

## 2 Grundlagen

### 2.1 Kristallstruktur

Die Disulfide und –selenide (X) von Wolfram und Molybdän (Me) besitzen eine Schichtstruktur, die sich aus der Stapelung von X-Me-X-Lagen ergibt (Abb. 2 und Abb. 3).

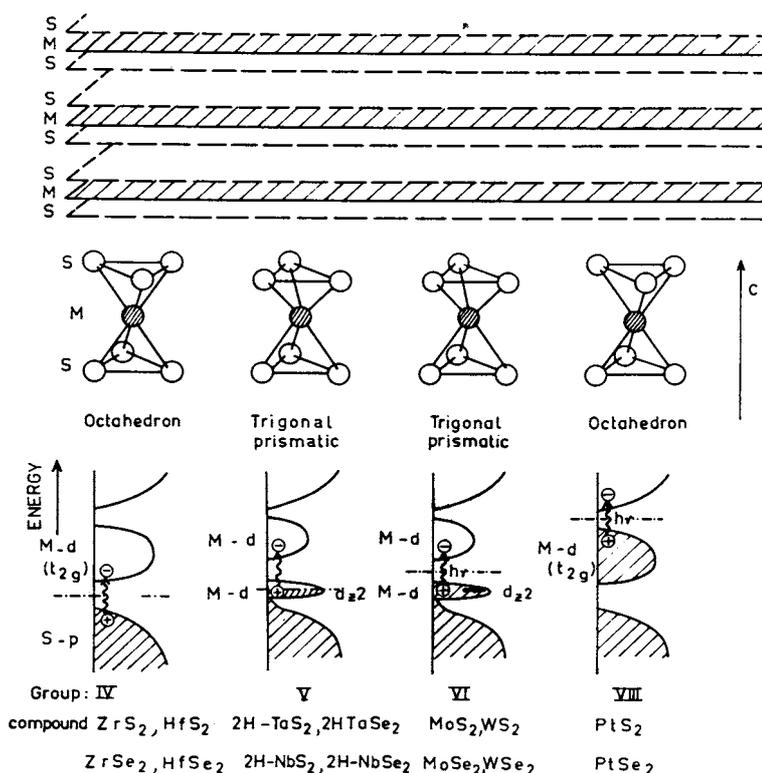


Abb. 2 Struktur, Kristallsymmetrie und Energieverteilung der d-Zustände einiger Schichtgitterverbindungen nach [20].

Die Schwefel- oder Selenatome bilden hierin hexagonale Lagen kantenverknüpfter trigonaler Prismen, in deren Zentrum sich das Molybdänatom befindet. Während innerhalb der Lagen kovalente Me-X-Bindungen vorliegen, besteht zwischen benachbarten Lagen nur ein schwacher Zusammenhalt durch Van-der-Waals-Kräfte. Die einzelnen Lagen lassen sich dadurch leicht gegenseitig verschieben, woraus sich auch die leichte Spaltbarkeit dieser Kristalle entgegen der c-Achse ergibt. In den Van-der-Waals-Lücken zwischen den Schichten existieren oktaedrische und tetraedrische Zwischengitterplätze, die von Fremdatomen unter Bildung von

Einlagerungsverbindungen besetzt werden können (Abb. 3).

