

1 Einleitung und Motivation

Der steigende Energieverbrauch in einer begrenzten Welt stellt ein großes Problem unserer Zeit dar. Neben den politischen und wirtschaftlichen Verteilungsaspekten der globalen Energieressourcen, die aktuell immer öfter in den Fokus der Weltöffentlichkeit rücken, ist vor allem der Aspekt des CO₂-Ausstoßes bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe ökologisch sehr problematisch [1]. In einer von der IEA (International Energy Agency) veröffentlichten Prognose [2] wird der Primärenergieverbrauch bis zum Jahr 2020 um etwa 30 % auf $20 \cdot 10^9$ t SKE (Steinkohleeinheiten) weiterhin zunehmen, wobei in den Industrieländern nur ein geringer Anstieg im Vergleich zu den Entwicklungs- und Schwellenländern zu erwarten ist. Bisher nehmen erneuerbare Energien nur einen geringen Anteil an der weltweiten Produktion von Energie ein. Laut einer Studie der Shell AG [3] wird bis 2050 die weltweite Energieversorgung zu 50 % aus alternativen Energiequellen gespeist werden. Dabei soll die solare Energiegewinnung einen Grossteil dieser 50 % gewährleisten. Bisher machen Solarzellen auf der Basis von kristallinem Silizium den Hauptteil der eingesetzten Module aus. Um dieses durch seinen energieintensiven Herstellungsprozess sehr teure Material zu ersetzen, wird intensiv an neuen Materialien bzw. Systemen geforscht. Zu diesen zählen z. B. Farbstoffinjektionssolarzellen (eine photoelektrochemische Solarzelle [4]) und Dünnschichtmaterialien (CIS Module [5]). Auch die schichtartigen Verbindungen der Selenide und Sulfide mit Wolfram und Molybdän besitzen gute theoretische und praktische Voraussetzungen, um in zukünftigen Dünnschichtsolarmodulen eingesetzt werden zu können. Neben hohem Absorptionskoeffizienten, energetisch gut gelegener Bandlücken und gerade im Fall von MoS₂ guter Umweltverträglichkeit ist besonders die reaktionsträge Van-der-Waals-Oberfläche ein großer Vorteil für die Langzeitstabilität. Seit dem Ende der 70iger Jahre des letzten Jahrhunderts einige Arbeiten über die Anwendung dieser Materialien veröffentlicht wurden [6-10], bricht der Strom der Untersuchungen nicht ab. Photoelektrochemische Solarzellen mit diesen Materialien liefern Wirkungsgrade bis 17 % [11,12].

