detektor ausgeglichen werden.

A.4.6 Thermoanalyse der Lösungsrückstände

Zur thermoanalytischen Charakterisierung (s.a. Anhang A.3.6) der Lösungen wurden je 2 ml einer 0.5 M EDA- und 12PDA-Lösung bei 50°C unter dynamischem Vakuum von 20 mbar während 4 h aufkonzentriert. Im Falle der EDA-Lösung bildete sich bereits während der Behandlung ein kristalliner Rückstand, während die 12PDA-Lösung erst nach dem Abkühlen eine langsam eintretende Kristallisation zeigte. Die lösemittelhaltigen, festen Rückstände wurden ohne weitere Behandlung einer DTA/TG unter N_2 im Temperaturbereich bis 1000°C bei einer Heizrate von 5 K/min unterworfen. Eine Mo-Gehaltsbestimmung erfolgte durch Oxidation der Rückstände bei 600°C an Luft unter Bildung von MoO_3 , aus dessen Stoffmenge auf den Gehalt an MoS_4^{2-} und somit letztlich auf den Anteil an Lösemittel im Rückstand geschlossen werden konnte.

A.5 Methoden der Dünnschichtanalyse

A.5.1 Schichtdickenbestimmung

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mit Hilfe der Profilometrie (Tastschnitt-Verfahren, DIN 50 933) [308], bei der das mechanische Signal einer über die Probe geführten Tastspitze (Diamant, $\varnothing 12.5\ \mu\text{m}$) in ein elektrisches Signal umgewandelt wird. Das Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Tiefenauflösung (ca. 2 nm) und Reproduzierbarkeit aus und ist zudem sehr schnell und einfach durchzuführen. Voraussetzung für die Anwendung der Profilometrie zur Schichtdickenbestimmung ist ein scharfer Übergang zwischen Substrat und Schicht.

Eine derartige Kante ließ sich präparieren, indem eine NaOCl-Lösung (13 %ig) auf die Schicht getropft und nach etwa 1 min sehr schnell und sorgfältig mit Wasser abgespült wurde. Das Schichtmaterial (MoS_x) wird bei dieser Reaktion in wasserlösliches Molybdat und Sulfat überführt, wobei das Substrat jedoch nicht angegriffen wird. Proben, die lediglich vorgetrocknet wurden, konnten mit einem Skalpell vom Substrat abgeschabt und nach gründlicher Reinigung mit 2-Propanol direkt vermessen werden. Die Schichtdicke wurde als Mittelwert von mindestens 7 Einzelmessungen an verschiedenen Stellen der Probe erhalten.

Die lineare Schrumpfung s wurde dabei über Gl. (15) bestimmt, in der d_0 und d die Schichtdicken vor bzw. nach der thermischen Behandlung bezeichnen.

$$s = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{d_0 - d}{d_0} \quad (15)$$

A.5.2 Thermoanalyse des Schichtmaterials

Das thermische Verhalten des Schichtmaterials während der Thermolyse wurde im Temperaturbereich bis 1000°C (5 K/min) unter N_2 an EDA- und 12PDA-basierten Schichten untersucht. Hierzu wurden Schichten auf AF45-Substraten bei 250°C an Luft getrocknet und anschließend mit Hilfe eines Skalpells vom Substrat (insgesamt jeweils etwa 400 cm²) abgekratzt. Das so erhaltene Pulver wurde unmittelbar in der DTA/TG eingesetzt (s.a. Anhang A.3.6). Ähnlich wie im Falle der Lösungen (s. Anhang A.4.6) wurde der Mo-Gehalt auch hier durch gravimetrische Bestimmung des MoO_3 nach Oxidation bei 600°C an Luft ermittelt.

A.5.3 IR-Transmissionsspektroskopie

Die IR-Transmission [248] der Schichten wurde im Wellenbereich von 400-4000 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ bestimmt. Als Substrat wurde Si eingesetzt, da dessen Durchlässigkeit im untersuchten Bereich bis auf wenige Absorptionsbanden (Gitterschwingungen des Si bei 610 und 739 cm⁻¹ [309]) für die FTIR-Spektroskopie ausreichend hoch ist. Die Basislinienkorrektur erfolgte gegen ein unbeschichtetes Si-Substrat.

A.5.4 Optische Spektroskopie

Transmissions- und Reflexionsspektren der Schichten auf AF45- und Kieselglas-Substraten wurden im Wellenlängenbereich von 200-3000 nm bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Transmissionsmessungen an Li-beladenen Schichten hingegen werden in Anhang A.5.11 beschrieben.

Transmissionsspektren

Die Transmission der Proben wurde unter senkrechtem Einfall mit Referenz- und Leerkanalmessungen gegen Luft bestimmt. Auf diese Weise wurden zwar Transmissionsverluste durch das Substrat mit erfasst, doch ließen sich diese nur durch Berücksichtigung der veränderten Reflexionsverhältnisse an der neuen Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht eliminieren. Eine alleinige Subtraktion der am Substrat gemessenen Absorptions- und Reflexionsanteile ist dagegen nicht sinnvoll.

Reflexionsspektren

Der gerichtete Anteil der Reflexion wurde in VW-Geometrie unter nahezu senkrechtem Einfall von 7° gemessen. Die Reflexion ergibt sich aus der Messgröße R^2 durch Ziehen der Quadratwurzel. Referenz- und Leerkanalmessung erfolgten gegen einen Spiegel.

Bestimmung optischer Konstanten

Aus den gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren lassen sich eine Reihe charakteristischer optischer Parameter des untersuchten Schichtmaterials ableiten [286]. Für die dickenabhängige Absorption lässt sich das Bouguer-Lambert-Gesetz aufstellen, in dem I und I_0 die transmittierte bzw. eingestrahlte Strahlungsintensität, α den Absorptionskoeffizienten und d die Schichtdicke bezeichnen (Gl. (16)). Berücksichtigt man, dass für den in die Schicht eindringenden Strahl die ursprüngliche Intensität durch Reflexion an der Oberfläche gemindert wird, so ergibt sich aus dem Bouguer-Lambert-Gesetz und unter Vernachlässigung der Streuung der in Gl. (17) dargestellte Zusammenhang zwischen der Transmission T , der Reflexion R und der Absorption bzw. Extinktion $E(\lambda)$ ²³ der Schicht.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (16)$$

$$E(\lambda) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (17)$$

Anhand dieser Beziehung wurde der spektrale Verlauf des Absorptionskoeffizienten α ²⁴ aus den Transmissions- und Reflexionsspektren unter Einbeziehung der Schichtdicke d bestimmt. In der Nähe der Absorptionskante lässt sich der Absorptionskoeffizient für einen erlaubten Bandübergang nach der TAUC-Gleichung [310] (Gl. (18) darstellen,

²³ Im Englischen wird die Absorption als *absorption* und die Extinktion als *absorbance* bezeichnet!

²⁴ Der Absorptionskoeffizient α wird in der Regel in cm^{-1} angegeben, im Gegensatz zum Extinktionskoeffizienten ε , der sich aus dem Lambert-Beer-Gesetz als konzentrationsabhängige Größe der Einheit $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ergibt.

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^{\frac{1}{N}} \quad (18)$$

in der $h\nu$ die Energie des einfallenden Photons, E_g die optische Bandlücke des Materials und B eine Konstante bezeichnet. N nimmt für einen direkten Bandübergang den Wert 2, für einen indirekten den Wert $\frac{1}{2}$ an. Die direkte und indirekte Bandlücke des Schichtmaterials lassen sich nach dieser Gleichung aus einer Auftragung von $(\alpha h\nu)^2$ bzw. $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. die Photonenenergie $h\nu$ (in eV) durch Extrapolation des linearen Bereichs gegen Null ermitteln.

A.5.5 Streifende Röntgenbeugung (GXR)

Gegenüber der klassischen Bragg-Brentano-Anordnung (Θ - 2Θ -Geometrie) [296-298] erfordert die röntgenographische Charakterisierung dünner Schichten eine Modifizierung, da die Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung bedeutend größer ist, als die Dicke der zu untersuchenden Schichten. Man geht deshalb zum streifenden Einfall über und lässt den Strahl unter einem flachen Winkel in die Schicht eintreten, so dass die Weglänge innerhalb des Schichtmaterials erhöht wird (zur Messgeometrie s.a. Abb. 88, S. 179).

Die röntgenographische Charakterisierung der Schichten erfolgte hier unter einem Einfallswinkel von 2.0° . Die Messungen wurden mit einem Dünnschichtaufsatz im Winkelbereich 2Θ von $8-65^\circ$ bei einer Geschwindigkeit von $0.40^\circ/\text{min}$ unter Verwendung von Cu-K_α -Strahlung und eines Szintillationszählers zur Detektion durchgeführt. Die apparative Linienbreite betrug etwa 0.2° .

Eine Identifizierung vorhandener Phasen und die Erkennung von Texturen wurde anhand von JCPDS-Vergleichsdaten oder anhand eigener Pulverdiffraktogramme (s. Anhang F, S. 249) vorgenommen, wenn entsprechende Daten in der Literatur nicht beschrieben waren. Eine Abschätzung der Kristallitgröße erfolgte anhand der in Anhang A.3.4 geschilderten Methode nach LIANG et al. [253].

A.5.6 Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Auflichtaufnahmen [311] wurden zur Untersuchung von Kristallisationserscheinungen während der Schichtherstellung sowie der Homogenität der Schichten herangezogen. Die jeweilige Vergrößerung ist in den Abbildungen angegeben.

A.5.7 REM

Zur Abbildung von Schichtoberflächen und Schichtprofilen wurde die Raster-Elektronenmikroskopie (REM) [312] mit einer Beschleunigungsspannung von 10 keV eingesetzt. Die Proben wurden zur Vermeidung statischer Aufladung während der Abbildung zuvor mit einer

dünnen Goldschicht bedampft. Schichtprofile wurden an Bruchkanten beschichteter Substrate aufgenommen.

A.5.8 HRTEM

Die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie (HRTEM) [313, 314] wurde zur Untersuchung der morphologischen Struktur der Schichten herangezogen. Eine entscheidende Rolle spielt hierbei die Probenpräparation, da die Proben ausreichend dünn sein müssen, um eine gute Auflösung im Transmissionsmodus zu erreichen. So sollte die Dicke der untersuchten Proben ca. 50 nm nicht überschreiten, zumal mit Molybdän ein verhältnismäßig schweres Element (Ordnungszahl 42) vorliegt und der Energieverlust entsprechend hoch ist.

Bei den in der Präparationstechnik etablierten Verfahren sind im Wesentlichen die Ultramikrotomie und das Ionen-Ätzen zu nennen, die zwar aufwendig in der Durchführung sind, jedoch die Anfertigung von Querschnittspräparaten erlauben. Derartige Aufnahmen besitzen den Vorzug, den gesamten Schichtaufbau und vor allem die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht sowie die Schichtoberfläche darzustellen. Da die genannten Techniken bei den zu untersuchenden Schichten zum einen aufgrund ungeeigneter Substratmaterialien, zum anderen aufgrund von Haftungsschwierigkeiten nicht angewandt werden konnten, wurde auf eine andere Methode zurückgegriffen, bei der die Schicht vollständig vom Substrat abgelöst wird. Derartig präparierte Proben lassen sich jedoch lediglich senkrecht zur Oberfläche und bei geringer Schichtdicke (< 50 nm) im HRTEM betrachten. Eine eindeutige Zuordnung der Substrat-Grenzfläche ist zudem nicht mehr möglich. Darüber hinaus kann es durch den Ablöseprozess zur chemischen Veränderung des Schichtmaterials kommen.

Zur Präparation wurden die auf Glas-Substrate aufgebrachten Schichten mit warmer 1 M-NaOH-Lösung behandelt, wobei sich die Schicht nach Übertragung der Probe in ein Gefäß mit de-ionisiertem Wasser ablöste. Nach mehrmaligem Waschen mit de-ionisiertem Wasser lag die Schicht in Form kleiner Fragmente (Flitter) vor, die auf Cu-Netze (400 mesh) aufgebracht wurden. Die so behandelten Präparate konnten direkt der HRTEM-Untersuchung (200 keV) zugeführt werden.

A.5.9 Elektronenbeugung (ED)

An einer der HRTEM-Proben wurde eine Elektronenbeugung [315] (200 keV) durchgeführt. Die Auswertung des erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramms erfolgte nach Kalibrierung mit polykristallinem Gold.

A.5.10 SNMS-Tiefenprofil-Analyse

Element-Tiefenprofile der Schichten und der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat wurden mit Hilfe der Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) [316] erstellt.

Der Sputterabtrag erfolgte im Hochfrequenz-Modus mit Ar^+ -Ionen bei einer Energie von etwa 540 eV und einer Stromdichte von etwa 0.6 mA/cm^2 . Es wurde eine kreisförmige Fläche mit einem Durchmesser von 3 mm analysiert.

Als Bestandteile der Schichten wurden die Elemente C ($m/z = 12$), O (16), S (32) sowie Mo (98) und im Falle des Nitrids auch N (14) detektiert. Je nach Substratmaterial wurden zusätzlich die Elemente Si (28), Fe (56) oder Cr (52) nachgewiesen. Empfindlichkeitsfaktoren wurden für Mo und S anhand eines MoS_2 -Standards unter Analysenbedingungen ermittelt. Für die übrigen Elemente wurden Standard-Empfindlichkeitsfaktoren verwendet. Darüber hinaus wurde eine Isotopenkorrektur durchgeführt.

A.5.11 Elektrochemische Li-Beladung

Zur elektrochemischen Untersuchung des Li-Einbaus in die Schichten wurde eine Dreielektroden-Anordnung [317, 318] gewählt, mit einer Pt-Folie (1 cm^2) als Gegenelektrode und einer $\text{Ag}/0.01 \text{ M-AgClO}_4$ -Referenzelektrode. Als Leitelektrolyt diente eine 1.0 M-LiClO_4 -Lösung in Propylencarbonat (PC). Die zu vermessende Schicht auf ITO-Borosilikatglas wurde nach Kontaktierung als Arbeitselektrode geschaltet. Die Messungen wurden in einer luftdichten Messzelle aus Polyamid (Abb. 109) durchgeführt, die eine simultane Trans-

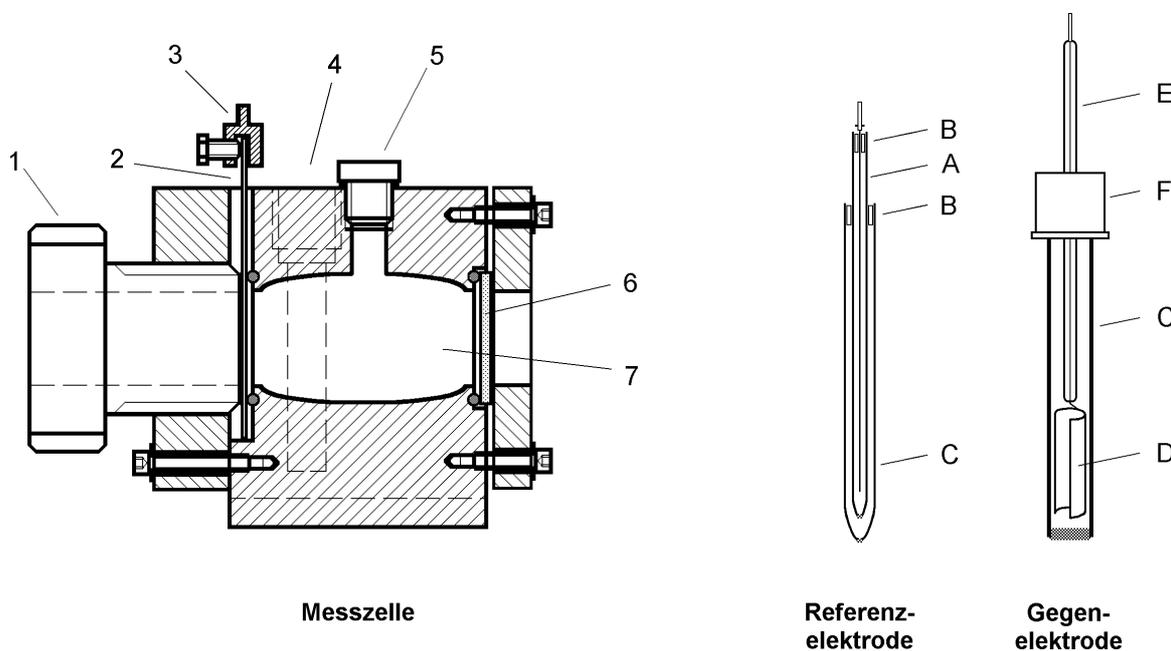


Abb. 109: Schematischer Aufbau der elektrochemischen Messzelle sowie der Referenz- und Gegenelektrode.