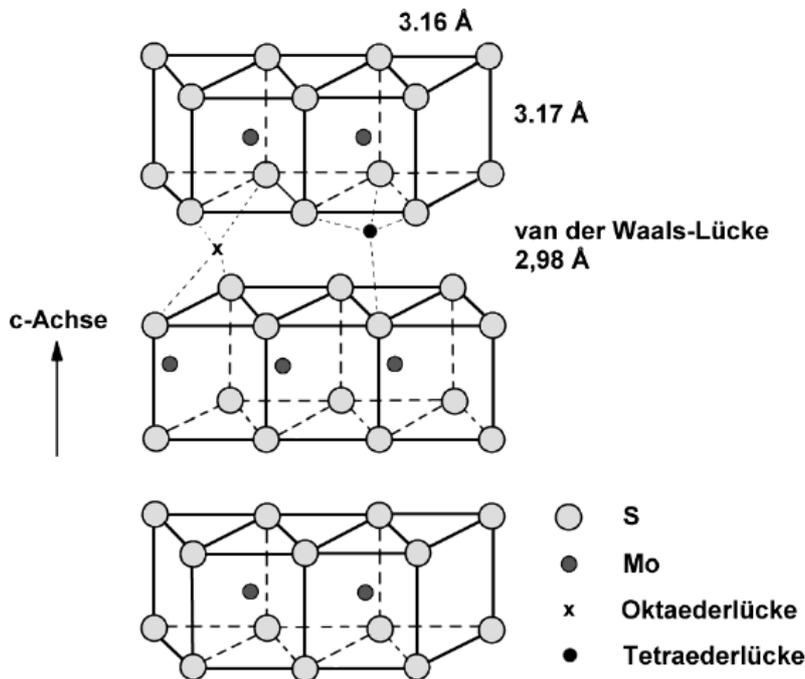


Abb. 3 Darstellung eines Schichtgitters der VI Nebengruppe mit Bindungsabständen und möglichen Besetzungslücken zwischen den Van-der-Waals-Schichten [21].

Bei den Schichtgitterverbindungen der VI. Nebengruppe sind zwei verbreitete Stapelvarianten der Schichten entlang der c-Achse zu unterscheiden, die hexagonale 2H- und die trigonale 3R-Stapelfolge. Die Ramsdell-Notation zur Beschreibung schichtartiger Strukturen gibt die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle an, gefolgt von der grundlegenden Kristallstruktur, abgekürzt als Großbuchstabe (R (rhomboedrisch), H (hexagonal), T (trigonal)). Zur Unterscheidung unterschiedlicher Anordnungen wird ein Index vorangestellt. Bei der 2H-Variante genügen zwei Schichten, um eine vollständige Translation zu erhalten (ABAB). Im Gegensatz dazu benötigt man bei der 3R-Variante drei aufeinander folgende Schichten, um eine vollständige Translation zu erreichen (ABCABC). Die 2H-Form kristallisiert in einer dihexagonal-bipyramidalen ( $D_{6h}$  nach Schoenflies), die 3R-Form in einer ditrigonal pyramidalen Kristallklasse ( $C_{3v}$ ). Eine metastabile metallische 1T-MoS<sub>2</sub>-Phase mit oktaedrischer Koordination des Mo wurde in jüngster Zeit durch Oxidation der Intercalationsverbindung KMoS<sub>2</sub> erhalten [22].

Natürliches  $\text{MoS}_2$  (hauptsächlich Molybdenit) bildet sich in hydrothermalen Gängen oder in granitischen Gesteinen und kristallisiert in der hexagonalen Kristallstruktur (Abb. 4).

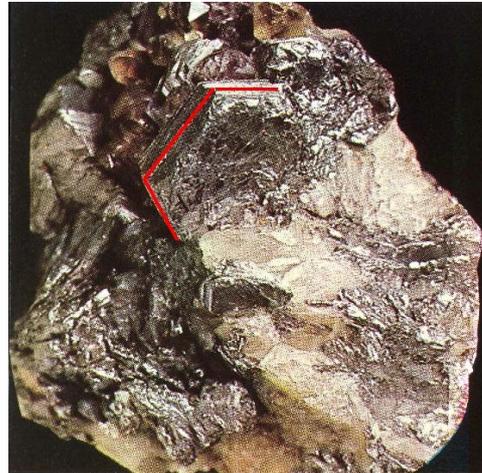


Abb. 4 Ein auf Quarzgestein natürlich gewachsener  $\text{MoS}_2$  Kristall. Deutlich zu erkennen die hexagonale Kristallstruktur (rot umrandet) [23].

Es besitzt eine Mohs'sche Härte von 1 bis 1,5 ist also sehr weich<sup>1</sup> und glänzt metallisch grau. Die in dieser Arbeit verwendeten Proben (natürlich wie auch synthetisch) waren ausnahmslos von der hexagonalen  $2\text{H}_b$ -Variante. Die Dicke der S-Mo-S Lage beträgt  $3.17 \text{ \AA}$  mit einem Mo-Mo-Abstand von  $3.16 \text{ \AA}$ , die identisch ist mit der Gitterkonstanten  $a_0$ . Für den Abstand der Lagenmittelpunkte der Schichtpakete voneinander ergibt sich ein Wert von  $6.15 \text{ \AA}$ , der gleich ist mit der Gitterkonstanten  $c_0$  für den Abstand der Mo-Atome zweier Lagen  $6.49 \text{ \AA}$ . Der Van-der-Waals-Abstand zwischen den einzelnen Lagen beträgt etwa  $2.98 \text{ \AA}$ . Einige Materialeigenschaften sind noch einmal in Tab. 1 zusammengefasst.