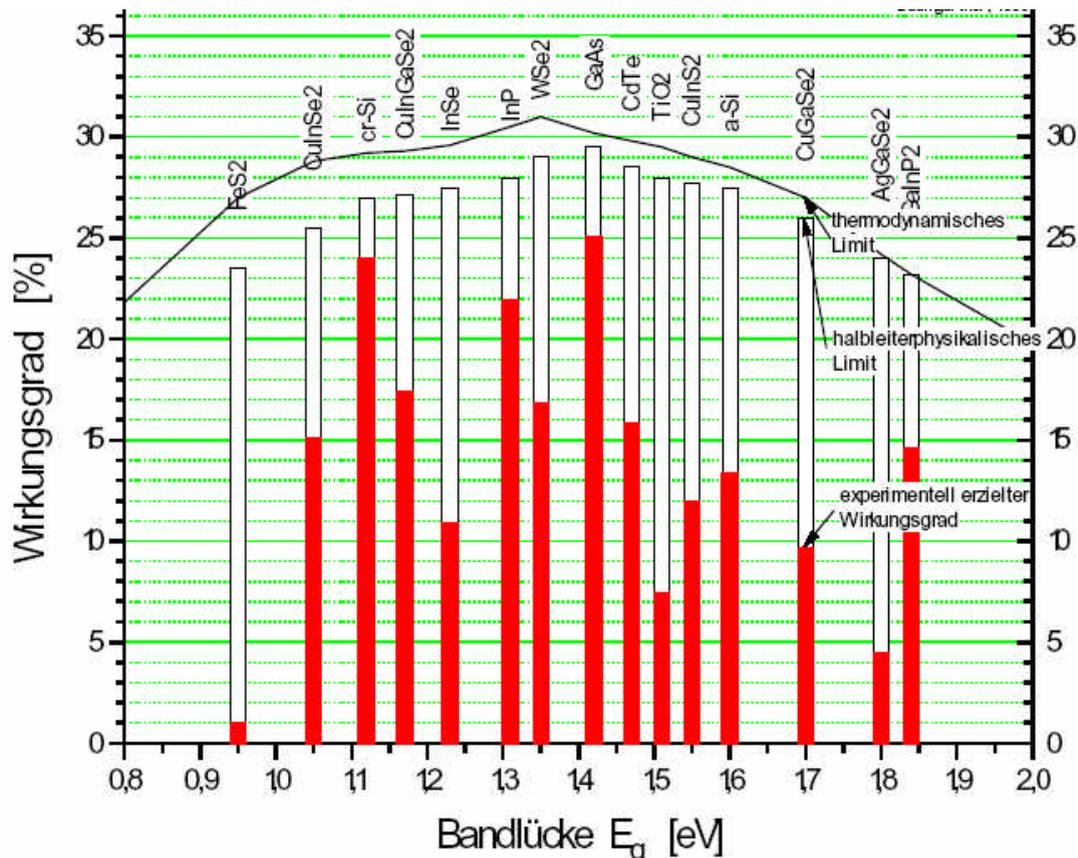


Abb. 1 Wirkungsgrade verschiedener Solarzellen [13].

Neben der Erforschung der Herstellungsverfahren dieser Materialien durch CVD (Chemical Vapour Deposition), Magnetronputtern [14] sowie nasschemischen Abscheidungsverfahren (in dieser Literaturstelle sind neben den nasschemischen eine Vielzahl von unterschiedlichen Verfahren und Bedingungen vorgestellt [15]), die am Hahn Meitner Institut intensiv untersucht werden, sollten nun in dieser Arbeit systematische potentialabhängige, photoelektrochemische Untersuchungen an Einkristallen durchgeführt werden. Die Messungen wurden mit verschiedenen Redoxsystemen, Beleuchtungsintensitäten und –wellenlängen durchgeführt. Die Oberflächen der Schichtgitterverbindungen wurden mit verschiedenen Substanzklassen (Aminosäuren, Komplexmitteln und Emulgatoren) modifiziert und die Effekte auf Ladungstransfer und Rekombinationsmechanismen studiert. Da die Messung des Photostroms nur Auskunft über die Ladungsträger gibt, die in den externen Stromkreis gelangen, wurde als weitere In-situ-Messtechnik

Mikrowellenreflexionsmessungen durchgeführt. Durch die Detektion der Mikrowellenreflexion kann die Änderung der Photoleitfähigkeit verfolgt werden. Dadurch erhält man simultan zum Photostrom Informationen über die im Halbleiter verbliebenen Überschussladungsträger und kann so den Zusammenhang zwischen Ladungstransfer und Oberflächen- und Volumenrekombination besser verstehen. Der Einsatz der potentialabhängigen Mikrowellenreflexionsmessung an photoelektrochemischen Zellen ist vor allem an dem System Silizium mit Ammoniumfluoridelektrolyt untersucht und theoretisch unterlegt worden [16-19]. An Schichtgitterverbindungen wurden mittels dieser Technik bisher nur sehr wenige Untersuchungen durchgeführt [17]. Dies liegt zum einen an praktischen Schwierigkeiten wie z. B. der Herstellung einer elektrochemischen Zelle, die bei Untersuchung mittels dieser Methode reproduzierbare Ergebnisse liefert, wie auch an der Interpretation der beobachteten Phänomene selber. Von der technischen Seite sollte also als weitere Aufgabe untersucht werden, inwieweit sich ein solches weniger gut bekanntes photoelektrochemisches System durch diese kombinatorische Messtechnik charakterisieren und mittels einer Theorie beschreiben lässt.

Im folgenden Kapitel werden dazu zunächst die physikalischen und kristallographischen Grundlagen von Halbleitern bzw. Schichtgitterverbindungen vorgestellt und erörtert. Dieser Teil setzt sich intensiv mit der Beschreibung von Prozessen auseinander, die in einer belichteten photoelektrochemischen Zelle stattfinden. Darüber hinaus wird eine mathematische Beschreibung der Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung mit freien Ladungsträgern in einem solchen System vorgestellt.

Im dritten Kapitel werden dann die verschiedenen Untersuchungsmethoden vorgestellt. Der erste Teil dieses Kapitels gibt Auskunft über die verwendeten Elektrolyten und Chemikalien. Neben kombinierten potentialabhängigen Messungen von Photostrom und Mikrowellenreflexion werden alternative Methoden kurz in ihren theoretischen Grundlagen und die Durchführung der Messung vorgestellt.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse präsentiert. Dies beginnt mit der Charakterisierung der verwendeten Kontaktmaterialien sowie den verwendeten

Kristallchargen. Es folgt das elektrochemische Verhalten der verwendeten Schichtgitterkristalle und als letzter Abschnitt die Auswertung der kombinierten Photostrom- und Mikrowellenreflexionsmessungen unter verschiedenen experimentellen Versuchsbedingungen.

Im fünften Kapitel werden die Ergebnisse noch einmal abschließend zusammengefasst und Überlegungen über zukünftige Ansätze sowohl für die Messtechnik als auch für die weitere Verwendung dieser Halbleiter vorgestellt.

Im Anhang befinden sich die Liste der verwendeten Materialien und Chemikalien, sowie verwendete Symbole und Konstanten.