1 Drehbarer Verschluss (hohl); 2 Arbeitselektrode; 3 Kontaktierung; 4 Einlass für Referenz- und Gegenelektrode (verdeckt); 5 Füllöffnung; 6 Kieselglas-Scheibe; 7 Elektrolyt (1 M LiClO_4 in PC);

A Glasrohr mit Fritte, mit Ag-Draht und 0.01 M AgClO_4 in PC; B Dichtung; C Glasrohr mit Fritte, gefüllt mit Elektrolyt (1.0 M LiClO_4 in PC); D Pt-Blech; E Glasrohr mit Pt-Draht; F Verschluss.

missionsmessung an der Probe ermöglichte. Die Abdichtung erfolgte auf einer Seite durch ein Kieselglas-Fenster, auf der gegenüberliegenden Seite durch die Probe selbst. Die vom Elektrolyten benetzte Schichtfläche betrug 6.6 cm^2 . Eine schematische Darstellung des Zellaufbaus und der verwendeten Elektroden ist in Abb. 109 zu sehen.

Die angegebenen Potentiale wurden jeweils gegen eine $\text{Ag}/0.01 \text{ M-AgClO}_4$ -Elektrode bestimmt, deren Standardpotential einen Wert von $+0.87 \text{ V vs. NHE}$ bzw. $+3.91 \text{ V vs. Li}$ annimmt [238]²⁵.

Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltammetrische Messungen [273, 318, 319] wurden ausgehend von einem Startpotential von 0.0 V in den Potentialgrenzen von -2.2 und $+1.0 \text{ V}$ mit einer Vorschubgeschwindigkeit (*sweep rate*) von 20 mV/s durchgeführt.

Chronoamperometrie (CA)

Die Durchführung der chronoamperometrischen Messungen [318, 320] erfolgte in den Potentialgrenzen von -2.0 und $+1.0 \text{ V}$ während einer Zeit von 300 bzw. 1000 s . Durch Integration der erhaltenen Stromdichte i über die Zeit t lässt sich die Ladungsdichte q zum jeweiligen Zeitpunkt t berechnen.

Chronopotentiometrie (CE, Coulombmetrische Titration)

Die Chronopotentiometrie [318] wurde unter einer konstanten Stromdichte von $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ bzw. $+5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entsprechend einem Gesamtstrom von $33 \mu\text{A}$ durchgeführt. Die Potentialgrenzen lagen bei -2.2 und $+0.2 \text{ V}$ bei einer zeitlichen Begrenzung von 3 h . Die geflossenen Ladungsmengen während der Be- und Entladung wurden unter der Annahme eines S-förmigen Verlaufs im Plateaubereich graphisch nach Bildung der 2. Ableitung ermittelt.

A.5.12 Reibungskoeffizient

Die tribologische Charakterisierung des Schichtmaterials erfolgte anhand von Messungen des Reibungskoeffizienten μ (Gleitreibung) an Schichten auf polierten Edelstahl-Substraten (1.4301) (s. Anhang A.2.2) [321]. In einer *Pin-on-disk*-Apparatur (Kugel-Scheibe-Prüfsystem, DIN 50 324) wurden die Proben bei einer Geschwindigkeit von 0.1 m/s während 5000 Zyklen einer Belastung von 1.0 N ausgesetzt. Als statischer Partner diente dabei eine 100Cr6 -Stahlkugel mit einem Durchmesser von 4 mm . Die Messungen wurden an Luft bei 20°C und etwa 40% relativer Feuchte durchgeführt.

²⁵ Das Standardpotential wurde gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode bestimmt und anschließend anhand der Literaturwerte für NHE bzw. Li umgerechnet.

Anhang B Liste der Chemikalien und Substrate

Tab. 39: Verzeichnis der verwendeten Chemikalien.

Chemikalienname	Summenformel	Molmasse [g/mol]	Reinheit, Gehalt	Lieferant
Ammoniak	NH ₃	17.03	> 99.8 %	Messer Griesheim
Ammoniak-Lösung	NH ₃	17.03	25 %	Fluka
Ammonium-tetrathiomolybdat	(NH ₄) ₂ MoS ₄	260.26	99.97 %	Aldrich
<i>tert</i> -Butylamin	Me ₃ CNH ₂	73.14	> 99.5 %	Fluka
Ceroxid-Pulver, Miramax 4500	CeO ₂	172.11	-	G. Kluyskens
1,4-Diaminobutan	C ₄ H ₁₂ N ₂	88.15	> 98.0 %	Fluka
1,2-Diaminoethan	C ₂ H ₈ N ₂	60.10	> 99.5 %	Fluka
1,6-Diaminohexan	C ₆ H ₁₆ N ₂	116.21	> 99.0 %	Fluka
1,5-Diamino-2-methylpentan	C ₆ H ₁₆ N ₂	116.21	> 98.0 %	Fluka
1,8-Diaminooctan	C ₈ H ₂₀ N ₂	144.26	> 98.0 %	Fluka
1,2-Diaminopropan (racemisch)	C ₃ H ₁₀ N ₂	74.13	> 99.0 %	Fluka
1,3-Diaminopropan	C ₃ H ₁₀ N ₂	74.13	> 99.0 %	Fluka
Diethylether, stabilisiert	C ₄ H ₁₀ O	74.12	> 99.5 %	Fluka
Dimethylformamid	Me ₂ NCHO	73.09	99 %	Fluka
Formiergas	N ₂ , 5 (10) Vol.-% H ₂	-	-	Messer Griesheim
Ammonium-molybdat-tetrahydrat	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	1235.86	> 99.0 %	Fluka
Molybdäntrioxid	MoO ₃	143.94	99.9+ %	ChemPur
Molybdändisulfid, < 2 µm	MoS ₂	160.06	99 %	Aldrich
Natriumhypochlorit (Lösung)	NaOCl	74.44	~ 13 %	Fluka
Nickel (3“ Target, 2 mm)	Ni	58.69	≥ 99.97 %	A.D. Mackey Inc.
Nickelchlorid-hexahydrat	NiCl ₂ · 6H ₂ O	237.69	> 98.0 %	Fluka
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	34.08	98 %	Messer Griesheim
Stickstoff	N ₂	14.01	5.0	Messer Griesheim
Tetrabutylammonium-hydroxid-30-hydrat	(Bu ₄ N)OH · 30H ₂ O	799.93	> 98 %	Fluka
Tetraethylammonium-hydroxid (Lösung)	(Et ₄ N)OH	147.26	40 % in Wasser	Fluka
Tetramethylammonium-hydroxid-pentahydrat	(Me ₄ N)OH · 5H ₂ O	181.23	97 %	Fluka
Tetraphenylphosphonium-chlorid	(Ph ₄ P)Cl	374.85	99°%	Acros

Tab. 40: Zusammensetzung und Hersteller der verwendeten Substrate.

Substrat	Zusammensetzung	Hersteller/Lieferant
Kieselglas (Spectrosil B)	SiO ₂	TQS GmbH
AF45	SiO ₂ (49.6 %), B ₂ O ₃ (14.2 %), Al ₂ O ₃ (11.4 %), BaO (24.1 %), As ₂ O ₃ (0.9 %)	DESAG
ITO auf Borosilikatglas (AN 635)	In ₂ O ₃ :Sn	ASAHI GLASS COMPANY
Al ₂ O ₃ (Rubalit 710)	99.6 % Al ₂ O ₃	CERAMTECH
n-Si[100], P-dotiert	Si	TOPSIL
Edelstahl 1.4301	X5CrNi18-10	-

Anhang C Geräteverzeichnis

Tab. 41: Verzeichnis der verwendeten Geräte.

Gerät / Messverfahren	Geräte-Typ und Hersteller
CHN-Elementaranalyse	CHNS-932, LECO (Institut für Organische Chemie, Univ. des Saarlandes)
CO ₂ -Laser	RS 700 SM, ROFIN SINAR
DRIFT-Spektroskopie	IFS 25, BRUKER; DRA-2 „Praying Mantis“, HARRICK
DTA-TG	SSC/5200, SEIKO INSTRUMENTS
Elektrochemische Messungen	Potentiostat/Galvanostat Model 273A, EG&G PAR
FTIR-Spektroskopie	IFS 66v, BRUKER
Gasflammen-Behandlung	Typ FT 201 D, B1-150 (Propan), ARCOTEC OBERFLÄCHENTECHNIK
Gaspyknometer	AccuPyc 1330, MICROMERITICS
Hochtemperaturofen	Kieselglas-Rohröfen (Spezielle Anfertigung), GERO
HRTEM	CM 200 FEG, PHILIPS
ICP-OES	JY 24, ISA
IR-Strahler	UV-/IR-Kombitrockner, BELTRON
Leitfähigkeitsmessung	Konduktometer LF 318, WTW Standard-Leitfähigkeitsmesszelle TetraCon 325, WTW
Lichtmikroskop	BH-2, OLYMPUS
Pin-on-disk-Tribometer	Tribometer Pin-on-disk, CSEM
Profilometer	P10 Surface Profiler, TENCOR
Raman-Spektroskopie	RFS 100, BRUKER
REM/EDX	Scanning Microscope JSM 6400F, JEOL
Röntgenstrukturanalyse	Vierkreis-Diffraktometer AED2, STOE Image-plate-system-Diffraktometer IPDS, STOE (Institut für Anorganische Chemie, Univ. des Saarlandes)
Rotations-Viskosimeter	UM PHYSICA, Rheolab MC20 PHYSICA (Controller), MK23 Kegel
SNMS-Tiefenprofil-Analyse	INA 3 Elektronengas-Apparatur, LEYBOLD (IFOS GmbH, Kaiserslautern)
Spektralphotometer	Cary 5E, Varian
Spin-Coater	Modell 1001; CPS II Steuerung, CONVAC
Spülautomat	Professional IR 6001; Aqua Purificator G7795/1, MIELE Alkalischer Reiniger: Deconex OP 200, BORER CHEMIE Neutralisator: Deconex 26 Plus, BORER CHEMIE
Sputter-Anlage	BAE 250 Coating System, BALZERS
Ubbelohde-Viskosimeter	AVS 410; Thermostat CT 1450; Micro-Ubbelohde-Kapillare Ic, SCHOTT
Umluft-Trockenschrank	UT 6060, thermicon P, HERAEUS INSTRUMENTS
XRD	Röntgendiffraktometer D 500, SIEMENS

Anhang D DTA-TG

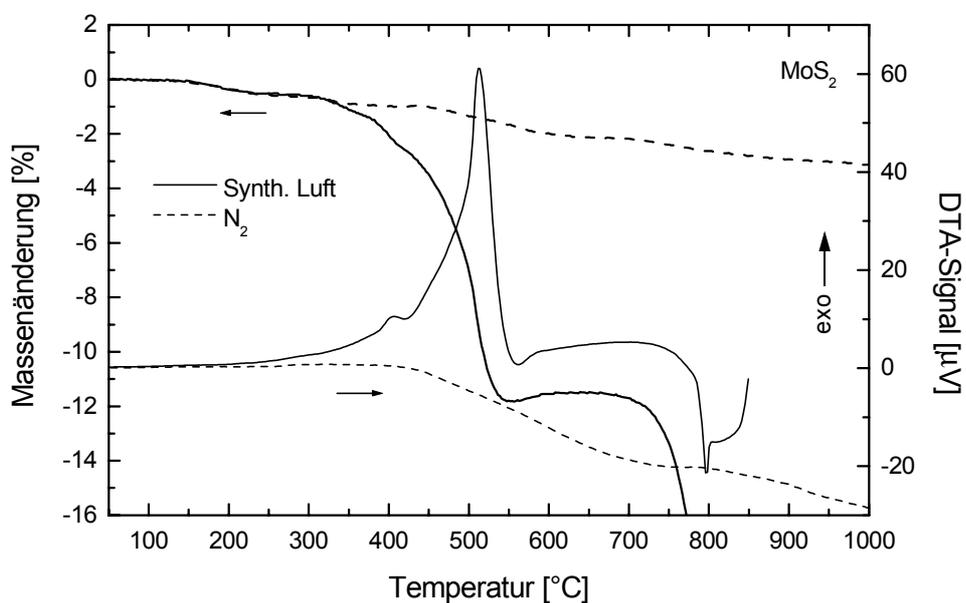


Abb. 110: DTA-TG des MoS₂ (käuflisches Produkt) unter synthetischer Luft und N₂ (200 ml/min) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

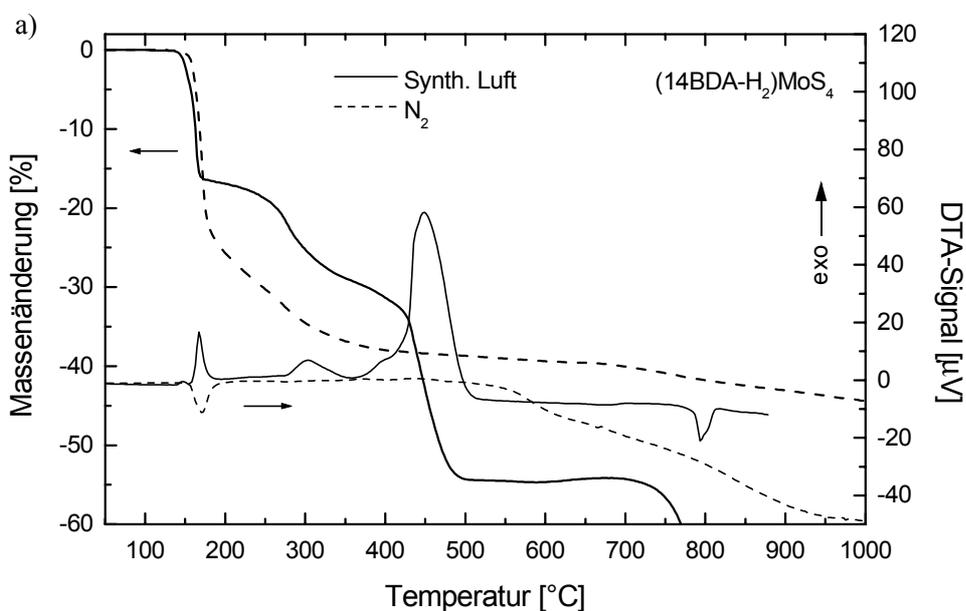


Abb. 111: DTA-TG des a) (14BDA-H₂)MoS₄ unter synthetischer Luft und N₂ (200 ml/min) bei einer Aufheizrate von 5 K/min.

