

### 9.3.4 Gepreßte Proben

Um größere polykristalline Proben zu erhalten, wurden Versuche beschrieben, in denen  $WSe_2$ -Kristallpulver bei  $950^\circ\text{C}$  bei 316 bar zu Scheiben von 2 cm Durchmesser gepreßt wurden [128]. Ein Zusatz von Selen verbesserte Photospannung und Kurzschlußstrom in photoelektrochemischen Zellen mit diesen Proben, der hohe Dunkelstrom konnte erst durch Behandlung mit Silbernitratlösung, das freie Selenbindungen absättigen soll, verringert werden.

## 9.4 Literaturüberblick: Elektrochemische Messungen an Schichtgitterhalbleitern

Die Untersuchung der Elektrochemie und Photoelektrochemie von Molybdän- und Wolframchalkogeniden vom Schichtgittertyp begann vor rund 25 Jahren. Wichtige Meilensteine waren die genaue Berechnung der Bandstruktur dieser Materialien und die Erkenntnis der daraus folgenden besondere chemische Stabilität gegenüber Korrosion. In der Folge wurden sie als Materialien für experimentelle photoelektrochemische Solarzellen mit Wirkungsgraden  $> 10\%$  bei unbehandelten Oberflächen eingesetzt. Geeignete Elektrolyten dafür wurden erprobt, wobei besonders der Iod/Iodid-Elektrolyt zu nennen ist. Weitere wichtige Entdeckungen waren das Auffinden von makroskopischen Domänen unterschiedlicher Dotierung, und insbesondere die Identifizierung von Kristallstufen und Flächen senkrecht der van der Waals Ebene als reaktive Zonen und Rekombinationszentren für lichtinduziert gebildete Ladungsträger. Danach gingen die Anstrengungen besonders in Richtung der Passivierung dieser Rekombinationszentren, was z.T. durch Ätzen und durch Chemisorption speziell von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) erreicht wurde. Elektrochemische Solarzellen mit einem photoelektrochemisch geätzten n- $WSe_2$ -Absorber erreichten einen Wirkungsgrad von bis zu 17,1 %.

Der folgende Abschnitt gibt einen annähernd chronologischen Überblick über die Entwicklung.

Bei  $MoS_2$  wird das Leitungsband aus den  $4d_{xy}$ - und  $4d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen und das Valenzband aus dem  $4d_{z^2}$ -Orbital gebildet, und letzteres überlappt erst etwa 1 eV tiefer mit dem 3p-Band des Schwefels überlappt. Bei den anderen Schichtgitterchalcogeniden des Molybdäns und Wolframs wurden ähnliche Bandstrukturen erhalten. [95]

Daher ist ein Elektronenübergang unter Belichtung mit sichtbarem Licht mit einer Energie nicht wesentlich größer als die Bandlücke ( $MoS_2$ : 1,75 eV) nur mit einem d-d-Übergang verbunden. Ein im d-Valenzband zurückbleibendes Loch entspricht hier nicht einer gebrochenen Bindung, wie etwa bei CdS mit einem Schwefel 3p-Valenzband. Infolgedessen sind die Schichtgitterhalbleiter wesentlich stabiler gegenüber anodischer Korrosion auch unter Belichtung. Außerdem wird bei  $MoS_2$  im Unterschied zu polaren Metallsulfiden in der elektrochemischen und photoelektrochemi-

schen Oxidation als Produkt Sulfat und nicht Schwefel erhalten. Hohe Quantenausbeuten (bis nahe 100 %) wurden bei n-MoS<sub>2</sub> in der photoelektrochemischen Reaktion mit Wasser (Sauerstoffentwicklung) bei Elektrodenpotentialen von +2 V erhalten. [100]

Erste elektrochemische und photoelektrochemische Messungen an p-MoS<sub>2</sub> im Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Elektrolyten, insbesondere Photostrom/Spannungs- und Strom/Spannungskennlinien, sowie wellenlängenabhängige Photostromspektren sind in [99] dargestellt.

Die hohe Stabilität gegenüber Korrosion, verbunden mit der Photoaktivität und der im sichtbaren Bereich liegenden Bandlücke lassen sie für elektrochemische Solarzellen und zur Oxidation von Wasser unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht anwendbar erscheinen, entsprechende Messungen sind in [129] aufgeführt.