---

<sup>1</sup>  $\text{MoS}_2$  wird aufgrund seiner hohen chemischen Beständigkeit für Hochtemperatur- und Hochdruckschmiermittel eingesetzt.

<b>Molmasse</b>	160 g/mol	
<b>Farbe</b>	metallisch grau	
<b>Dichte</b>	4,8-5,0 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Kristallstruktur</b>	2H	3R
	Raumgruppe P6 <sub>3</sub> /mmc, D <sub>6h</sub> a = 3.16 Å, c = 12.29 Å	Raumgruppe R3 m, C <sub>3v</sub> a = 3.17 Å, c = 18.38 Å
<b>Natürliches Vorkommen</b>	Molybdenit (2H und 3R) Jordisit (amorphes MoS <sub>2</sub> )	
$E_g$	~1,2 eV (indirekt) ~1,8 eV (direkt)	

Tab. 1 Einige grundlegende Materialparameter von MoS<sub>2</sub> aus [24-26].

## 2.2 Konzept der Halbleiter

In den folgenden Abschnitten wird zuerst eine Einführung in das Verhalten von Elektronen und Löchern in Festkörpern bzw. Halbleitern gegeben. Es werden die verschiedenen Prozesse vorgestellt, die einsetzen, wenn ein Kontakt zwischen Halbleitern und anderen Materialien (Metalle, Halbleiter oder Elektrolyt) gebildet wird. Anschließend werden diese Überlegungen auf belichtete Halbleiter/ Elektrolyt Kontakte erweitert.

### 2.2.1 Ladungsträger in Festkörpern

Die Quantentheorie der Festkörper liefert eine umfassende und strenge Beschreibung der Energiebänder und der Ladungsträger in Halbleitern. In einem idealen Halbleiter bei 0 Kelvin besetzen die Elektronen das Valenzband und das Leitungsband ist leer. Valenz- und Leitungsband sind durch eine Bandlücke  $E_g$

getrennt (Abb. 5). In einem intrinsischen Halbleiter ohne Beleuchtung bei  $T > 0$  stammen die wenigen freien Ladungsträger aus der thermischen Anregung in das Leitungsband. Welche erlaubten Niveaus durch Elektronen eingenommen werden, liefert das Pauliprinzip. Das Ergebnis wird durch die Fermi-Dirac-Verteilung wiedergegeben:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (\text{II.1})$$

mit  $k$  als Boltzmannkonstante und  $T$  als Temperatur in Kelvin. Dabei entspricht die Fermi-Energie  $E_F$  der Besetzungswahrscheinlichkeit 0,5. Für die Ermittlung der tatsächlichen Besetzung der Energieniveaus müssen die erlaubten Energiezustände berechnet werden. Für die Elektronen gilt:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}m_n^*}{h^3} \sqrt{E - E_c} dE \quad (\text{II.2})$$

mit  $m_n^*$  als effektive Masse des Elektrons und  $h$  der Planckkonstante. Die Zustandsdichte ist danach proportional der Wurzel aus der Differenz der Energie des jeweiligen Zustandes von der Energie der Leitungsbandkante. Man erhält nun für die Anzahl der Elektronen unter der Näherung, dass  $kT \ll E_F - E_c$ :

$$n = \int_{E_c}^{E_{\max}} f(E)N(E)dE \approx N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{kT}\right) \quad (\text{II.3})$$

und in analoger Weise für die Löcher:

$$p \approx N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right) \quad (\text{II.4})$$

mit  $N_v$  und  $N_c$  als effektive Zustandsdichten. Im thermischen Gleichgewicht sind die Fermi-Niveaus von Elektronen und Löchern gleich, da  $n_0 = p_0$ . Mit Gl. (II.3) und (II.4) ergibt sich:

$$n_0 p_0 = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \quad (\text{II.5})$$