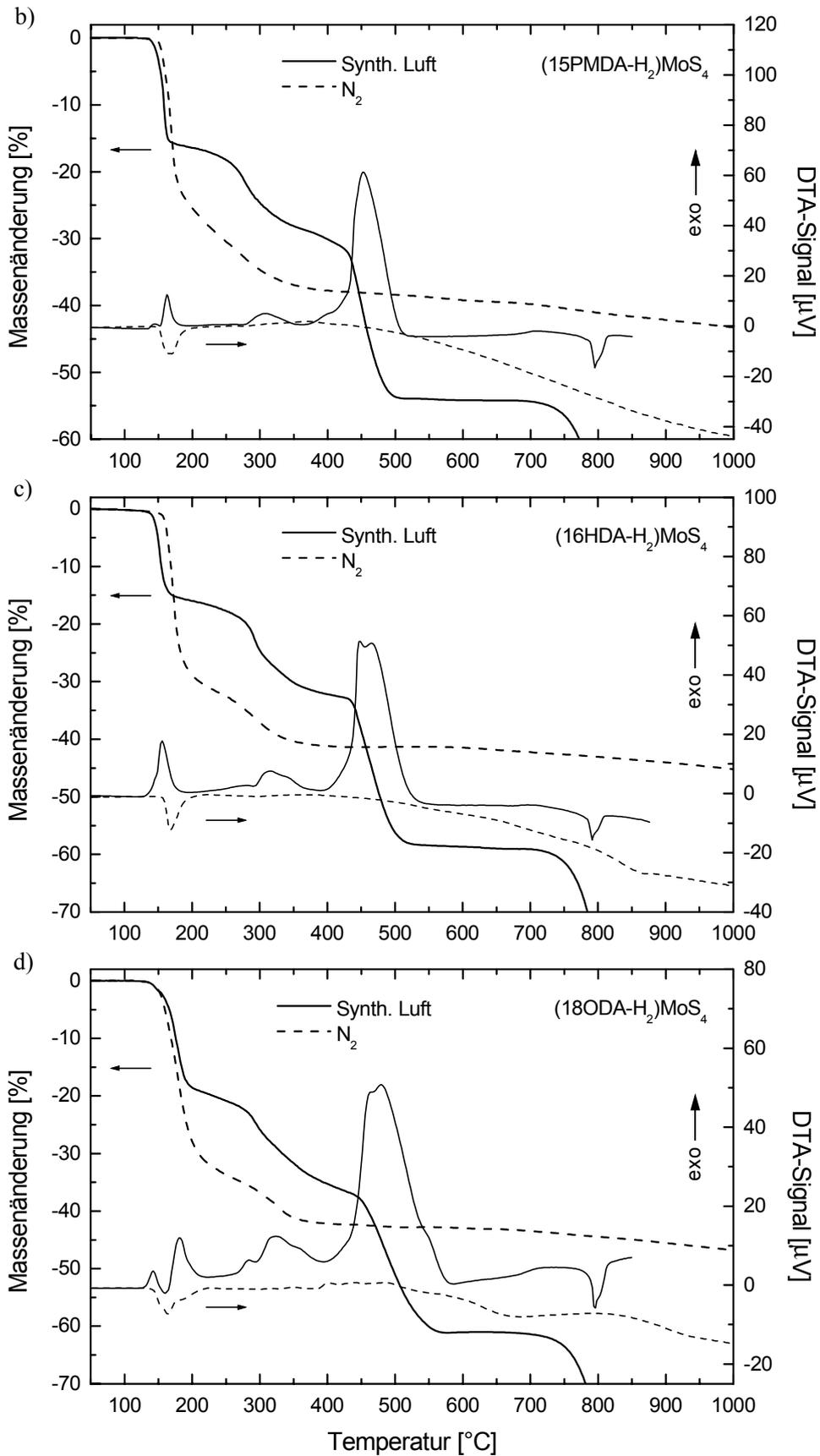


Abb. 111: (Fortsetzung) DTA-TG des b) $(15\text{PMDA-H}_2)\text{MoS}_4$, c) $(16\text{HDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und d) $(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4$.

Anhang E Raman-Pulverspektren

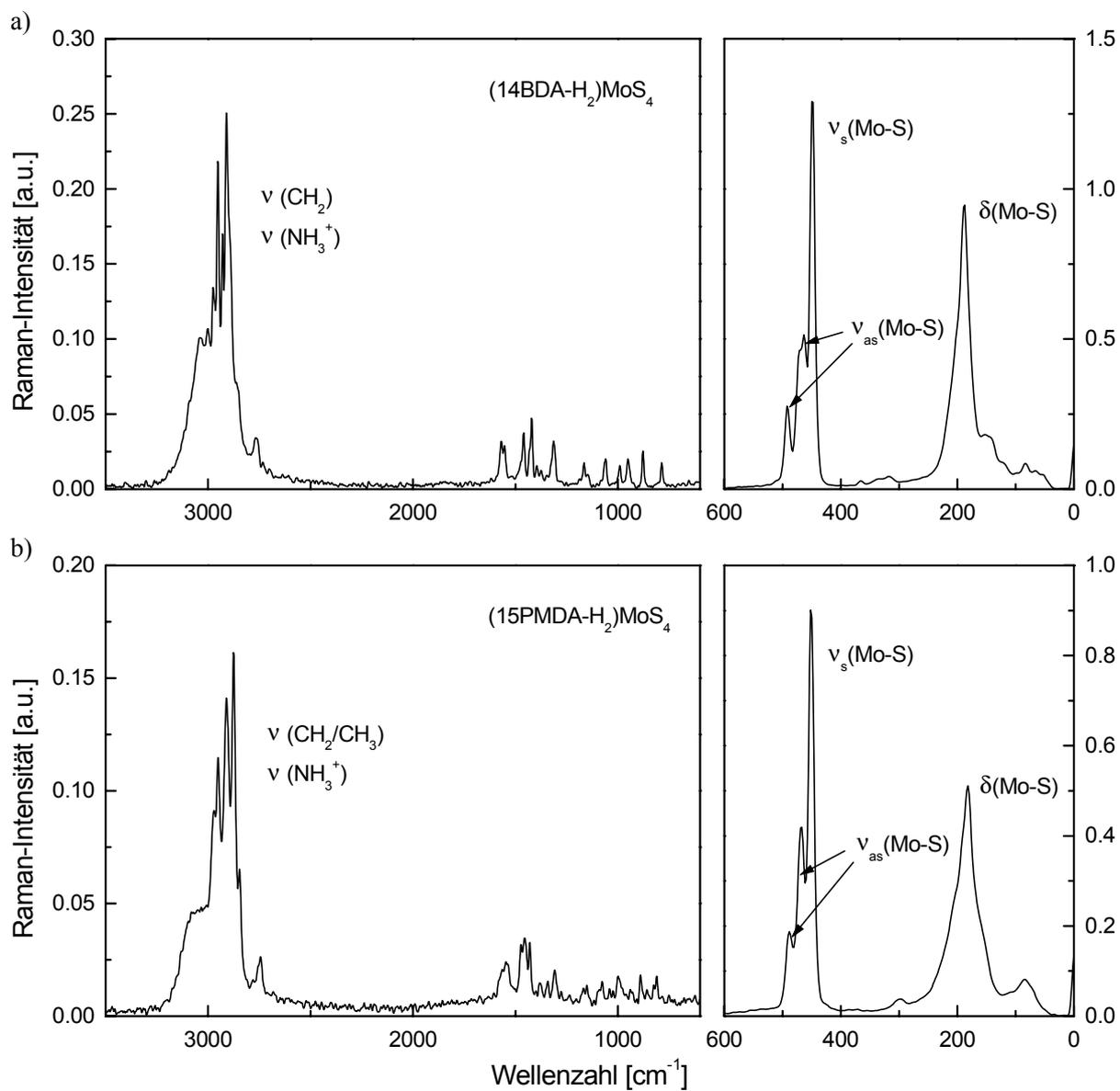


Abb. 112: Raman-Pulverspektren des a) $(14\text{BDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und b) $(15\text{PMDA-H}_2)\text{MoS}_4$.

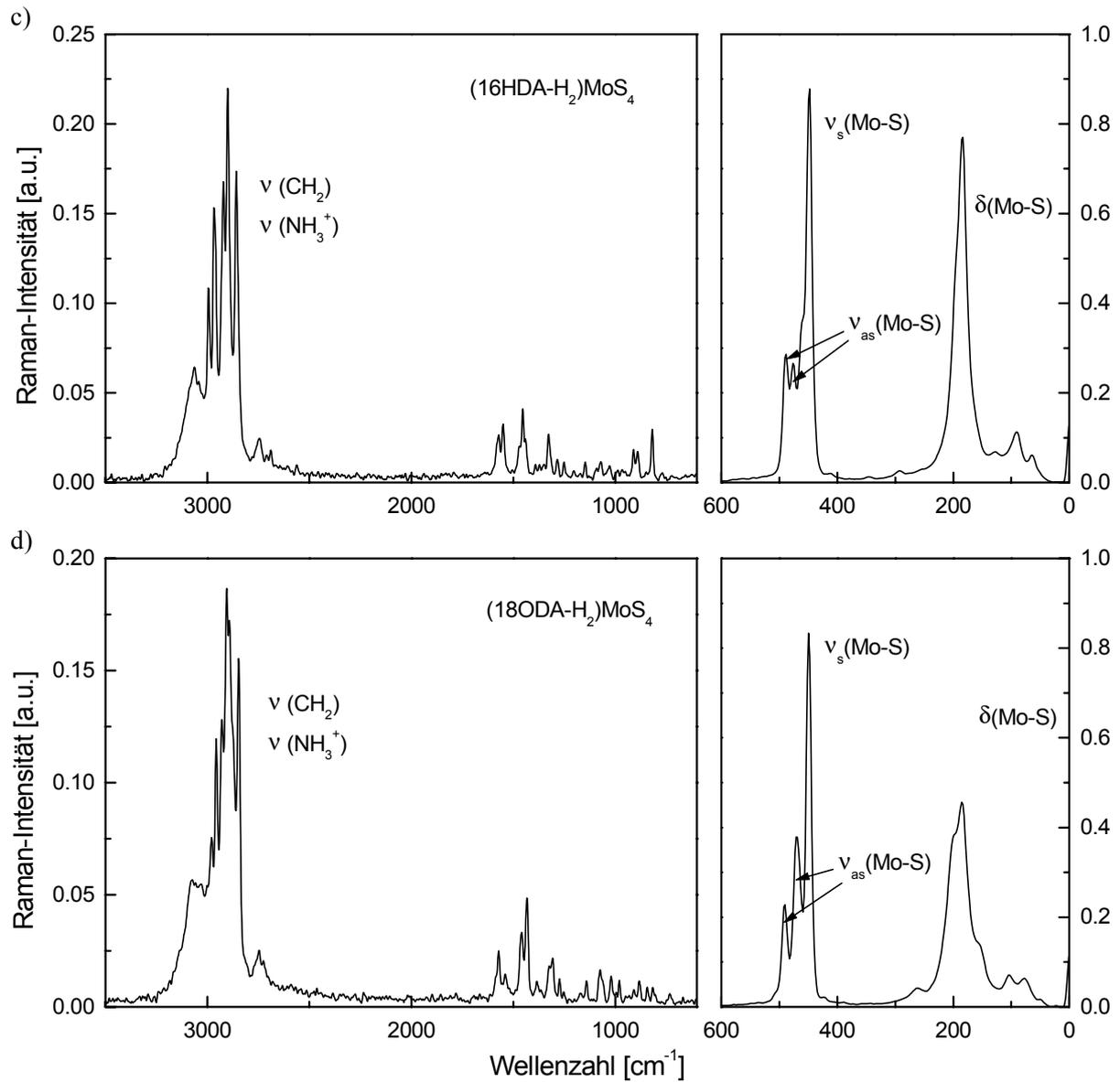


Abb. 112: (Fortsetzung) Raman-Pulverspektren des c) (16HDA-H₂)MoS₄ und d) (18ODA-H₂)MoS₄.

Anhang F Röntgen-Pulverdiffraktogramme

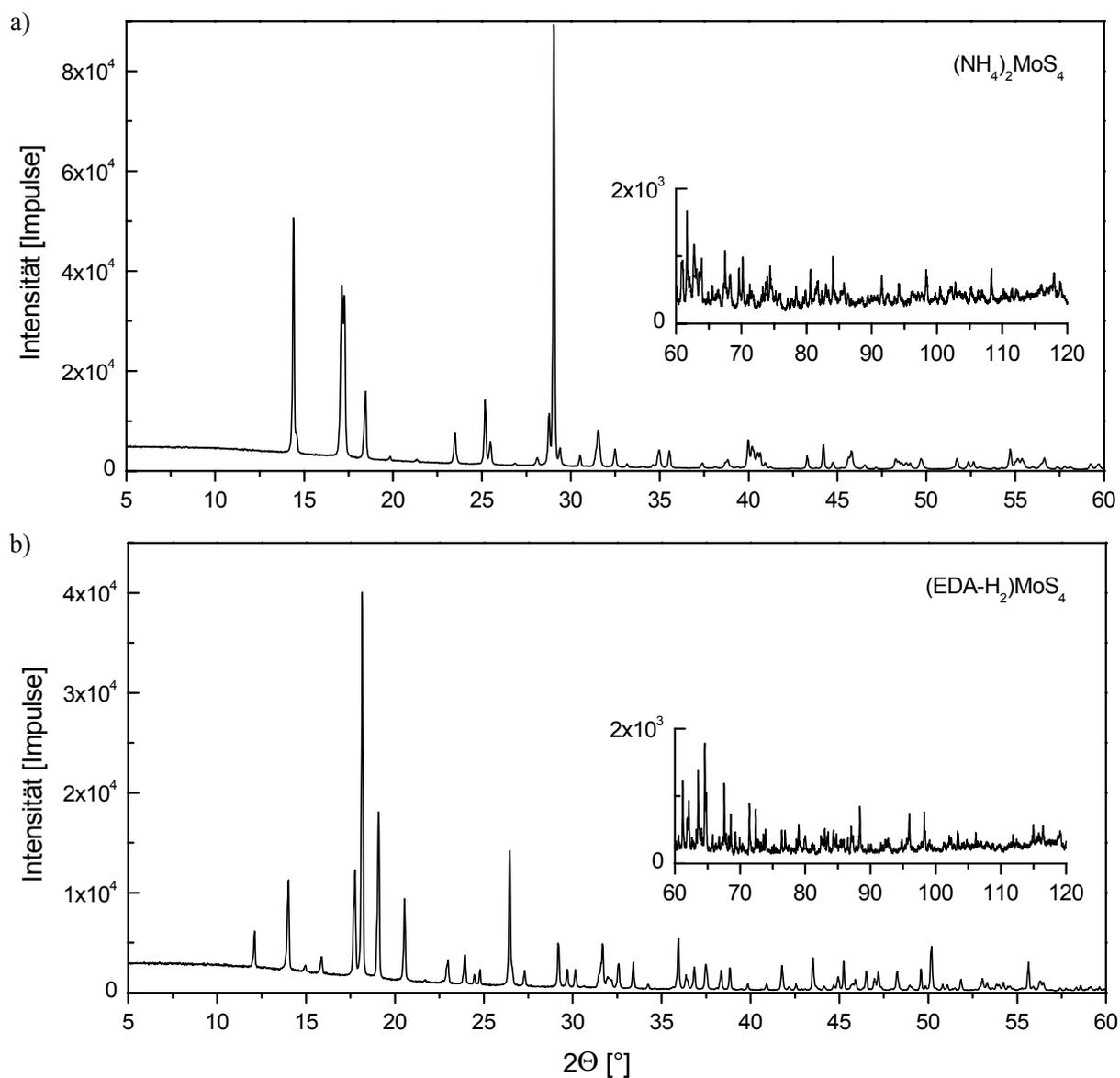


Abb. 113: Röntgen-Pulverdiffraktogramme des a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ und b) $(\text{EDA-H}_2)\text{MoS}_4$.