In einer weiteren Arbeit wird der Einfluß der Dotierung (Re/Nb) von MoSe<sub>2</sub> und des Redoxpotenzials des Elektrolyten auf die Effizienz einer möglichen Solarzelle erläutert. Eine Zelle aus einem MoSe<sub>2</sub>-Kristall konnte zum Beweis ihrer guten Stabilität für 10 Monate bei 10 mA/cm<sup>2</sup> betrieben werden. Ein Wirkungsgrad im Bereich von 4 % bei Belichtung mit Sonnenlicht wird für möglich gehalten, was diese Zelle nicht direkt konkurrenzfähig gegenüber Festkörperzellen (z.B. Si) erscheinen läßt. [130]

Anodische Reaktionen wurden mit verschiedenen Redoxsystemen (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup>, Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> etc.) in Elektrolyten (HCl, KOH) durchgeführt bei denen unter anodischem Stromfluß eine Auflösung der n-Halbleiterelektroden zu beobachten ist. Es wurde festgestellt, daß sich die van der Waals Oberfläche sehr reaktionsträge zeigte, und die Korrosionsreaktionen bevorzugt an Flächen senkrecht zu den Schichten, wie sie an Kanten und Stufen auftreten, ablaufen. [102]

Eine photoelektrochemische Zelle mit einem Wirkungsgrad von > 5 % wurde aus einem gespaltenen natürlichen n-MoS<sub>2</sub> Kristall mit glatter Oberfläche in 0,1 M I<sub>2</sub> und 1 M KI hergestellt. Eine Oberflächenmodifizierung wurde nicht durchgeführt. [131]

Untersuchungen von n- und p-WSe<sub>2</sub> in photoelektrochemischen Systemen mit verschiedenen Redoxpaaren in wäßriger Lösung werden in [132] beschrieben. Der Schwerpunkt liegt bei n-WSe<sub>2</sub> mit dem bei monochromatischer Beleuchtung Wirkungsgrade > 14 % bei maximalen Stromdichten von 65 mA/cm<sup>2</sup> und Klemmenspannungen V<sub>oc</sub> von 0,71 V erzielt wurden. Eine wiederaufladbare photoelektrochemische Zelle aus einer Kombination einer p-WSe<sub>2</sub> Photokathode in MV<sup>2+</sup>/MV<sup>+</sup>. (MV: Methylviologen) und einer n-WSe<sub>2</sub>-Photoanode in Iod/Iodid-Elektrolyt wurde ebenfalls vorgestellt. Die chemische Speicherung der Lichtenergie erfolgt über Konzentrationserhöhung des MV<sup>+</sup> und des Iods. [132]

Bei mehreren unter Chlortransport gewachsenen WSe<sub>2</sub>-Einkristallen wurden makroskopische Domänen unterschiedlicher Dotierung, p- und n-, nachgewiesen. Dazu wurden lokale Messungen des Seebeckkoeffizienten, Messungen mit rotierenden Scheibenelektroden mit und ohne Belichtung und lokale Belichtungsexperimente mit einem Laserspot durchgeführt. Ein nachteiliger Einfluß der p- und n-Domänen auf den Wirkungsgrad photoelektrochemischer Solarzellen mit Photoanoden dieses Materials wird beschrieben. [133]

Solarzellen aus n-WSe<sub>2</sub> und n-MoSe<sub>2</sub> mit Wirkungsgraden von 10,2 % bzw. 9,4 %

wurden aus gespaltenen Kristallen mit ausgesucht glatter Oberfläche ohne weitere Oberflächenbehandlung erhalten. Eine Optimierung des Iod/Iodid-Elektrolyten hinsichtlich der Beeinflussung Wirkungsgrades durch die Lichtabsorption des Iods wurde beschrieben. [134]

Der Wirkungsgrad elektrochemischer Solarzellen mit verschiedenen n- $WSe_2$ -Photoanoden mit unterschiedlicher Oberflächenmorphologie wurde untersucht. Effizientere Zellen konnten aus Kristallen mit glatter Oberfläche hergestellt werden. Der schlechtere Wirkungsgrad bei rauheren Kristallen wurde als Rekombinationszentren wirkenden Kristallstufen zugeschrieben. [93]

Stufen an Schichtgitterkristallen, an denen Flächen senkrecht zur van der Waals-Oberfläche offen liegen, wurden als Rekombinationszentren für Elektronenbeschuß-induzierte Ladungsträger identifiziert. Dazu wurde die EBIC-Technik (EBIC: electron beam induced current) eingesetzt, in der ähnlich der Anregung mit Licht Ladungsträgerpaare durch den Elektronenstrahl eines Raster-Elektronenmikroskops (REM) gebildet werden. Der Probenstrom (charge collection current) kann mit der Ortsauflösung des REMs gemessen werden. Einzelne Stufen konnten abgebildet werden, im unmittelbaren Bereich der Stufen ist der gemessene Strom deutlich geringer. [11, 94]