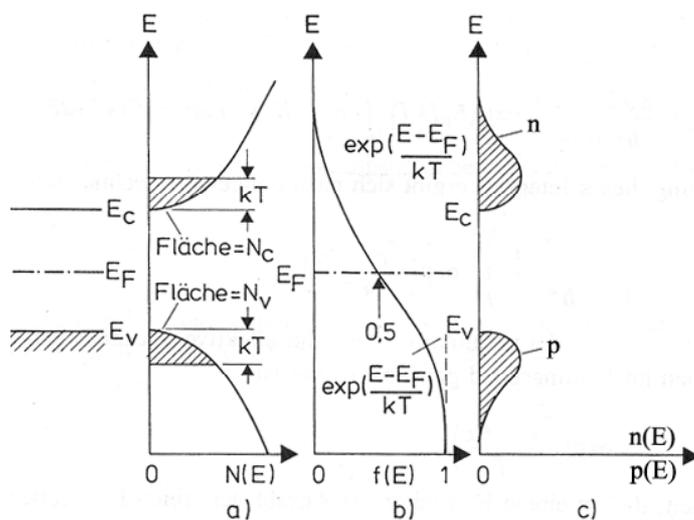


Abb. 5 Energieabhängigkeit der a) Zustandsdichte b) der Fermiverteilung und c) der Ladungsträgerkonzentrationen in einem intrinsischen Halbleiter (aus [27]).

Durch Dotierung mit Fremdatomen lässt sich die Leitfähigkeit  $\sigma$  :

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \tag{II.6}$$

stark erhöhen. Die Fremdatome fungieren als Donatoren (n-Leiter) oder Akzeptoren (p-Leiter) in der verbotenen Zone. Dadurch wird das Fermi-Niveau im Band je nach Art der Dotierung zum Leitungs- oder Valenzband verschoben.

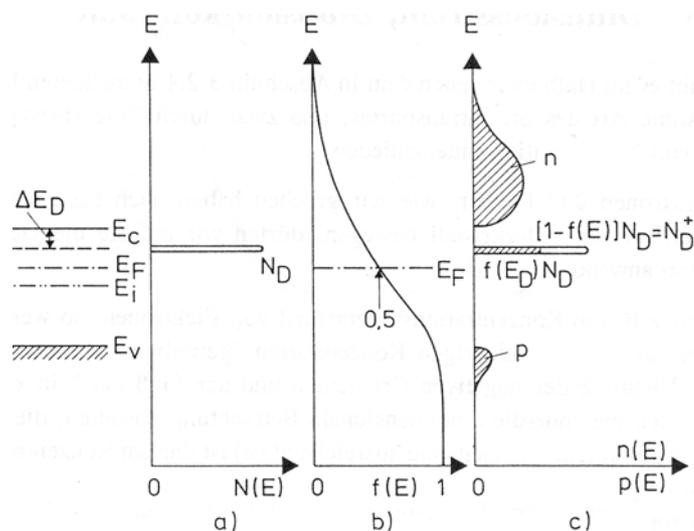


Abb. 6: Energieschema a) der Donorzustandsdichte, b) die Lage des Fermi-Niveaus und c) die Ladungsträgerkonzentration eines n-Halbleiters (aus [27]).

Wie in den folgenden Abschnitten zu sehen sein wird, werden durch die Dotierung die

Eigenschaften der Halbleiter im Kontakt mit anderen Materialien stark beeinflusst.

### 2.2.2 Der Rückkontakt (Schottky- und ohmsche Kontakte)

Dem Rückkontakt wird oft in der Photoelektrochemie eine zu geringe Bedeutung zugemessen. Dieser Kontakt hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Stromspannungscharakteristik einer solchen photoelektrochemischen Zelle. Dieser Kontakt wird zwischen einem Halbleiter und einem Metall ausgebildet. Die physikalischen Eigenschaften des Halbleiter-Metall-Kontaktes wurden 1939 von Schottky [28] erklärt. Bei Kontakt tauschen Metall und Halbleiter Elektronen aus, bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben (Abb. 7). Da Ladungen vom Material mit der höheren Fermi-Energie abfließen, bildet sich in diesem Fall eine negative Ladung auf der Metallseite aus. Da die Ladungsträgerdichte im Metall durch die große Anzahl leicht beweglicher Ladungsträger sehr groß ist, fällt das Kontaktpotential im Metall schnell ab. Im Halbleiter stehen nur wenige gut bewegliche Ladungsträger zur Verfügung und das Potential muss durch lokalisierte Donatoren aufgebracht werden. Daher bildet sich im Halbleiter eine Verarmungszone der Breite  $W$  aus. Den genauen Feldverlauf erhält man aus der Poisson-Gleichung. Man löst diese unter der Randbedingung, dass die Ladungsdichte in der Verarmungszone durch die Donatordichte gegeben ist und außerhalb der Verarmungszone keine Ladung ( $E=0$  für  $x>W$ ) existiert. Daraus folgt eine Breite der Verarmungszone von:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_{sc}}{qN_D} \left( V_{Bn} - \frac{kT}{q} \right)} \quad (\text{II.7})$$