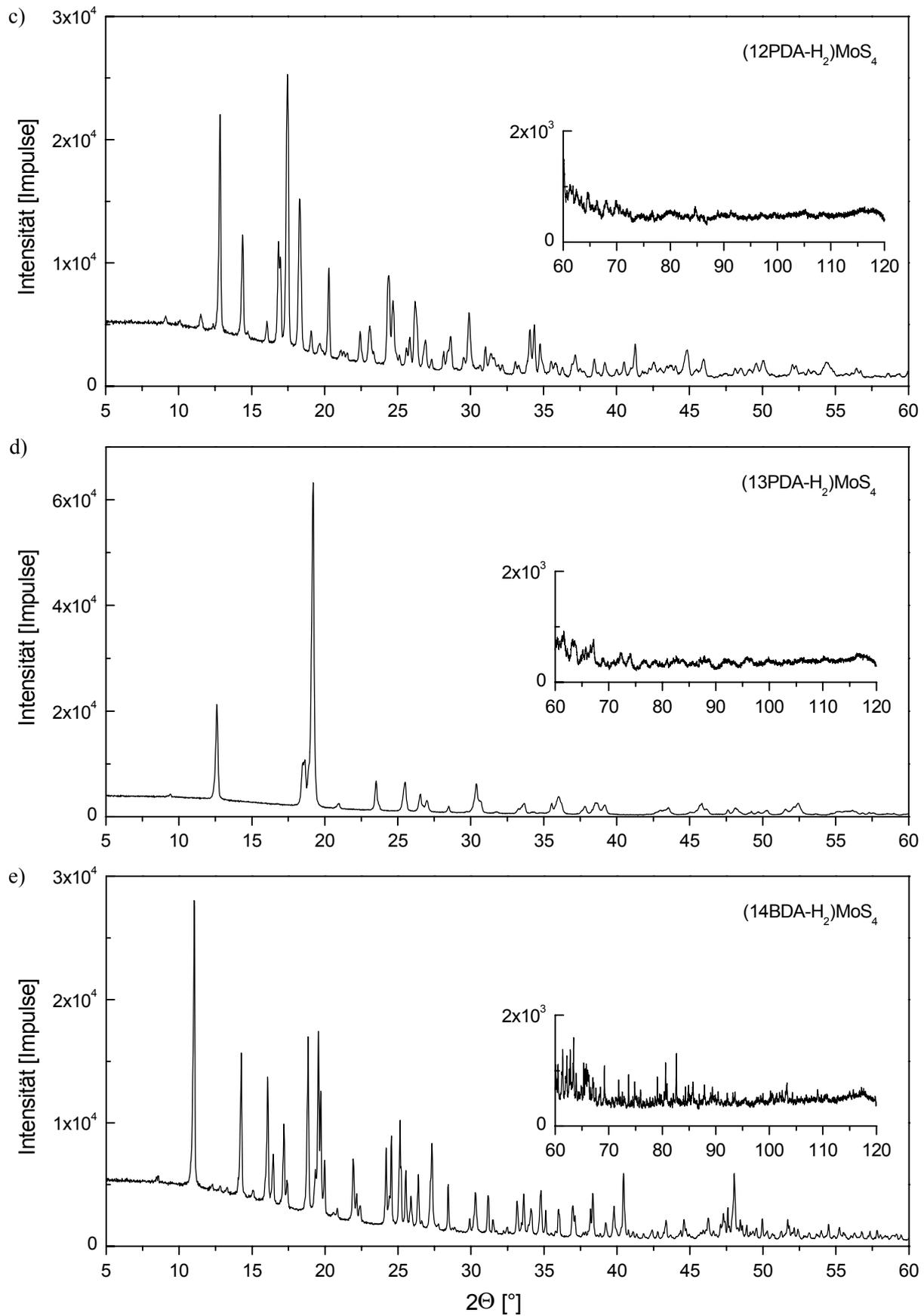


Abb. 113: (Fortsetzung) Röntgen-Pulverdiffraktogramme des c) $(12\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$,
d) $(13\text{PDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und e) $(14\text{BDA-H}_2)\text{MoS}_4$.

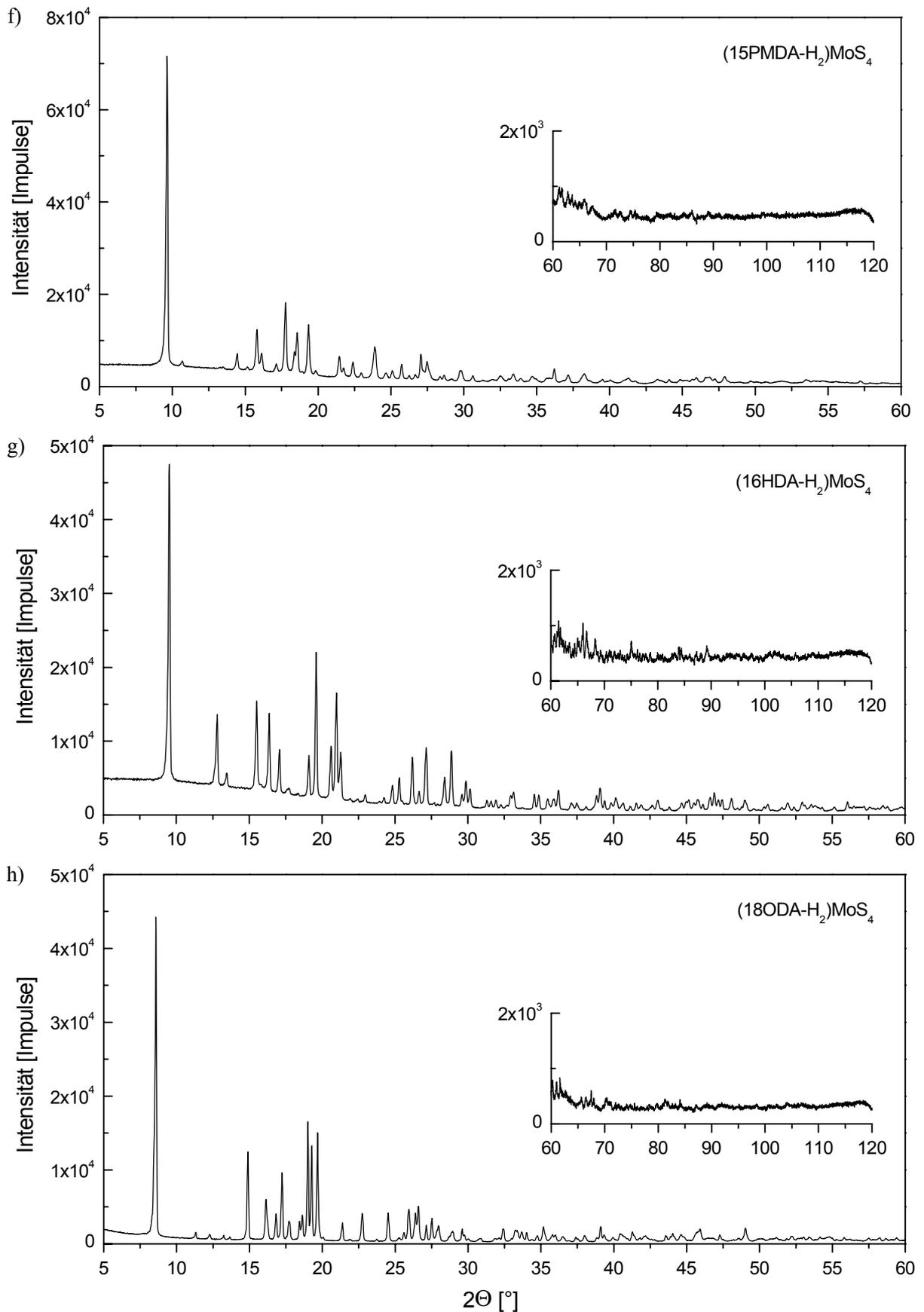


Abb. 113: (Fortsetzung) Röntgen-Pulverdiffraktogramme des f) $(15\text{PMDA-H}_2)\text{MoS}_4$, g) $(16\text{HDA-H}_2)\text{MoS}_4$ und h) $(18\text{ODA-H}_2)\text{MoS}_4$.

Tab. 42: Indizierung des (EDA-H₂)MoS₄-Röntgen-Pulverdiffraktogramms.

Nr.	2 Θ (gef) [°]	h	k	l	2 Θ (ber) [°]	Int.	d(gef) [Å]	d(ber) [Å]	Nr.	2 Θ (gef) [°]	h	k	l	2 Θ (ber) [°]	Int.	d(gef) [Å]	d(ber) [Å]
1	5.900	-	-	-	-	0.4	14.9686	-	60	50.171	0	5	1	50.147	11.5	1.8169	1.8177
2	6.755	-	-	-	-	0.5	13.0757	-			6	2	0	50.167			1.8170
3	7.359	-	-	-	-	0.5	12.0034	-			3	4	2	50.174			1.8168
4	9.123	-	-	-	-	0.6	9.6856	-	61	50.806	1	5	1	50.775	1.5	1.7957	1.7967
5	9.468	0	1	0	9.505	0.9	9.3333	9.2971			6	0	2	50.822			1.7951
6	10.525	-	-	-	-	0.8	8.3988	-			5	1	3	50.849			1.7942
7	12.098	1	1	0	12.092	9.5	7.3100	7.3132	62	51.067	4	4	1	51.020	1.4	1.7871	1.7886
8	12.679	1	0	1	12.682	0.8	6.9762	6.9747			1	4	3	51.064			1.7872
9	14.000	0	1	1	13.991	23.9	6.3208	6.3248	63	51.487	2	5	0	51.470	0.5	1.7735	1.7740
10	14.953	2	0	0	14.947	1.8	5.9197	5.9222	64	51.836	6	1	2	51.830	2.8	1.7623	1.7626
11	15.871	1	1	1	15.872	4.5	5.5794	5.5792	65	52.652	2	5	1	52.628	0.2	1.7369	1.7377
12	17.746	2	1	0	17.743	26.7	4.9940	4.9949	66	53.048	0	0	5	53.015	3.1	1.7249	1.7259
13	18.162	2	0	1	18.153	100.0	4.8805	4.8829			5	3	2	53.043			1.7251
14	19.077	0	2	0	19.077	43.9	4.6485	4.6485	67	53.313	4	3	3	53.297	2.0	1.7170	1.7174
15	20.539	1	2	0	20.508	20.7	4.3207	4.3272	68	53.623	1	0	5	53.619	0.6	1.7078	1.7079
		2	1	1	20.528			4.3230			0	5	2	53.629			1.7076
		0	0	2	20.568			4.3148	69	53.850	5	2	3	53.830	1.7	1.7011	1.7017
16	21.701	0	2	1	21.698	0.3	4.0919	4.0925	70	53.959	0	1	5	53.993	1.4	1.6979	1.6969
17	22.972	1	2	1	22.973	6.1	3.8683	3.8681	71	54.227	1	5	2	54.228	2.1	1.6902	1.6901
18	23.937	1	1	2	23.926	7.7	3.7146	3.7162	72	54.539	3	5	0	54.505	1.0	1.6812	1.6822
19	24.465	3	1	0	24.476	2.4	3.6355	3.6340	73	55.266	7	0	1	55.280	0.6	1.6608	1.6604
20	24.781	3	0	1	24.779	3.7	3.5899	3.5902	74	55.633	3	5	1	55.619	6.9	1.6507	1.6511
21	26.457	2	2	1	26.452	34.8	3.3662	3.3668	75	56.296	4	2	1	56.306	2.6	1.6328	1.6326
22	27.294	2	1	2	27.291	4.1	3.2648	3.2652	76	56.453	5	4	1	56.433	2.0	1.6287	1.6292
23	29.195	1	2	2	29.205	11.5	3.0564	3.0551			6	0	3	56.492			1.6276
24	29.694	3	2	0	29.663	4.5	3.0062	3.0092	77	56.932	3	3	4	56.953	0.2	1.6161	1.6156
25	30.149	4	0	0	30.157	4.6	2.9618	2.9611	78	57.418	6	1	3	57.431	0.7	1.6036	1.6033
26	30.628	0	3	1	30.627	0.4	2.9166	2.9167			1	2	5	57.437			1.6031
		3	0	2	30.669			2.9128	79	57.757	5	0	4	57.754	0.6	1.5950	1.5950
27	31.522	1	3	1	31.566	1.1	2.8359	2.8320	80	58.323	3	0	5	58.300	0.9	1.5808	1.5814
28	31.681	4	1	0	31.688	11.4	2.8220	2.8214			0	4	4	58.308			1.5812
29	31.972	4	0	1	31.928	2.9	2.7970	2.8008	81	58.574	7	0	2	58.550	1.2	1.5747	1.5753
		1	0	3	31.992			2.7953			5	3	3	58.565			1.5749
30	32.134	3	1	2	32.178	2.2	2.7833	2.7795			4	5	0	58.573			1.5747
31	32.576	0	1	3	32.558	6.5	2.7465	2.7480	82	59.128	0	5	3	59.113	1.0	1.5612	1.5616
		2	3	0	32.585			2.7458			2	2	5	59.146			1.5608
32	33.408	4	1	1	33.385	6.6	2.6800	2.6817	83	59.468	6	3	2	59.459	0.4	1.5531	1.5533
		1	1	3	33.448			2.6769			7	1	2	59.467			1.5531
33	34.243	2	3	1	34.243	1.1	2.6165	2.6165	84	59.638	0	6	0	59.620	0.9	1.5491	1.5495
34	35.949	4	2	0	35.930	12.8	2.4961	2.4974			4	5	1	59.637			1.5491
35	36.384	3	2	2	36.370	3.5	2.4673	2.4682			5	4	2	59.662			1.5485
36	36.842	3	3	0	36.841	5.4	2.4377	2.4377			1	5	3	59.677			1.5482
37	37.495	4	2	1	37.458	6.5	2.3967	2.3990	85	60.198	1	6	0	60.180	0.3	1.5360	1.5364
		1	2	3	37.514			2.3955			6	2	3	60.190			1.5362
38	38.345	3	3	1	38.338	4.7	2.3455	2.3459	86	60.549	2	4	4	60.560	0.6	1.5279	1.5277
39	38.840	2	3	2	38.844	5.5	2.3168	2.3165	87	61.237	1	6	1	61.227	2.7	1.5124	1.5126
40	39.464	1	4	0	39.478	0.1	2.2815	2.2808	88	61.934	3	2	5	61.930	1.3	1.4971	1.4971
41	39.843	2	2	3	39.841	1.5	2.2607	2.2608	89	62.162	7	2	2	62.171	2.0	1.4921	1.4919
42	40.896	1	4	1	40.893	1.5	2.2049	2.2051			4	0	5	62.208			1.4911
43	41.770	4	2	2	41.756	6.5	2.1608	2.1615	90	62.667	6	4	1	62.622	0.5	1.4813	1.4823
		3	3	2	42.561			2.1224			8	0	0	62.702			1.4805
44	42.163	4	3	0	42.176	0.8	2.1415	2.1409	91	63.317	3	4	4	63.306	0.9	1.4676	1.4679
45	42.561	1	0	4	42.560	1.5	2.1224	2.1225	92	63.570	5	5	0	63.559	3.2	1.4624	1.4626
46	42.875	0	3	3	42.860	0.3	2.1076	2.1083			8	1	0	63.584			1.4621
47	43.516	3	2	3	43.487	8.5	2.0780	2.0793	93	64.076	3	5	3	64.074	0.9	1.4521	1.4521
		4	3	1	43.519			2.0779	94	64.331	1	6	2	64.308	0.6	1.4469	1.4474
		5	0	2	43.550			2.0765	95	64.603	3	6	0	64.558	4.2	1.4415	1.4424
48	44.147	5	2	1	44.138	1.1	2.0498	2.0502			5	5	1	64.571			1.4421
49	44.686	2	0	4	44.668	1.4	2.0263	2.0271			8	1	1	64.599			1.4416
		5	1	2	44.680			2.0266			6	3	3	64.629			1.4410
50	44.933	1	4	2	44.917	3.6	2.0157	2.0164			7	1	3	64.637			1.4408
		4	1	3	44.968			2.0142	96	64.784	6	1	4	64.737	2.1	1.4379	1.4388
51	45.244	3	4	0	45.235	7.2	2.0026	2.0030			0	0	6	64.766			1.4383
52	45.762	2	1	4	45.776	1.8	1.9811	1.9805			5	4	3	64.822			1.4371
53	45.908	6	0	0	45.935	2.8	1.9751	1.9741	97	65.796	5	3	4	65.796	0.7	1.4182	1.4182
54	46.520	3	4	1	46.508	5.2	1.9506	1.9511	98	66.309	3	3	5	66.302	0.3	1.4085	1.4086
55	46.983	2	4	2	46.941	3.1	1.9325	1.9341			0	5	4	66.310			1.4085
		6	1	0	47.020			1.9310	99	66.774	8	0	2	66.742	0.6	1.3998	1.4004
		1	2	4	47.027			1.9307	100	67.334	6	2	4	67.320	0.6	1.3895	1.3898
56	47.186	6	0	1	47.193	4.7	1.9246	1.9243	101	67.586	0	4	5	67.546	2.7	1.3850	1.3857
57	48.254	4	2	3	48.217	4.9	1.8845	1.8858			5	5	2	67.571			1.3852
		6	1	1	48.256			1.8844			8	1	2	67.596			1.3848
58	48.960	3	3	3	48.938	1.3	1.8589	1.8597	102	68.280	4	6	0	68.260	0.6	1.3726	1.3729
		0	5	0	48.947			1.8594	103	68.578	3	6	2	68.539	1.5	1.3673	1.3680
		2	2	4	48.984			1.8581			7	4	0	68.541			1.3680
59	49.595	1	5	0	49.586	5.3	1.8366	1.8369	104	69.278	4	6	1	69.240	0.8	1.3552	1.3558
											1	6	3	69.277			1.3552

