

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden elektrochemische und photoelektrochemische Untersuchungen an n-Molybdändisulfid und p-Wolframdiselenid vorgestellt. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Schichtgitterverbindungen, die eine starke Anisotropie der Eigenschaften parallel und entgegen der c-Achse des Kristalls besitzen. Sie zeigen gute physikalische (z.B. hohe Absorptionskoeffizienten) sowie chemische (reaktionsträge Van-der-Waals-Oberfläche) Voraussetzungen, um in Dünnschichtsolarzellen zur Anwendung zu kommen. Bisher zeigte sich allerdings, dass hauptsächlich durch Oberflächenzustände, die durch ungesättigte Bindungen (dangling bonds) an den Kristallabbruchkanten hervorgerufen werden, die Wirkungsgrade unter den Erwartungen lagen. In dieser Arbeit sollten deshalb Untersuchungen zum photoelektrochemischen Verhalten der Oberfläche des Kontaktes zwischen Halbleiter/Elektrolyt und der im Halbleiter verbliebenen lichtinduzierten Überschussladungsträger durchgeführt werden. Für die Messungen wurden hauptsächlich n-leitende MoS_2 (natürliche und synthetische Kristalle) sowie einige p-leitende WSe_2 (synthetisch) Proben verwendet. An den Kristallen wurden grundlegende Untersuchungen über den Rückkontakt, die Oberfläche (AFM, XPS), die elektronischen Parameter (Leitfähigkeits- und Hall-Messungen) und das elektrochemische Verhalten (CV, DEMS) durchgeführt. Das Verhalten der halbleitenden Kristalle unter Beleuchtung wurde mittels der kombinatorischen Methode der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexionsmessungen untersucht. Mittels dieser Methode können neben der Detektion der Ladungsträger, die in den externen Stromkreis gelangen (Photostrom), die im Halbleiter verbliebenen Überschussladungsträger beobachtet werden. Durch Messen der vom periodisch beleuchteten Kristall reflektierten Mikrowellenstrahlung kann die lichtinduzierte Änderung der Leitfähigkeit bestimmt werden. Die Photoleitfähigkeit ist wiederum proportional zu der Anzahl der Überschussladungsträger im Halbleiter, wodurch deren Verhalten studiert werden kann. Diese Untersuchungen wurden potentialgesteuert im Dreielektrodenaufbau mit verschiedenen Elektrolyten (elektrochemisch inert sowie mit Redoxsystem) und bei unterschiedlichen Wellenlängen und Beleuchtungsintensitäten durchgeführt. Durch die Variation des Elektrolyten konnten die Grenzfälle des gehemmten Ladungstransfers und des

ungehemmten Ladungstransfers angenähert werden, um so Rückschlüsse über den Ladungstransfer selber und die Oberflächenrekombination ziehen zu können. Durch die unterschiedlichen Eindringtiefen von verschiedenen Wellenlängen wiederum ließen sich Aussagen über das Verhalten von Ladungsträgern im Volumen und in der Raumladungszone trennen. Nachdem gezeigt werden konnte, dass die grundlegenden Annahmen der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexion auf dieses System angewendet werden können, wurde der Einfluss von Adsorbaten an der Oberfläche auf n-MoS₂ untersucht. Um die ungesättigten Bindungen an der Kristalloberfläche zu passivieren, wurde die Oberfläche mit verschiedenartigen Substanzen (Cystein, EDTA, Tween 80) behandelt und der Einfluss auf Photokorrosion, Ladungstransfer und Rekombination untersucht. Es zeigte sich, dass die Dunkelkorrosion und die Photokorrosion durch Tween 80 sehr effektiv reduziert werden können, wohingegen der Photostrom bei Anwesenheit eines Redoxsystems durch diese Verbindung gefördert wurde. Bei EDTA wurde Gleiches festgestellt, aber mit geringeren positiven Effekten. Bei der Aminosäure Cystein trat eine Steigerung des Photostromes mit Redoxelektrolyt analog zu den anderen beiden untersuchten Verbindungen auf. In elektrochemisch inerten Elektrolyten ließ sich aber neben der Reduktion der Photokorrosion auch eine Löschung von Überschussladungsträgern im Halbleiter beobachten. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu EDTA und Tween 80, bei denen die nicht umgesetzten Überschussladungsträger mittels der Mikrowellenreflexion detektiert werden konnten. Bei der Adsorption von Cystein tritt ein zusätzlicher Prozess zum Vorschein. Neben der Adsorption an den ungesättigten Bindungen des Kristalls, die eine Reduktion des Photokorrosionsstroms bewirken, wechselwirkt Cystein an der Van-der-Waals-Oberfläche mit dem Orbital, das die Valenzbandkante von Molybdändisulfid bildet und in die Van-der-Waals-Fläche hineinragt, dem 4d_{z²} Orbital. Cystein extrahiert so die Löcher aus dem Valenzband. Durch die sich an dem Molekül bildende positive Ladung wirkt es als effektives, adsorbiertes Rekombinationszentrum an der Oberfläche und vermindert die Anzahl der im Halbleiter verbliebenen Überschussladungsträger. Abschließend wurde der Empfindlichkeitsfaktor für die detektierte Mikrowellenreflexion aus einer Messungen bei 875 nm Anregungswellenlänge bestimmt. Weiterführend konnte dieser Empfindlichkeitsfaktor genutzt werden, um eine Ladungstransferkonstante für die Löcher bei moderatem Ladungstransfer zu berechnen.