wobei  $V_{Bn}$  die Differenz aus der Energie des Leitungsbandes vor und nach Kontakteinstellung ist.

Wird das Kontaktmaterial für den Rückkontakt der Probe nicht gut gewählt, so treffen die Elektronen nach Generation und Wanderung zum Rückkontakt auf eine schwer zu überwindende Energiebarriere der Höhe  $\phi_{Bn}$ . Diese Form des Kontaktes wird Schottky-Kontakt genannt. Für Rückkontakte sollte das Verhalten dieses Kontaktes

jedoch ohmsch sein (im Gegensatz zu den Schottky-Kontakten). Dies bedeutet, dass der Zusammenhang der Strom/Spannungscharakteristik linear und der Kontaktwiderstand klein sein muss, um die Verluste am Rückkontakt klein gegen die Verlustprozesse im Halbleiter zu halten. Entscheidend für die Güte des Kontaktes sind vor allem die Lage des Fermi-Niveaus des Halbleiters und die Austrittsarbeit des Metalls. Um einen solchen ohmschen Kontakt herzustellen, können zwei Wege verfolgt werden. Der erste ist aufgrund von Abb. 7 offensichtlich. Werden ein Halbleiter und ein Metall mit fast gleicher Lage der Fermi-Niveaus kontaktiert, stellt sich nur eine kleine Bandverbiegung ein. Diese kann durch thermische Energie der Elektronen leicht überwunden werden und stellt somit kaum mehr eine Barriere dar (Abb. 8). Die zweite Möglichkeit besteht in einem hochdotierten Halbleiter bzw. einer hochdotierten dünnen Schicht auf der Halbleiteroberfläche, die durch partielle Eindiffusion des Kontaktmetalls entsteht [27,29] (Abb. 9). Dies kann bei den Schichtgitterhalbleitern bzw. bei Dünnschichtmaterialien allgemein mit einer deutlichen Änderung der Materialeigenschaften verbunden sein, die zu unerwarteten Ergebnissen führen und hier somit unerwünscht sind [30]. Bei diesen Kontakten mit hochdotierten Materialien findet der Ladungsaustausch durch Tunnelprozesse statt (II.9).

Ein weitere Möglichkeit der Kontaktbildung basiert sozusagen auf Kristallfehlern selber und ist bei Verbindungshalbleitern weit verbreitet (Bardeen-Kontakt [31]). Beim Bardeen-Kontakt werden die Ladungen über Oberflächenzustände mit dem Kontaktmaterial ausgetauscht. Diese Oberflächenzustände bewirken einen Effekt der auch als „Fermi level pinning“ [29,32] bezeichnet wird (Abb. 10). Eine hohe Konzentration an Oberflächenzuständen<sup>2</sup> bewirkt, dass sich das Fermi-Niveau an der Oberfläche des Halbleiters auch dann nicht ändert, wenn ein Kontakt mit einem Metall hergestellt wird. Dies trifft somit auch auf die Barrierenhöhe zu. Bestimmt wird dieser Kontakt also ausschließlich durch die Halbleiteroberfläche.

---

<sup>2</sup> Eine hohe Konzentration bedeutet, dass sich die Lage des Fermi-Niveaus, auch wenn diese Zustände mehr Ladungen aufnehmen, nicht allzu groß ändert.

Formal wird der Kontaktwiderstand als  $R_c = \left( \frac{\partial U}{\partial J} \right)_{v=0}$  definiert und in  $\Omega\text{cm}^2$  angegeben (für die Stromdichte  $J$  siehe (II.15) in 2.2.3). Es ergibt sich im Falle des thermionischen Übergangs von Elektronen:

$$R_c = A \exp\left(\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right) \quad (\text{II.8})$$

mit der Richardson-Konstante  $A$  als Vorfaktor. Hier ist der Widerstand von der Barrierenhöhe abhängig.