Tab. 42: (Fortsetzung) Indizierung des (EDA-H₂)MoS₄-Röntgen-Pulverdiffraktogramms.

Nr.	2 Θ (gef) [°]	h	k	l	2 Θ (ber) [°]	Int.	d(gef) [Å]	d(ber) [Å]	Nr.	2 Θ (gef) [°]	h	k	l	2 Θ (ber) [°]	Int.	d(gef) [Å]	d(ber) [Å]
105	69.943	4	3	5	69.959	0.6	1.3439	1.3437	140	95.313	9	5	2	95.289	0.3	1.0422	1.0424
106	70.365	3	1	6	70.339	0.3	1.3369	1.3373	141	95.608	9	1	5	95.585	0.5	1.0397	1.0399
		6	5	1	70.349			1.3372			6	4	6	95.618			1.0397
											3	8	3	95.638			1.0395
107	71.421	8	3	1	71.391	1.8	1.3197	1.3202	142	95.973	5	6	5	95.977	1.5	1.0368	1.0367
		1	7	0	71.410			1.3199	143	97.362	0	9	1	97.356	0.2	1.0256	1.0257
		7	3	3	71.427			1.3196			5	5	6	97.377			1.0255
108	72.401	1	7	1	72.371	1.7	1.3042	1.3047			8	1	6	97.400			1.0253
		0	3	6	72.377			1.3046	144	97.841	4	4	7	97.809	0.3	1.0219	1.0221
		7	4	2	72.417			1.3040			1	9	1	97.845			1.0219
		5	5	3	72.431			1.3038	145	98.246	0	3	8	98.248	1.4	1.0188	1.0187
109	73.202	6	5	2	73.233	0.4	1.2919	1.2915			3	6	6	98.284			1.0185
110	73.556	6	1	5	73.540	0.7	1.2866	1.2868	146	99.033	4	8	3	99.060	0.4	1.0128	1.0126
111	73.886	5	6	1	73.840	0.9	1.2816	1.2823	147	101.226	7	0	7	101.265	0.3	0.9967	0.9964
		2	7	1	73.890			1.2816			9	6	1	101.268			0.9964
		4	1	6	73.905			1.2814	148	102.106	6	3	7	102.061	0.5	0.9904	0.9908
112	74.918	8	2	3	74.914	0.2	1.2665	1.2666			10	4	3	102.064			0.9907
		9	2	0	74.936			1.2663			7	1	7	102.068			0.9907
113	75.218	1	7	2	75.224	0.3	1.2622	1.2621			2	9	2	102.103			0.9905
114	76.394	4	2	6	76.347	0.8	1.2457	1.2464			3	8	4	102.110			0.9904
		3	7	1	76.398			1.2456			4	2	8	102.131			0.9903
115	76.919	4	6	3	76.881	0.9	1.2385	1.2390	149	103.378	7	7	3	103.336	0.7	0.9817	0.9820
		3	3	6	76.902			1.2387			5	0	8	103.377			0.9817
		7	5	1	76.919			1.2385			12	1	0	103.406			0.9815
116	77.483	2	6	4	77.471	0.3	1.2309	1.2310	150	104.781	1	7	6	104.767	0.4	0.9724	0.9725
117	78.645	1	1	7	78.641	0.5	1.2156	1.2156			0	9	3	104.804			0.9722
		9	2	2	78.688			1.2150	151	106.144	8	7	2	106.134	0.6	0.9636	0.9637
118	79.005	9	3	0	78.975	1.1	1.2109	1.2113			11	0	4	106.172			0.9634
		5	5	4	79.029			1.2106			4	3	8	106.189			0.9633
		8	1	4	79.052			1.2103	152	106.462	5	7	5	106.417	0.3	0.9616	0.9619
119	79.977	3	6	4	79.943	0.6	1.1987	1.1991			8	5	5	106.440			0.9617
		6	3	5	80.008			1.1983			9	5	4	106.463			0.9616
		7	1	5	80.016			1.1982			1	6	7	106.474			0.9615
120	81.089	10	0	0	81.136	0.4	1.1850	1.1844	153	107.873	11	4	2	107.877	0.3	0.9529	0.9529
121	82.453	7	2	5	82.404	0.7	1.1688	1.1694			7	6	5	107.888			0.9528
		3	4	6	82.501			1.1683	154	108.787	8	0	7	108.798	0.2	0.9474	0.9474
122	83.022	6	0	6	83.005	0.9	1.1623	1.1624			3	7	6	108.818			0.9473
		0	8	0	83.032			1.1621	155	109.833	5	9	1	109.847	0.2	0.9413	0.9412
123	83.367	5	7	0	83.352	0.7	1.1583	1.1585	156	111.568	11	5	0	111.518	0.3	0.9315	0.9318
		4	6	4	83.372			1.1583			3	0	9	111.526			0.9318
		8	5	0	83.375			1.1582			0	9	4	111.535			0.9317
124	83.512	1	8	0	83.520	0.8	1.1567	1.1566			10	3	5	111.585			0.9314
125	84.322	8	5	1	84.293	0.9	1.1476	1.1479	157	111.884	6	6	6	111.869	0.6	0.9298	0.9299
		10	2	0	84.309			1.1478			0	10	0	111.898			0.9297
		1	6	5	84.325			1.1476	158	112.459	1	10	0	112.421	0.4	0.9267	0.9269
		7	5	3	84.328			1.1476			4	7	6	112.444			0.9267
126	84.777	5	3	6	84.763	0.8	1.1426	1.1428			9	3	6	112.485			0.9265
		7	6	0	84.765			1.1427			11	5	1	112.503			0.9264
		10	0	2	84.817			1.1422	159	113.621	2	9	4	113.635	0.2	0.9205	0.9204
127	85.460	9	4	1	85.457	0.5	1.1352	1.1353	160	115.002	11	0	5	114.958	0.9	0.9133	0.9135
128	85.887	0	7	4	85.855	0.5	1.1307	1.1310			2	10	1	115.007			0.9133
		2	8	1	85.898			1.1306			1	3	9	115.013			0.9133
		4	4	6	85.912			1.1301	161	115.846	11	1	5	115.829	0.6	0.9091	0.9092
129	86.556	8	0	5	86.548	0.5	1.1236	1.1237			8	8	1	115.850			0.9091
		9	0	4	86.570			1.1235			7	8	3	115.888			0.9089
130	87.056	5	7	2	87.018	1.0	1.1185	1.1189			0	10	2	115.894			0.9088
		8	5	2	87.040			1.1186	162	116.463	1	10	2	116.434	0.9	0.9060	0.9062
131	87.767	5	6	4	87.749	0.3	1.1112	1.1114			13	0	1	116.457			0.9061
		2	7	4	87.797			1.1109			8	3	7	116.475			0.9060
132	88.413	7	6	2	88.425	1.8	1.1048	1.1047	163	119.104	7	7	5	119.054	0.6	0.8935	0.8938
133	89.686	8	2	5	89.696	0.3	1.0924	1.0923			2	8	6	119.092			0.8936
		9	2	4	89.718			1.0921			5	6	7	119.117			0.8935
134	90.102	6	3	6	90.102	0.3	1.0884	1.0884			12	1	4	119.132			0.8934
		7	1	6	90.110			1.0883									
135	91.601	5	7	3	91.584	0.4	1.0745	1.0746									
		4	6	5	91.605			1.0744									
		8	5	3	91.607			1.0744									
		1	0	8	91.624			1.0742									
		9	5	0	91.629			1.0742									
136	91.891	7	4	5	91.866	0.3	1.0718	1.0721									
		10	3	2	91.904			1.0717									
		0	1	8	91.926			1.0715									
137	92.253	11	0	1	92.263	0.5	1.0686	1.0685									
		4	3	7	92.279			1.0683									
138	92.746	5	2	7	92.708	0.5	1.0642	1.0645									
		9	1	3	92.768			1.0640									
139	94.806	1	2	8	94.776	0.4	1.0464	1.0467									
		9	0	5	94.795			1.0465									

Symmetry: orthorhombic P
Wavelength: 1.540598 Å
2 Θ Window: 0.050°; 2 Θ zeropoint: 0.0000° (fixed)
Cell parameters:
initial a: 11.8460; b: 9.2982; c: 8.6275
refined a: 11.8443(10); b: 9.2971(6); c: 8.6296(10);
Volume: 950.27(11)
Number of single indexed lines: 78; unindexed: 5
Average $\Delta 2\Theta = 0.012$; Max. $\Delta 2\Theta = 0.048$ (peak 121)
Figure of Merit F(30) = 47.6 (0.012; 54)
Durbin-Watson serial correlation = 1.511 (not significant)
 $\text{Sqrt}[\Sigma(w \cdot \Delta q^2) / (N_{\text{beo}} - N_{\text{var}})] = 0.00013652$

Anhang G Röntgen-Einkristallstrukturdaten

1,2-Ethandiammonium-tetrathiomolybdat, (EDA-H₂)MoS₄

Tab. 43: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für (EDA-H₂)MoS₄. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2281(1)	5478(1)	6039(1)	16(1)
S(1)	51(3)	4366(2)	5929(2)	27(1)
S(2)	2481(3)	6529(2)	7685(2)	26(1)
S(3)	2465(3)	7096(2)	4698(2)	27(1)
S(4)	4137(3)	3892(2)	5857(2)	26(1)
N(1)	695(8)	9600(10)	6336(6)	25(2)
N(2)	4338(8)	9431(9)	6643(6)	27(2)
C(1)	1836(11)	10743(10)	6350(9)	34(2)
C(2)	3214(11)	10444(10)	7139(8)	29(2)

Tab. 44: U^{ij}-Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$ für (EDA-H₂)MoS₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	16(1)	17(1)	16(1)	1(1)	0(1)	0(1)
S(1)	23(1)	32(1)	25(1)	3(1)	-1(1)	-6(1)
S(2)	33(1)	27(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	-2(1)
S(3)	34(1)	23(1)	23(1)	5(1)	2(1)	0(1)
S(4)	25(1)	26(1)	26(1)	0(1)	3(1)	7(1)
N(1)	22(4)	31(4)	22(3)	-3(3)	-1(3)	3(4)
N(2)	16(4)	38(5)	27(4)	2(4)	-4(4)	0(4)
C(1)	31(5)	29(5)	42(6)	2(5)	-7(5)	5(5)
C(2)	31(5)	27(5)	30(5)	-7(4)	-5(4)	-3(5)