Die Eigenschaften von n- $WSe_2$ -Photoanoden in wäßrigen und nicht-wäßrigen ( $CH_3CN$ ) Elektrolyten mit verschiedenen organischen und anorganischen Redoxpaaren wurde untersucht. Die höchsten Wirkungsgrade wurden in in wäßriger Lösung von 12 M LiBr/ $Br_2$  erhalten. [117]

Auch p- $WS_2$  wurde schließlich als Photokathode mit einer Reihe von Redoxpaaren in wäßrigen und nichtwäßrigen Elektrolyten erprobt. Mit einem  $[Ru(NH_3)_6]^{2+} / [Ru(NH_3)_6]^{3+}$ -Redoxpaar ( $E_{redox} = -0,104$  V vs. SCE) wurden die besten Wirkungsgrade von rund 7% erhalten. Das Flachbandpotential dieser Elektrode wurde in wäßriger Lösung bei ca. +0,95 V vs. SCE und in Iod/Iodid bei ca. +0,65 V vs. SCE liegend bestimmt. Die photochemische Reduktion von Wasser zu Wasserstoff konnte mit einem Wirkungsgrad von 6 - 7% an mit Platin oder Palladium beschichtetem p- $WS_2$  in 6 M Schwefelsäure durchgeführt werden. [135]

In der folgenden Zeit wurden verschiedene Versuche unternommen, die Ladungsträgerrekombination an den Schichtgitterhalbleiteroberflächen, insbesondere an Kristallstufen zu vermindern, um höhere Quantenausbeuten und damit effizientere Systeme zur Energiegewinnung zu erhalten.

Diese Anstrengungen zur Oberflächenpassivierung lassen sich im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen: Anätzen der Oberfläche z.T unter Lichteinwirkung (Photoätzen) und der Passivierung durch Chemisorption, wobei adsorbierte Substanzen Rekombinationszentren wie nicht abgesättigte Bindungen („dangling bonds“) an der Oberfläche blockieren sollen.

### 9.4.1 Chemische Passivierung durch Adsorption

Die Möglichkeit der chemischen Passivierung vieler Halbleitermaterialien ist schon länger bekannt. So lassen sich die Oberflächen von Germanium und Indiumphosphid durch eine dünne Oxidschicht passivieren. Die Rekombination an Korngrenzen bei polykristallinem Silizium kann durch atomaren Wasserstoff vermindert werden, wobei leere Zustände („traps“) an den Korngrenzen gefüllt werden. Bei n-GaAs kann Chemisorption von  $\text{Ru}^{3+}$  die Oberflächenrekombination vermindern. [136]

Bei n-MoSe<sub>2</sub> wurde durch chemische Oberflächenbehandlung mit verschiedenen Pyridinderivaten, wie Aminopyridinen oder Vinylpyridinen, die Strom-Spannungscharakteristik der Halbleiterelektrode in Iod/Iodid-Elektrolyt kurzfristig (1 h bis 10 h) verbessert. Danach verschlechterte sich jedoch die Zellcharakteristik noch über den Zustand vor der Behandlung hinaus, was mit einer Reaktion der Aminogruppe und einer Bildung neuer Oberflächenzustände in Verbindung gebracht wurde. Nach einer früheren Arbeit sollen die Pyridinderivate Kristallstufen durch partielle Interkalation [137] passivieren. [138]

Andere ebenfalls getestete Substanzen, wie Nitrilotriessigsäure (NTA) und 1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure (CDTA) und insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), die alle als Komplexbildner bei Übergangsmetallkationen verwendet werden, bewirkten eine deutliche, aber von Probe zu Probe uneinheitliche Verbesserung von Photostrom und Photospannung bei verschiedenen n-MoSe<sub>2</sub>-Proben. Bei einer als Solarzelle geschalteten Probe, bei der durch Ankratzen der Oberfläche Oberflächenzustände erzeugt wurden, verbesserte die fünfzehnstündige EDTA-Behandlung die Ausgangsleistung von 80 mW/cm<sup>2</sup> auf 190 mW/cm<sup>2</sup>, wobei aber nicht die besseren Werte der glatten Probe vor dem Kratzen erreicht wurden. Darauf sank die Ausgangsleistung kontinuierlich ab und erreichte nach 120 h eine Ausgangsleistung von 110 mW/cm<sup>2</sup>. [138]