1,2-Propandiammonium-tetrathiomolybdat, (12PDA-H₂)MoS₄**Tab. 45:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für (12PDA-H₂)MoS₄. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	1374(1)	4066(2)	4734(1)	54(1)
Mo(2)	1234(1)	-316(2)	1839(1)	62(1)
S(1)	843(2)	5286(5)	5039(3)	71(2)
S(2)	1816(2)	5433(5)	4386(3)	71(2)
S(3)	686(2)	2778(5)	3687(3)	61(1)
S(4)	2093(2)	2783(5)	5730(3)	70(2)
S(5)	688(2)	777(5)	2148(3)	70(2)
S(6)	1654(2)	1183(5)	1506(3)	75(2)
S(7)	591(2)	-1651(5)	814(3)	72(2)
S(8)	1984(2)	-1486(5)	2886(3)	76(2)
N(1)	1723(6)	276(16)	4162(9)	73(5)
C(1)	1597(10)	-834(19)	4528(17)	121(10)
C(2)	1034(19)	-1040(30)	4350(30)	280(30)
N(2)	775(6)	-121(14)	4598(8)	67(4)
C(3)	655(10)	-1770(30)	3539(14)	131(11)
N(3)	591(6)	3614(13)	1316(8)	57(4)
C(4)	907(12)	4640(30)	1910(20)	179(17)
C(5)	1646(8)	4649(18)	2399(12)	69(6)
N(4)	1811(7)	5542(18)	1960(9)	93(6)
C(6)	676(8)	5390(20)	2212(12)	101(8)

Tab. 46: U^{ij}-Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$ für (12PDA-H₂)MoS₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	56(1)	56(1)	59(1)	-2(1)	40(1)	1(1)
Mo(2)	59(1)	62(1)	76(2)	5(1)	47(1)	5(1)
S(1)	71(3)	84(4)	68(4)	-4(3)	47(3)	15(3)
S(2)	58(3)	76(4)	77(4)	10(3)	39(3)	0(3)
S(3)	62(3)	58(4)	60(4)	-9(3)	35(3)	1(2)
S(4)	71(3)	69(4)	76(4)	12(3)	48(3)	12(3)
S(5)	64(3)	77(4)	81(4)	13(3)	50(3)	11(3)
S(6)	68(3)	78(4)	100(5)	4(3)	61(4)	-2(3)
S(7)	83(4)	65(4)	85(5)	1(3)	60(4)	-1(3)
S(8)	69(3)	77(4)	85(5)	19(3)	48(4)	22(3)
N(1)	62(10)	91(13)	84(13)	11(10)	54(10)	7(9)
C(1)	97(16)	43(14)	270(30)	43(17)	130(20)	35(12)
C(2)	360(50)	110(20)	690(90)	-130(40)	490(70)	-60(30)
N(2)	65(9)	73(12)	68(12)	-7(9)	43(10)	6(8)
C(3)	82(16)	130(30)	70(20)	-51(17)	-10(14)	25(16)
N(3)	68(10)	46(10)	70(12)	-20(8)	49(10)	-12(7)
C(4)	140(20)	200(30)	310(40)	-170(30)	200(30)	-90(20)
C(5)	83(14)	49(13)	86(17)	-21(11)	58(14)	-24(10)
N(4)	54(9)	153(17)	78(14)	4(12)	44(10)	5(10)
C(6)	63(13)	160(20)	83(18)	-26(16)	46(14)	0(14)

1,3-Propandiammonium-tetrathiomolybdat, (13PDA-H₂)MoS₄**Tab. 47:** Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für (13PDA-H₂)MoS₄. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Mo(1)	2571(1)	8548(1)	151(1)	31(1)
S(1)	2650(1)	9762(1)	-1462(1)	42(1)
S(2)	3839(1)	6846(1)	451(1)	38(1)
S(3)	3490(2)	9549(1)	2183(1)	43(1)
S(4)	373(1)	8013(2)	-522(2)	51(1)
N(1)	4370(4)	2038(4)	1043(4)	38(1)
N(2)	896(4)	5291(4)	-1976(4)	44(1)
C(1)	3173(6)	2860(5)	850(5)	43(1)
C(2)	2531(5)	3558(5)	-537(5)	43(1)
C(3)	1349(5)	4428(5)	-724(6)	44(1)

Tab. 48: U^{ij}-Werte ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) des Temperaturfaktors $\exp(-2\pi^2[h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}])$ für (13PDA-H₂)MoS₄.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Mo(1)	32(1)	31(1)	32(1)	1(1)	17(1)	-1(1)
S(1)	46(1)	45(1)	36(1)	6(1)	21(1)	-3(1)
S(2)	41(1)	36(1)	37(1)	-2(1)	19(1)	3(1)
S(3)	60(1)	37(1)	37(1)	-3(1)	29(1)	-1(1)
S(4)	35(1)	51(1)	67(1)	12(1)	26(1)	-1(1)
N(1)	42(2)	38(3)	34(2)	3(2)	18(2)	0(2)
N(2)	38(2)	38(3)	50(3)	-5(2)	17(2)	-4(2)
C(1)	45(3)	51(4)	39(3)	2(2)	25(2)	0(2)
C(2)	44(3)	39(4)	45(3)	-1(2)	20(2)	4(2)
C(3)	43(3)	46(4)	48(3)	3(2)	26(2)	-1(2)

Literaturverzeichnis

- [1] K.L. Chopra, S.R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York, 1983.
- [2] A. Aruchamy, *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992.
- [3] D.M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [4] P.N. Kumta, S.H. Risbud, *J. Mater. Sci.* **29** (1994), 1135-1158.
- [5] A.R. Landsdown, *Molybdenum Disulphide Lubrication*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [6] R.L. Seiver, R.R. Chianelli, *Supported carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use*, US Pat 4431747, 1984.
- [7] T. Suntola, *Mat. Res. Soc. Bull.* **10** (1993), 45-47.
- [8] C.V. Suryanarayana, A.S. Lakshmanan, V. Subramanian, R. Krishnakumar, *Bull. Electrochem.* **2** (1986), 57-58.
- [9] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston, 1990.
- [10] C.Y. Kuo, *Solid State Technol.* **2** (1974), 49-54.
- [11] G.R. Paz-Pujalt, W. Nie, C. Lurin, *Materials Research Society Symposium Proceedings* (San Francisco), Bd. 271, 1992, S. 193-197.
- [12] T.A. Guiton, C.L. Czekaj, C.G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids* **121** (1990), 7-15.
- [13] A.B. Seddon, S.N.B. Hodgson, M.G. Scott, *J. Mater. Sci.* **26** (1991), 2599-2602.
- [14] T. Gacoin, L. Malier, J.-P. Boilot, *J. Mater. Chem.* **7** (1997), 859-860.
- [15] V. Stanic, T.H. Etsell, A.C. Pierre, R.J. Mikula, *J. Mater. Chem.* **7** (1997), 105-107.
- [16] M.A. Sriram, P.N. Kumta, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 2441-2451.
- [17] H. Bergmann, B. Czeska, I. Haas, B. Mohsin, K.-H. Wandner, *Mo - Molybdenum, Compounds with S*, Bd. B7, 8. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [18] G.H. Moh, *Topics Curr. Chem.* **76** (1978), 107-151.
- [19] D.M. Schleich, M.J. Martin, *J. Solid State Chem.* **64** (1986), 359-364.
- [20] M.J. Martin, G.-H. Qiang, D.M. Schleich, *Inorg. Chem.* **27** (1988), 2804-2808.
- [21] F. Wypych, R. Schoellhorn, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1992), 1386-1388.
- [22] F. Wypych, T. Weber, R. Prins, *Chem. Mater.* **10** (1998), 723-727.
- [23] H. Wise, *Polyhedron* **5** (1986), 145-150.
- [24] V. Buck, *Wear* **114** (1987), 263-274.
- [25] R.A. Neville, B.L. Evans, *Phys. Stat. Sol. B* **73** (1976), 597-606.
- [26] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* **18** (1969), 193-335.
- [27] R. Coehoorn, C. Haas, R.A. de Groot, *Phys. Rev. B* **35** (1987), 6203-6206.
- [28] J.P. Wilcoxon, P.P. Newcomer, G.A. Samara, *J. Appl. Phys.* **81** (1997), 7934-7944.
- [29] R. Coehoorn, C. Haas, J. Dijkstra, C.J.F. Flipse, R.A. de Groot, A. Wold, *Phys. Rev. B* **35** (1987), 6195-6202.
- [30] R.F. Frindt, A.D. Yoffe, *Proc. Roy. Soc. A* **273** (1963), 69-83.
- [31] H.W. Wang, P. Skeldon, G.E. Thompson, G.C. Wood, *J. Mater. Sci.* **32** (1997), 497-502.
- [32] A.H. Clark, *Nature Phys. Sci.* **234** (1971), 177-178.
- [33] K.S. Liang, J.P. de Neufville, A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, *J. Non-Cryst. Solids* **35&36** (1980), 1249-1254.
- [34] K.S. Liang, S.P. Cramer, D.C. Johnston, C.H. Chang, A.J. Jacobson, J.P. de Neufville, R.R. Chianelli, *J. Non-Cryst. Solids* **42** (1980), 345-356.
- [35] T. Weber, J.C. Muijsers, J.W. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem.* **99** (1995), 9194-9200.

- [36] R.N. Bhattacharya, C.Y. Lee, F.H. Pollak, D.M. Schleich, *J. Non-Cryst. Solids* **91** (1987), 235-242.
- [37] P. Ratnasamy, L. Rodrique, A.J. Leonard, *J. Phys. Chem.* **77** (1973), 2242-2245.
- [38] E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **432** (1977), 127-135.
- [39] S.P. Cramer, K.S. Liang, A.J. Jacobson, C.H. Chang, R.R. Chianelli, *Inorg. Chem.* **23** (1984), 1215-1221.
- [40] C. Sourisseau, O. Gorochoy, D.M. Schleich, *Mater. Sci. Eng. B* **3** (1989), 113-117.
- [41] S.J. Hibble, R.I. Walton, D.M. Pickup, A.C. Hannon, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234** (1998), 434-439.
- [42] F.Z. Chien, S.C. Moss, K.S. Liang, R.R. Chianelli, *Phys. Rev. B* **29** (1984), 4606-4615.
- [43] A. Müller, E. Diemann, E. Krickemeyer, H.-J. Walberg, H. Bögge, A. Armatage, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **30** (1993), 565-572.
- [44] E.I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* **22** (1977), 1-223.
- [45] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **31** (1987), 89-122.
- [46] T. Shibahara, *Coord. Chem. Rev.* **123** (1992), 73-147.
- [47] J.J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **7** (1826), 270.
- [48] G. Krüss, *Liebigs Ann. Chem.* **225** (1884), 1-57.
- [49] E. Diemann, A. Müller, *Coord. Chem. Rev.* **10** (1973), 79-122.
- [50] G. Spengler, J. Gänsheimer, *Angew. Chem.* **69** (1957), 523-529.
- [51] M.R. Udupa, M.N. Holla, *J. Indian Chem. Soc.* **53** (1976), 43-45.
- [52] M.J.F. Leroy, G. Kaufmann, R. Charlinett, R. Rommer, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **263** (1966), 601-604.
- [53] V.N. Serezhkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **22** (1977), 1554-1558.
- [54] Y.P. Ryu, G.M. Singerman, J.R. Anglin, *Preparation of quaternary ammonium thiomolybdates*, US Pat 4343747, 1982.
- [55] J.W. McDonald, G.D. Friesen, L.D. Rosenheim, W.E. Newton, *Inorg. Chim. Acta* **72** (1983), 205-210.
- [56] G. Spacu, P. Spacu, C. Gheorghiu, *Acad. Rep. Populare Romine Studii Cercetari Chim.* **5** (1957), 169-188.
- [57] M.R. Udupa, *J. Indian Chem. Soc.* **53** (1976), 340-342.
- [58] M.R. Udupa, G. Aravamudan, *Curr. Sci. [India]* **42** (1973), 676-677.
- [59] L. Debucquet, L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. France* **51** (1932), 1565-1571.
- [60] M.R. Udupa, *Curr. Sci. [India]* **44** (1975), 304-306.
- [61] L. Debucquet, L. Velluz, *Bull. Soc. Chim. France* **51** (1932), 1571-1572.
- [62] A. Müller, E. Diemann, *Z. Naturforsch.* **23 b** (1968), 1607-1608.
- [63] T.C. Ho, R.R. Chianelli, A.J. Jacobson, A.R. Young, *Supported transition metal sulfide promoted molybdenum or tungsten sulfide catalysts and their uses for hydroprocessing*, US Pat 4698145, 1987.
- [64] A. Müller, E. Ahlborn, H.-H. Heinsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **386** (1971), 102-106.
- [65] K.P. Callahan, P.A. Piliero, *Inorg. Chem.* **19** (1980), 2619-2626.
- [66] T.C. Ho, W.-H. Pan, *Supported, self-promoted molybdenum or tungsten sulfide catalysts formed from bis(tetrathiomallate) precursors, and their preparation*, US Pat 4514517, 1985.
- [67] E.I. Stiefel, W.-H. Pan, R.R. Chianelli, *Self-promoted molybdenum and tungsten sulfide hydrotreating catalysts from bis(tetrathiomallate) precursors*, US Pat 4510260, 1985.
- [68] A. Müller, W. Rittner, G. Nagarajan, *Z. Phys. Chem.* **54** (1967), 229-236.
- [69] J. Lapasset, N. Chezeau, P. Belougne, *Acta Cryst. B* **32** (1976), 3087-3088.
- [70] A. Müller, E. Krickemeyer, *Inorg. Synth.* **27** (1990), 47-51.

- [71] M. Draganjac, T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **97** (1985), 745-759.
- [72] A. Müller, R.G. Bhattacharyya, B. Pfefferkorn, *Chem. Ber.* **112** (1979), 778-780.
- [73] A. Müller, S. Pohl, M. Dartmann, J.P. Cohen, J.M. Bennett, R.M. Kirchner, *Z. Naturforsch.* **34b** (1979), 434-436.
- [74] A. Müller, V. Wittneben, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Lemke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **605** (1991), 175-188.
- [75] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **93** (1981), 957-977.
- [76] W.Y. Rode, B.A. Lebedev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **6** (1961), 608-613.
- [77] J.C. Wildervanck, F. Jellinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **328** (1964), 309-318.
- [78] T.P. Prasad, E. Diemann, A. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35** (1973), 1895-1904.
- [79] J.L. Brito, M. Ilija, P. Hernandez, *Thermochim. Acta* **256** (1995), 325-338.
- [80] A. Leist, S. Stauf, S. Löken, E.W. Finckh, S. Lüdtke, K.K. Unger, W. Assenmacher, W. Mader, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **8** (1998), 241-244.
- [81] H.W. Wang, P. Skeldon, G.E. Thompson, *Surf. Coat. Technol.* **91** (1997), 200-207.
- [82] H.W. Wang, P. Skeldon, G.E. Thompson, *J. Mater. Sci.* **33** (1998), 3079-3083.
- [83] R.I. Walton, A.J. Dent, S.J. Hibble, *Chem. Mater.* **10** (1998), 3737-3745.
- [84] W. Biltz, A. Köcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **248** (1941), 172-174.
- [85] I.K. Taimni, S.N. Tandon, *Analyt. Chem. Acta* **22** (1960), 34-37.
- [86] R.R. Chianelli, T.A. Pecoraro, *Carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts*, US Pat 4826797, 1989. (s.a. US Pat 4431747, 4540482, 4544481, 4508847, 4528089, 4826797, 4457836).
- [87] A. Lorriaux-Rubbens, F. Wallart, J.P. Wignacourt, M. Drache, in *Eleventh International Conference on Raman Spectroscopy* (Eds: R.J.H. Clark, D.A. Long), John Wiley & Sons, London, 1988, S. 995-996.
- [88] E. Diemann, A. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **479** (1981), 191-198.
- [89] A. Müller, E. Diemann, *Chimia* **39** (1985), 312-313.
- [90] P. Sutor, *Mat. Res. Soc. Bull.* (1991), 24-30.
- [91] P.H. Mitchell, *Wear* **100** (1984), 281-300.
- [92] C. Grossiord, K. Varlot, J.-M. Martin, T. Le Mogne, C. Esnouf, K. Inoues, *Tribol. Intern.* **31** (1998), 737-743.
- [93] S.R. Cohen, L. Rapoport, E.A. Ponomarev, H. Cohen, T. Tsirlina, R. Tenne, C. Lévy-Clement, *Thin Solid Films* **324** (1998), 190-197.
- [94] A. Aubert, J.P. Nabot, J. Ernoult, P. Renaux, *Surf. Coat. Technol.* **41** (1990), 127-134.
- [95] H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker, *Winnacker /Küchler - Chemische Technologie; Organische Technologie I*, Bd. 5, 4. Aufl., Carl Hanser Verlag, München, 1981.
- [96] A.W. Naumann, A.S. Behan, *Production of improved molybdenum disulfide catalysts*, US Pat 4243553, 1981.
- [97] T.R. Halbert, E.I. Stiefel, R.R. Chianelli, T.C. Ho, *Promoted molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use*, US Pat 4839326, 1989.
- [98] A. Müller, E. Diemann, A. Branding, F.W. Baumann, M. Breysse, M. Vrinat, *Appl. Catal.* **62** (1990), L13-L17.
- [99] J.A. Woolam, R.B. Somoano, *Mater. Sci. Eng.* **31** (1977), 289-295.
- [100] M.S. Whittingham, *Ann. Chim.* **7** (1982), 204-214.
- [101] A.D. Yoffe, *Ann. Chim.* **7** (1982), 215-238.
- [102] B. Dines, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975), 287-292.
- [103] P. Joensen, R.F. Frindt, S.R. Morrison, *Mater. Res. Bull.* **21** (1986), 457-461.

- [104] J.R. Dahn, D. Wainwright, *Electrochemical cells, electrodes and methods of manufacture*, US Pat 4902589, 1990.
- [105] M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [106] R.R. Haering, J.A.R. Stiles, K. Brandt, *Lithium molybdenum disulphide battery cathode*, US Pat 4224390, 1980.
- [107] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **10** (1998), 725-763.
- [108] M.A. Py, R.R. Haering, *Can. J. Phys.* **61** (1982), 76-84.
- [109] P.J. Mulhern, *Can. J. Phys.* **67** (1989), 1049-1052.
- [110] K. Chrissafis, M. Zamani, K. Kambas, J. Stoemenos, N.A. Economou, *Mater. Sci. Eng. B* **3** (1989), 145-151.
- [111] A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979), 2277-2278.
- [112] J.J. Auborn, Y.L. Barberio, K.J. Hanson, D.M. Schleich, M.J. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987), 580-586.
- [113] A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, S.M. Rich, M.S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* **14** (1979), 1437-1448.
- [114] D.M. Schleich, H.S. Chang, Y.L. Barberio, K.J. Hanson, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989), 3274-3278.
- [115] E. Bucher, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* (Ed.: A. Aruchamy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, S. 1-81.
- [116] H. Tributsch, *Struct. & Bond.* **49** (1982), 127-175.
- [117] H. Tributsch, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* (Ed.: A. Aruchamy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, S. 83-119.
- [118] H. Tributsch, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **81** (1977), 361-369.
- [119] H. Tributsch, J.C. Bennett, *J. Electroanal. Chem.* **81** (1977), 97-111.
- [120] H. Tributsch, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **70** (1981), 189-205.
- [121] C. Lévy-Clément, R. Tenne, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* (Ed.: A. Aruchamy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, S. 155-194.
- [122] W. Jaegermann, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* (Ed.: A. Aruchamy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, S. 195-295.
- [123] F. Decker, B. Scrosati, G. Razzini, in *Photoelectrochemistry and Photovoltaics of Layered Semiconductors* (Ed.: A. Aruchamy), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992, S. 121-154.
- [124] A. Jäger-Waldau, M.C. Lux-Steiner, E. Bucher, *Solid State Phenom.* **37-38** (1994), 479-484.
- [125] R. Audas, J.C. Irwin, *J. Appl. Phys.* **52** (1981), 6954-6960.
- [126] G. Kline, K.K. Kan, D. Canfield, B.A. Parkinson, *Sol. Energy Mater.* **4** (1981), 301-308.
- [127] G. Kline, K.K. Kan, R. Zigler, B.A. Parkinson, *Sol. Energy Mater.* **6** (1982), 337.
- [128] G. Prasad, O.N. Srivastava, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **21** (1988), 1028-1030.
- [129] C.R. Cabrera, H.D. Abruna, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988), 1436-1442.
- [130] H. Hadouda, J.C. Bernède, E. Gourmelon, J. Pouzet, *J. Mater. Sci.* **32** (1997), 4019-4024.
- [131] M.R. Hilton, P.D. Fleischauer, *J. Mater. Res.* **5** (1990), 406-420.
- [132] J.A. Obeng, G.L. Schrader, *Surf. Coat. Technol.* **68** (1994), 422-426.
- [133] F. Levy, J. Moser, *Surf. Coat. Technol.* **68** (1994), 433-438.
- [134] H. Dimigen, H. Hübsch, P. Willich, K. Reichelt, *Thin Solid Films* **129** (1985), 79-97.
- [135] L.E. Seitzman, R.N. Bolster, I.L. Singer, *Thin Solid Films* **260** (1995), 143-147.
- [136] D.N. Dunn, L.E. Seitzman, I.L. Singer, *J. Mater. Res.* **12** (1997), 1191-1194.

- [137] J.L. Grosseau-Poussard, P. Moine, J.P. Villain, *Thin Solid Films* **224** (1993), 52-57.
- [138] J.L. Grosseau-Poussard, H. Gareme, P. Moine, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996), 19-25.
- [139] M.R. Hilton, G. Jayaram, L.D. Marks, *J. Mater. Res.* **13** (1998), 1022-1032.
- [140] H. Shin, H.J. Doerr, C. Deshpandey, B. Dunn, R.F. Bunshah, *Surf. Coat. Technol.* **39/40** (1989), 683-690.
- [141] M.S. Donley, N.T. McDevitt, T.W. Haas, P.T. Murray, J.T. Grant, *Thin Solid Films* **168** (1989), 335-344.
- [142] S.D. Walck, M.S. Donley, J.S. Zabinski, V.J. Dyhouse, *J. Mater. Res.* **8** (1993), 2933-2941.
- [143] H. Lee, M. Kanai, T. Kawai, *Thin Solid Films* **277** (1996), 98-100.
- [144] D.M. Schleich, R. Gieger, R. McManus, J.N. Carter, *SPIE Monitoring and Control of Plasma-Enhanced Processing of Semiconductors*, Bd. 1037, 1988, S. 125-129.
- [145] N. Imanishi, K. Kanamura, Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992), 2082-2087.
- [146] W.Y. Lee, T.M. Besmann, M.W. Stott, *J. Mater. Res.* **9** (1994), 1474-1483.
- [147] W.Y. Lee, K.L. More, *J. Mater. Res.* **10** (1995), 49-53.
- [148] I. Endler, A. Leonhardt, U. König, H. van den Berg, W. Pitschke, V. Sottke, *Surf. Coat. Technol.* **120-121** (1999), 482-488.
- [149] W.K. Hofmann, *J. Mater. Sci.* **23** (1988), 3981-3986.
- [150] J. Cheon, J.E. Gozum, G.S. Girolami, *Chem. Mater.* **9** (1997), 1847-1853.
- [151] P. Pramanik, S. Bhattacharya, *J. Mater. Sci. Lett.* **8** (1989), 781-782.
- [152] K.C. Mandal, A. Mondal, *J. Solid State Chem.* **85** (1990), 176-179.
- [153] K.C. Mandal, O. Savadogo, *Jpn. J. Appl. Phys. I* **30** (1991), 3484-3487.
- [154] P. Pramanik, S. Bhattacharya, *Mater. Res. Bull.* **25** (1990), 15-23.
- [155] G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, M. Kunst, J. Luck, H. Tributsch, *Mater. Res. Bull.* **23** (1988), 1261-1271.
- [156] G. Laperriere, B. Marsan, D. Belanger, *Synth. Met.* **29** (1989), F201-F206.
- [157] D. Belanger, G. Laperriere, B. Marsan, *J. Electroanal. Chem.* **347** (1993), 165-183.
- [158] H.J. Byker, A.E. Austin, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981), 381C.
- [159] E.A. Ponomarev, M. Neumann-Spallart, G. Hodes, C. Lévy-Clément, *Thin Solid Films* **280** (1996), 86-89.
- [160] E.A. Ponomarev, R. Tenne, A. Katty, C. Lévy-Clément, *Sol. Energy Mater.* **52** (1998), 125-133.
- [161] R.S. Patil, *Thin Solid Films* **340** (1999), 11-12.
- [162] E.A. Ponomarev, A. Albu-Yaron, R. Tenne, C. Lévy-Clément, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997), L277-L279.
- [163] L.F. Schneemeyer, U. Cohen, *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983), 1536-1539.
- [164] G. Spengler, H. Hohn, *Method for forming metal sulfide coatings*, US Pat 2905574, 1956.
- [165] S.C. Ray, *J. Mater. Sci. Lett.* **19** (2000), 803-804.
- [166] W.M.R. Divigalpitiya, S.R. Morrison, R.F. Frindt, *Thin Solid Films* **186** (1990), 177-192.
- [167] D. Yang, S. Jiménez Sandoval, W.M.R. Divigalpitiya, J.C. Irwin, R.F. Frindt, *Phys. Rev. B* **43** (1991), 12053-12056.
- [168] B.K. Miremedi, T. Cowan, S.R. Morrison, *J. Appl. Phys.* **69** (1991), 6373-6379.
- [169] D. Yang, R.F. Frindt, *Mol. Cryst. & Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **244** (1994), 355-360.
- [170] D. Yang, R.F. Frindt, *J. Mater. Res.* **11** (1996), 1733-1738.
- [171] S. Foglia, A.A.G. Tomlinson, S. Mulley, A. Sironi, *J. Mater. Chem.* **5** (1995), 1191-1196.
- [172] W.M.R. Divigalpitiya, R.F. Frindt, S.R. Morrison, *Appl. Surf. Sci.* **48-9** (1991), 572-575.
- [173] Y. Santiago, C.R. Cabrera, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994), 629-635.

- [174] A. Jäger-Waldau, M.C. Lux-Steiner, E. Bucher, L. Scandella, A. Schumacher, R. Prins, *Appl. Surf. Sci.* **65-66** (1993), 465-472.
- [175] H. Hadouda, J. Pouzet, Z.K. Alaoui, A. Mallouky, A. Khelil, J.C. Bernède, *Ann. Chim. Sci. Mat.* **19** (1994), 473-476.
- [176] H. Hadouda, J. Pouzet, J.C. Bernède, A. Barreau, *Mater. Chem. Phys.* **42** (1995), 291-297.
- [177] J. Pouzet, H. Hadouda, J.C. Bernède, R. Le Ny, *J. Phys. Chem. Solids* **57** (1996), 1363-1369.
- [178] H. Hadouda, J.C. Bernède, J. Pouzet, R. Le Ny, *Mater. Sci. Eng. B* **45** (1997), 9-16.
- [179] E. Gourmelon, J.C. Bernède, J. Pouzet, G. Sorensen, *Phys. Stat. Sol. B* **161/162** (1997), R5-6.
- [180] E. Gourmelon, O. Lignier, H. Hadouda, G. Couturier, J.C. Bernède, J. Tedd, J. Pouzet, J. Salardenne, *Sol. Energy Mater.* **46** (1997), 115-121.
- [181] L. Margulis, G. Salitra, R. Tenne, M. Tallanker, *Nature* **365 (6442)** (1993), 113-114.
- [182] M. Hershinkel, L.A. Gheber, V. Volterra, J.L. Hutchison, L. Margulis, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 1914-1917.
- [183] A. Matthäus, A. Ennaoui, S. Fiechter, S. Tiefenbacher, T. Kiesewetter, K. Diesner, I. Sieber, W. Jaegermann, T. Tsirlina, R. Tenne, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997), 1013-1019.
- [184] A. Koma, *Thin Solid Films* **216** (1992), 72-76.
- [185] A. Koma, K. Yoshimura, *Surf. Sci.* **174** (1986), 556-560.
- [186] S. Tiefenbacher, H. Sehnert, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, *Surf. Sci.* **318** (1994), L1161-L1164.
- [187] G. Salitra, G. Hodes, E. Klein, R. Tenne, *Thin Solid Films* **245** (1994), 180-185.
- [188] R. Tenne, E. Galun, A. Ennaoui, S. Fiechter, K. Ellmer, M. Kunst, C. Koelzow, C. Pettenkofer, S. Tiefenbacher, R. Scheer, H. Jungblut, W. Jaegermann, *Thin Solid Films* **272** (1996), 38-42.
- [189] A. Ennaoui, S. Fiechter, K. Ellmer, R. Scheer, K. Diesner, *Thin Solid Films* **261** (1995), 124-131.
- [190] E. Galun, H. Cohen, L. Margulis, A. Vilan, T. Tsirlina, G. Hodes, R. Tenne, M. Hershinkel, W. Jaegermann, K. Ellmer, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995), 3474-3476.
- [191] T. Tsirlina, S. Cohen, H. Cohen, L. Sapir, M. Peisach, R. Tenne, A. Matthaues, S. Tiefenbacher, W. Jaegermann, E.A. Ponomarev, C. Lévy-Clement, *Sol. Energy Mater.* **44** (1996), 457-470.
- [192] N. Guettari, J. Ouerfelli, J.C. Bernède, A. Khelil, J. Pouzet, A. Conan, *Mater. Chem. Phys.* **52** (1998), 83-88.
- [193] C. Ballif, M. Regula, P.E. Schmid, M. Remskar, R. Sanjines, F. Levy, *Appl. Phys. A* **62** (1996), 543-546.
- [194] O. Lignier, G. Couturier, J. Tedd, D. Gonbeau, J. Salardenne, *Thin Solid Films* **299** (1997), 45-52.
- [195] M. Regula, C. Ballif, M. Remskar, F. Lévy, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15** (1997), 2323-2329.
- [196] D. Tonti, F. Varsano, F. Decker, C. Ballif, M. Regula, M. Remskar, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), 2485-2490.
- [197] M. Regula, C. Ballif, F. Lévy, *J. Cryst. Growth* **193** (1998), 109-113.
- [198] E. Gourmelon, J. Pouzet, J.C. Bernède, H. Hadouda, A. Khelil, R. Le Ny, *Mater. Chem. Phys.* **58** (1999), 280-284.
- [199] J.C. Bernède, J. Pouzet, E. Gourmelon, H. Hadouda, *Synth. Met.* **99** (1999), 45-52.
- [200] J. Ouerfelli, Z. Jlaiel, N. Guettari, E. Gourmelon, J. Pouzet, J.C. Bernède, A. Khelil, M. Zoater, A. Conan, *Eur. Phys. J. AP* **3** (1998), 135-139.
- [201] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1989.
- [202] W. Ousi-Benommar, S.S. Xue, R.A. Lessard, A. Singh, Z.L. Wu, P.K. Kuo, *J. Mater. Res.* **9** (1994), 970-979.