In einer folgenden Arbeit wurden mikroskopisch glatte n-MoSe<sub>2</sub> Proben in Abwesenheit von Sauerstoff für eine Stunde auf bis zu 400°C erwärmt, worauf die meßbaren Photoströme auf ≈ 70 % (bei 150°C) absanken und nach EDTA-Behandlung wieder auf ≈ 80 % des ursprünglichen Wertes anstiegen. Dies wurde mit der durch die Wärmebehandlung erfolgten Bildung von neuen, als Rekombinationszentren wirkenden Zuständen erklärt, die, wenn sie in der Nähe der Oberfläche lagen, durch EDTA-Adsorption passiviert werden konnten. [139]

Iodid und Hydroxid werden relativ stark an Kristallstufen von n-WSe<sub>2</sub> adsorbiert, nicht aber an die glatten van der Waalsschen Flächen. Bei hohen Iodidkonzentrationen ab 0,1 M wird eine deutliche Zunahme des meßbaren Photostroms beobachtet, wobei auch eine Verschiebung der Photostrom-Spannungskennlinie bei n-WSe<sub>2</sub> zu negativem Potential aufgefunden wird. In Gegenwart von Iod bzw. Triiodid wird der blockierende Einfluß des Iodids auf die Ladungsträgerrekombination an Stufen dagegen nicht mehr beobachtet. [101]

In Messungen von Photostromtransienten bei Bestrahlung mit Laserpulsen im Nanosekundenbereich wurde nach einer zwölfstündigen EDTA-Behandlung (0,05 M) eine Hemmung der Korrosion des n-WSe<sub>2</sub> in 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beobachtet. Behandlung mit

$Ag^+$  (Konzentration, Dauer o. A.) soll einen analogen Effekt hervorrufen. In Gegenwart von Redoxelektrolyten wie Iodid werden wesentlich höhere Photostromsignale beobachtet, die die Oxidation des Iodids anzeigen. Eine Korrosion ist hier kinetisch gehemmt. [140]

Auch bei einer  $WS_2$ -Dünnschichtprobe wurde ein deutlicher Effekt einer EDTA-Behandlung beobachtet. Die Probe wurde durch thermische Zersetzung einer 100 nm dicken Magnetron-gesputterten  $WS_3$ -Schicht auf einer 10 nm dicken Nickelschicht hergestellt. Nickel diene hier zur Bildung einer flüssigen  $NiS_x$ -Schicht, die ein gleichmäßiges Ausbilden der  $WS_2$ -Schicht ermöglicht. In Analogie zur Epitaxie mit angepaßten Gitterkonstanten wird dieses Aufwachsen auf einer Schmelze Rheotaxie genannt. Die Probe wurde über die Frontseite an den Rändern mit einer aufgedampften Goldschicht kontaktiert. Nach einer sechzehnständigen Behandlung mit 0,1 M EDTA wurde eine Verminderung des Dunkelstroms auf ca. 35 % (Größenordnung  $0,1 \mu A/cm^2$ ) und eine Erhöhung des Photostroms um ca. 50 % beobachtet. Absolute Werte für den vermutlich sehr geringen Photostrom wurden nicht angegeben. [109]

### 9.4.2 Chemische Passivierung durch Ätzung

Eine kurze Übersicht über verschiedene mit der Ätzung von  $WSe_2$ -Kristallproben verbundene Änderungen der elektrochemischen Eigenschaften wird in [141] gegeben. Ätzungen wurden in 0,1 M Perchlorsäure durchgeführt, wobei bei p-leitenden Proben ein positives Potential (forward bias) und bei n-leitenden Proben ein negatives Potential (backward bias) angelegt, und bei letzteren zusätzlich mit ca.  $100 mW/cm^2$  belichtet wurde. Bei p-leitenden Proben verdoppelte sich die Quantenausbeute ungefähr.

Photoätzung von n- $WSe_2$ -Kristallen mit hoher Photoaktivität in 2 M KOH führte zu einer Erhöhung der meßbaren Photoströme vom ca.  $10 mA/cm^2$  bis auf  $15 mA/cm^2$  und in 0,4 M  $HClO_4$  bis ca.  $24 mA/cm^2$  (in 5 M KI, 0,01 M Iod) [142].

Aus einem in 0,4 M  $HClO_4$  unter Belichtung geätzten n- $WSe_2$ -Kristall in einem Iod/Iodid-Elektrolyten (6 M KI, 0,03 M Iod) konnte eine Photoelektrochemische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad  $> 14 \%$  hergestellt werden [143].

Ätzung größerer n- $WSe_2$ -Kristalle ( $5 mm \times 5 mm$ ) in 0,1 M Königswasser bei Belichtung mit einer Halogenlampe ( $60 mW/cm^2$ ) und genügend positivem Potential (forward bias) führte zu einer photoelektrochemischen Zelle (Elektrolyt: 1 M KI, 0,05 M  $I_2$ ) mit einem Wirkungsgrad von 17,1 %. Unbehandelte gespaltene Kristalle lieferten Zellen mit 10 % Wirkungsgrad. [144]

Als Reaktionsprodukte der photoelektrochemischen Ätzung von n- $WSe_2$  in 1 M HCl in Gegenwart von eingeleitetem Sauerstoff bei Potentialen bis zu +0,5 V vs. SCE wurden  $WO_3$  und Hydrogenselenit ( $HSeO_3^-$ ) aufgefunden. Die Untersuchungen wurden mit  $^{18}O$ -markiertem Wasser und  $^{18}O_2$  durchgeführt [145]. In anderen Untersuchungen wurde in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff die Bildung von elementarem Selen und nicht-stöchiometrischen Selen/Wolfram-Oxyhydroxiden [146, 147] nachgewiesen.

In einem weiteren Artikel werden u.a. ein verbesserter Photoätzprozeß für n- $WSe_2$ -Kristalle durch Ätzen in 1 M HCl bei 0,5 V vs. Pt und nachfolgende Behandlung mit

2 M KOH bei 60°C zum Entfernen von  $\text{WO}_3$  und Selenoxiden beschrieben. Außerdem wird eine erste durch Laserscan erhaltene ortsaufgelöste Photostromaufnahme (LBIC, light beam induced current) einer n-WSe<sub>2</sub>-Probe nach der Ätzung beschrieben. Als Auflösung der Messung werden weniger als 15  $\mu\text{m}$  angegeben, die tatsächliche Auflösung in der gezeigten Messung beträgt aber nur ca. 80  $\mu\text{m}$ . Außerdem werden hochaufgelöste (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) EBIC-Messungen (EBIC: electron beam induced current) gezeigt, die den Strom bei Bestrahlung mit Elektronen in einem REM abbilden. Diese Signale sind in gewisser Weise analog zu Photoströmen, obwohl nicht sicher ist, ob durch die Elektronen die gleichen (direkten) photoneninduzierten Übergänge erfolgen. Deutliche Unterschiede in geätzten Bereichen (etch-pits) und an den dadurch entstandenen Stufen sind erkennbar. [148]

In Untersuchungen mit einem Vorläufer des in dieser Arbeit aufgebauten SMSC (SMSC: scanning microscope for semiconductor characterization) wurden ortsaufgelösten Photostrommessungen an einer lokal photoelektrochemisch geätzten, gewachsenen n-WSe<sub>2</sub>-Probe durchgeführt. In drei Arbeiten [149–151] wurden im wesentlichen die selben Messungen an der selben Probe und jeweils wenige weitere Messungen dargestellt. In einer vierten Arbeit [9] werden zwar offenbar wieder die selben ortsaufgelösten Photostrommessungen vor der Behandlung gezeigt, der Schwerpunkt liegt hier aber auf Kennlinienmessung und Elektroreflektion. Im Bereich der Photoätzung für 45 min in 0,1 M KOH und unter Belichtung mit einer 50 W Wolframlampe wurde eine deutliche Erhöhung des Photostroms (z.T. mehr als 100 %) gegenüber der unbelichteten Umgebung festgestellt. Die abgebildeten Strukturen sind für gewachsene Stufen ungewöhnlich groß und wirken eher wie nach einer Kristallspaltung entstandene Bruchkanten. Die angegebene Auflösung von ca. 4  $\mu\text{m}$  [150] (Schrittweite) bei einem Laserspotdurchmesser von 10  $\mu\text{m}$  ist, in Kenntnis einiger Beschränkungen dieser Apparatur, sicher nicht korrekt. Durch Abzählen der Meßpunkte eines Meßbildes und Vergleich mit dem Maßstab wird eine Auflösung von maximal 12  $\mu\text{m}$  erhalten. Der Laserspotdurchmesser wird vermutlich entsprechend größer gewesen sein.

Eine lokale Ätzung eines p-MoSe<sub>2</sub>-Kristalls konnte mit der Spitze eines Tunnel-Elektronenmikroskops (STM) in 0,05 M Ammoniak durchgeführt und anschließend mit einer Auflösung im Nanometerbereich abgebildet werden. Eine Reaktion unter Bildung von Selenit und Mo(VI) wird vorgeschlagen. [152]