- [203] S. Dhingra, M.G. Kanatzidis, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Bd. 180, 1990, S. 825-830.
- [204] G.C. Chern, I. Lauks, *J. Appl. Phys.* **53** (1982), 6979-6982.
- [205] G.C. Chern, I. Lauks, A.R. McGhie, *J. Appl. Phys.* **54** (1983), 4596-4601.
- [206] G.C. Chern, I. Lauks, *J. Appl. Phys.* **54** (1983), 2701-2705.
- [207] F.C. Eze, *Physica B* **160** (1990), 365-368.
- [208] F.C. Eze, C.E. Okeke, *Physica B* **190** (1993), 136-144.
- [209] T.A. Guiton, C.G. Pantano, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Bd. 121, 1988, S. 509-514.
- [210] E. Hajto, P.J.S. Ewen, R.E. Belford, A.E. Owen, *Thin Solid Films* **200** (1991), 229-237.
- [211] K. Kase, G.C. Chern, I. Lauks, *Thin Solid Films* **116** (1984), L53-L54.
- [212] J.J. Santiago, M. Sano, M. Hamman, N. Chen, *Thin Solid Films* **147** (1987), 275-284.
- [213] B. Singh, G.C. Chern, I. Lauks, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984), 74-76.
- [214] M.B. Power, A.N. MacInnes, A.F. Hepp, A.R. Barron, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Bd. 282, 1993, S. 659-664.
- [215] G. Kräuter, P. Favreau, W.S. Rees Jr., *Chem. Mater.* **6** (1994), 543-549.
- [216] G. Kräuter, W.S. Rees Jr., *J. Mater. Chem.* **5** (1995), 1265-1267.
- [217] M. Bochmann, *Chem. Vap. Deposition* **2** (1996), 85-96.
- [218] J. Cheon, D.S. Talaga, J.I. Zink, *Chem. Mater.* **9** (1997), 1208-1212.
- [219] R.D. Pike, H. Cui, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, T.N. Blanton, A.A. Wernberg, H.J. Gysling, *Thin Solid Films* **224** (1993), 221-226.
- [220] N.I. Fainer, M.L. Kosinova, Y.M. Rumyantsev, E.G. Salman, F.A. Kuznetsov, *Thin Solid Films* **280** (1996), 16-19.
- [221] M. Chunggaze, M. Azid Malik, P. O'Brien, *Adv. Mater. Opt. Electr.* **7** (1997), 311-316.
- [222] M.G. Kanatzidis, *Comments Inorg. Chem.* **10** (1990), 161-195.
- [223] A.R. Barron, W.S. Rees Jr., *Adv. Mater. Opt. Electr.* **2** (1993), 271-288.
- [224] S.F. Kistler, P.M. Schweizer, *Liquid Film Coating*, Chapman & Hall, London, 1997.
- [225] R.A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Springer-Verlag, Berlin, 1987.
- [226] P. Haaland, J. McKibben, M. Parodi, *Solid State Technol.* (1995), 83-87.
- [227] R.G. Larson, T.J. Rehg, in *Liquid Film Coating* (Eds: S.F. Kistler, P.M. Schweizer), Chapman & Hall, London, 1997, S. 709-734.
- [228] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. Imag. Technol.* **13** (1987), 122-130.
- [229] L.E. Scriven, *MRS Symposium*, Bd. 121, 1988, S. 717-729.
- [230] A.G. Emslie, F.T. Bonner, L.G. Peck, *J. Appl. Phys.* **29** (1958), 858-862.
- [231] D.P. Birnie III, <http://www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/coatings/index.htm> (01.05.1998), University of Arizona, Tuscon, 1998.
- [232] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys.* **49** (1978), 3993-3997.
- [233] J.H. Lammers, M.N.M. Beerens, S.B.G.M. O'Brien, *1st European Coatings Symposium ECS - The mechanistics of thin film coatings* (Strasbourg), 1996, S. 397-401.
- [234] D.P. Birnie III, M. Manley, *Phys. Fluids* **9** (1997), 870-875.
- [235] L.E. Scriven, C.V. Sternling, *Nature* **187** (1960), 186-188.
- [236] G.H. Singhal, R.I. Botto, L.D. Brown, K.S. Colle, *J. Solid State Chem.* **109** (1994), 166-171.
- [237] C. Reichardt, *Solvents and solvent effects in organic chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1988.
- [238] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, 1998.
- [239] W.-H. Pan, M.E. Leonowicz, E.I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **22** (1983), 672-678.

- [240] T.E. Wolff, J.M. Berg, K.O. Hodgson, R.B. Frankel, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979), 4140-4150.
- [241] A.I. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *Inorg. Synth.* **27** (1990), 39-47.
- [242] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [243] A. Müller, N. Weinstock, H. Schulze, *Spectrochim. Acta* **28A** (1972), 1075-1082.
- [244] R.L. Seiver, R.R. Chianelli, *Supported carbon-containing molybdenum and tungsten sulfide catalysts, their preparation and use*, US Pat 4430443, 1984.
- [245] M.G. Kanatzidis, D. Coucouvanis, *Acta Cryst. C* **39** (1983), 835-838.
- [246] P.C.H. Mitchell, *Molybdenum Compounds - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, Vers. 6, Wiley-VCH, 1999.
- [247] M. Kanatzidis, S.-P. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **130** (1994), 509-621.
- [248] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1975.
- [249] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [250] C.H. Chang, S.S. Chan, *J. Catal.* **72** (1981), 139-148.
- [251] S.K. Srivastava, B.N. Avasthi, S. Basu, *J. Mater. Sci. Lett.* **3** (1984), 313-314.
- [252] T.J. Wieting, J.L. Verble, *Phys. Rev. B* **3** (1971), 4286-4292.
- [253] K.S. Liang, R.R. Chianelli, F.Z. Chien, S.C. Moss, *J. Non-Cryst. Solids* **79** (1986), 251-273.
- [254] P. Ausloos, C. Clifton, S.G. Lias, A. Shamim, S.E. Stein, *NIST/EPA/NIH Mass Spectral Database*, Vers. 4.0, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, 1992.
- [255] P. Wally, M. Ueki, *J. Solid State Chem.* **138** (1998), 250-259.
- [256] D.N. Palmer, *Synthesis of carbon-containing intercalatable layered transition metal chalcogenides*, US Pat 4576697, 1986.
- [257] T.Y. Velikanova, V.Z. Kulii, B.V. Khaenko, *Sov. Powder Metall.* **27** (1988), 891.
- [258] L.E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, 1971.
- [259] H. Tulhoff, H.C. Starck, *Carbides - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, Vers. 6, Wiley-VCH, 1999.
- [260] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic & Professional, London, 1996.
- [261] G. Heilen, H.J. Mercker, F. Dieter, R.A. Reck, R. Jäckh, *Aliphatic Amines - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, Vers. 6, WileyVCH, 1999.
- [262] R.D. Spitz, in *Kirk-Othmer - Encyclopedia of chemical technology* (Eds: H.F. Mark, D.F. Othmer, C.G. Overberger, G.T. Seaborg), Bd. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, S. 580-602.
- [263] P. Dryjanski, *J. Mol. Struct.* **112** (1984), 177-187.
- [264] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- [265] A. Müller, E. Diemann, C.K. Jorgensen, *Struct. & Bond.* **14** (1972), 23-47.
- [266] P. Dryjanski, *J. Mol. Struct.* **101** (1983), 245-254.
- [267] Z. Kecki, P. Dryjanski, in *Molecular Spectroscopy of Dense Phases* (Eds: M. Grosman, S.G. Elkness, J. Ringeissen), Elsevier, Amsterdam, 1976, S. 605-611.
- [268] H.G. Hertz, B.M. Braun, K.J. Müller, R. Maurer, *J. Chem. Educ.* **64** (1987), 777-784.
- [269] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [270] K.H. Lieser, *Angew. Chem.* **81** (1969), 206-221.
- [271] J. Pütz, D. Ganz, G. Gasparro, M.A. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13** (1998), 1005-1010.
- [272] Y. Feldman, G.L. Frey, M. Homyonfer, V. Lyakhovitskaya, L. Margulis, H. Cohen, G. Hodes, J.L. Hutchison, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996), 5362-5367.

- [273] J. Heinze, *Angew. Chem.* **96** (1984), 823-916.
- [274] M. Winter, J.O. Besenhard, in *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance* (Eds: M. Wakihara, O. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, S. 127-155.
- [275] B.A. Budkevich, I.A. Ges, E.I. Zhmaka, T.R. Katsubo, V.A. Pilipovich, A.M. Polikanin, I.M. Romanov, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* **23** (1979), 425-427.
- [276] B.A. Budkevich, I.A. Ges, V.A. Pilipovich, I.M. Romanov, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* **27** (1983), 602-605.
- [277] B.A. Budkevich, I.A. Ges, V.A. Pilipovich, I.M. Romanov, L.I. Romanova, *Dokl. Akad. Nauk BSSR* **28** (1984), 988-991.
- [278] C.G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, 1. Aufl., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1995.
- [279] H.J. Grabke, *Steel (Chemical Properties) - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, Vers. 6, Wiley-VCH, 1999.
- [280] R. Marchand, F. Tessier, F.J. DiSalvo, *J. Mater. Chem.* **9** (1999), 297-304.
- [281] P. Ettmayer, W. Lengauer, *Nitrides - Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release*, Vers. 6, Wiley-VCH, 1999.
- [282] F. Reniers, M. Detroye, S. Kacim, P. Kons, M. Maoujoud, E. Silberberg, M. Soussi el Begrani, T. Vandeveld, C. Buess-Herman, in *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides* (Ed.: S.T. Oyama), Blackie Academic & Professional, London, 1996, S. 274-289.
- [283] B. Krebs, *Angew. Chem.* **95** (1983), 113-134.
- [284] M.A. Ansari, J.A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **100** (1990), 223-266.
- [285] J.P. Sibilina, *A guide to materials characterization and chemical analysis*, 1. Aufl., VCH-Publishers, New York, 1988.
- [286] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie: Eine Einführung*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [287] H.J. Gläser, *Dünnschichttechnologie auf Flachglas*, 1. Aufl., Verlag Karl Hofmann, Schorndorf, 1999.
- [288] H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer, Berlin, 1997.
- [289] H.K. Pulker, *Coatings on Glass*, 2. Aufl., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1999.
- [290] K. Nitzsche, *Schichtmeßtechnik*, 1. Aufl., Vogel Verlag, Würzburg, 1997.
- [291] H. Jehn, G. Reiners, N. Siegel, *Charakterisierung dünner Schichten*, 1. Aufl., Beuth-Verlag / DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, 1993.
- [292] U. Welzbacher, *Neue Datenblätter für gefährliche Arbeitsstoffe nach der Gefahrstoffverordnung; Teil 12, Nr. 1304*, Bd. 5, WEKA Fachverlag für technische Führungskräfte, Augsburg, 1993.
- [293] F.-M. Schnepel, *ChiuZ* **14** (1980), 158-167.
- [294] T. Hirschfeld, B. Chase, *Appl. Spectrosc.* **40** (1986), 133-137.
- [295] D.J. Gardiner, P.R. Graves, *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [296] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 3. Aufl., Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1987.
- [297] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 1. Aufl., Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1994.
- [298] E.R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*, 3. Aufl., Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1987.
- [299] A.L. Spek, L.J. Farrugia, PLATON for Windows, Vers. 12-05-99, Utrecht University, University of Glasgow, 1999.
- [300] POV-Team, Pov-Ray, Vers. 3.0, University of Glasgow, 1999.

- [301] W.F. Hemminger, H.K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [302] M. Fuller, H. Ottenroth, *LaborPraxis* (1991), 742-750.
- [303] P.J. Hendra, *Internet J. Vib. Spect.* **1** (1997), 414-425.
- [304] A.N. Shchegolikhin, O.L. Lazareva, *Internet J. Vib. Spect.* **1** (1997), 426-437.
- [305] A.N. Shchegolikhin, O.L. Lazareva, *Internet J. Vib. Spect.* **1** (1997), 495-4116.
- [306] C.W. Macosco, *Rheology: principles, measurements, and applications*, 1. Aufl., VCH Publishers, New York, 1994.
- [307] W. Gottwald, K.H. Heinrich, *UV-VIS-Spektroskopie für Anwender*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [308] D. Herrmann, *Schichtdickenmessung*, R. Oldenbourg Verlag, München, 1993.
- [309] M. Bass, *Handbook of Optics*, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [310] R. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15** (1966), 627-637.
- [311] L. Baumann, O. Leder, *Einführung in die Auflichtmikroskopie*, 1. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1991.
- [312] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- [313] L. Reimer, *Transmission electron microscopy*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [314] D.B. Williams, *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, 1. Aufl., Plenum Press, New York, 1996.
- [315] M.H. Loretto, *Electron beam analysis of materials*, 2. Aufl., Chapman & Hall, London, 1994.
- [316] W. Bock, M. Kopnarski, H. Oechsner, *Vakuum in Forschung und Praxis* (1998), 21-28.
- [317] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1975.
- [318] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [319] B. Speiser, *ChiuZ* **15** (1981), 62-67.
- [320] B. Speiser, *ChiuZ* **15** (1981), 21-26.
- [321] H. Czichos, K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1992.

Publikationen und Präsentationen im Rahmen der Dissertation

Publikationen

- J. Pütz, M. A. Aegerter, in *Proc. of the XVIII International Conference on Glass*, 05.-10.07.1998, San Francisco, USA (auf CD-ROM).
- J. Pütz, M. A. Aegerter, in *Kurzreferate 72. Deutsche Glastechnische Tagung*, Deutsche Glastechnische Gesellschaft - DGG, 25.-27.05.1998, Münster, S. 88-91.
- J. Pütz, M. A. Aegerter, *Thin Solid Films* **351** (1999), 119-125.
- J. Pütz, M. A. Aegerter, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19** (2000), 8231-824.
- J. Pütz, M. A. Aegerter, in H. Dimigen (Ed.): *Surface Engineering*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, S. 266-271 (Proc. of the Euromat '99, Bd. 11).

Vorträge

- *Euromat '99*, 27.-30.09.1999, München.
- Kuratorium des INM, Nov. 1999, Saarbrücken.

Poster-Präsentationen

- *18th International Congress on Glass (ICG); 3rd International Symposium on Sol-Gel Science and Technology*, 05.-10.07.1998, San Francisco, USA.
- *72. Glastechnische Tagung*, 25.-27.05.1998, Münster
Deutsche Glastechnische Gesellschaft - DGG.
- *12th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-12)*, 09.-14.08.1998, Berlin.
- *2nd International Conference on Coatings on Glass (ICCG)*, 06.-10.09.1998,
Saarbrücken.
- *10th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels (International Workshop Sol-Gel '99)*, 19.-24.09.1999, Yokohama, Japan.