Im Falle des auf Tunneleffekt basierenden Ladungsaustausches ergibt sich:

$$R_c = A \exp\left(B \frac{\phi_{Bn}}{\sqrt{N_D}}\right) \quad (\text{II.9})$$

mit  $B$  als Faktor. Dieser Ladungsaustausch ist von der Barrierenhöhe, der Donatorenkonzentration und somit auch von der Breite der Raumladungszone abhängig.

Die Barrierenhöhe beim Bardeen-Kontakt ergibt sich für den Grenzfall einer unendlich hohen Oberflächenzustandsdichte nach [33]:

$$\phi_{Bn} = (E_g - \phi_0) \cong \frac{2}{3} E_g \quad (\text{II.10})$$

Als Voraussetzung muss hierbei allerdings angenommen werden, dass  $\phi_0$  in der Größenordnung von  $1/3 E_g$  liegt.

Das Schottky-Modell auf der einen und das von Bardeen auf der anderen Seite repräsentieren zwei Extremfälle. Während nach Schottky die Barriere gemäß  $d\phi_{Bn}/d\phi_M = 1$  linear von der Austrittsarbeit des Metalls abhängt, ist  $\phi_{Bn}$  nach Bardeen unabhängig vom Metall ( $d\phi_{Bn}/d\phi_M = 0$ ). Für die meisten Halbleiter treffen jedoch beide Modelle nicht auf das tatsächlich beobachtete Verhalten zu. Trägt man die ausgebildete Schottky-Barriere  $\phi_{Bn}$  über die Austrittsarbeit der verschiedenen Metalle  $\phi_M$  auf, so findet man in der Regel einen linearen Zusammenhang, allerdings meist nicht mit einer Steigung  $d\phi_{Bn}/d\phi_M=1$  [34].

Bei Schichtgitterhalbleitern sind viele und sehr unterschiedliche Kontaktmaterialien verwendet worden. Der Großteil von diesen scheint ohmsche Kontakte zu liefern, obwohl oft keine Untersuchung des verwendeten Kontaktes stattfand. Eine Übersicht über einen Teil der verwendeten Materialien bietet [30]. Die Herstellung von guten ohmschen Kontakten ist in der Halbleitertechnologie ein viel diskutiertes Thema und führt immer wieder zu weit reichenden Problemen.

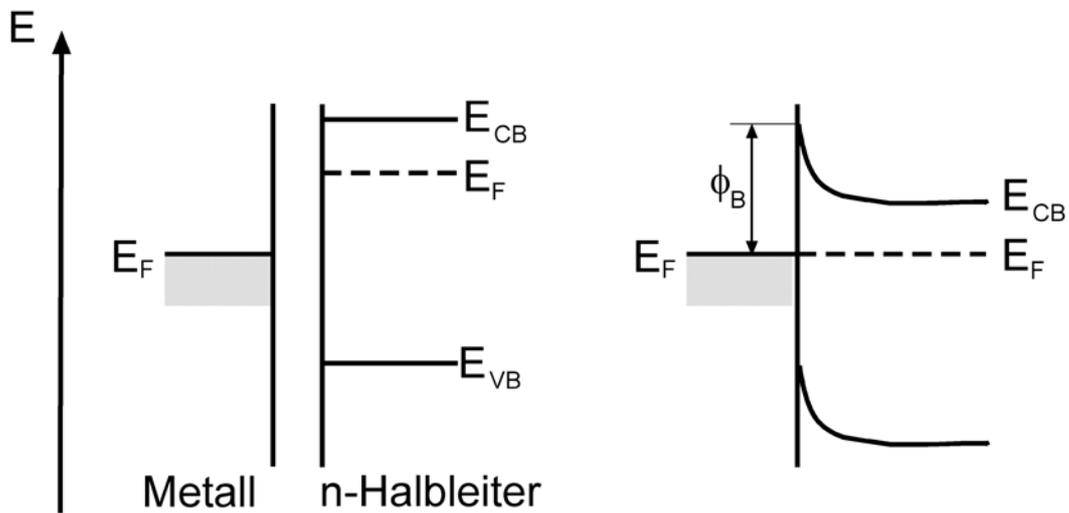


Abb. 7 Angleichung der Fermi-Niveaus bei Kontakt von Metall und Halbleiter.

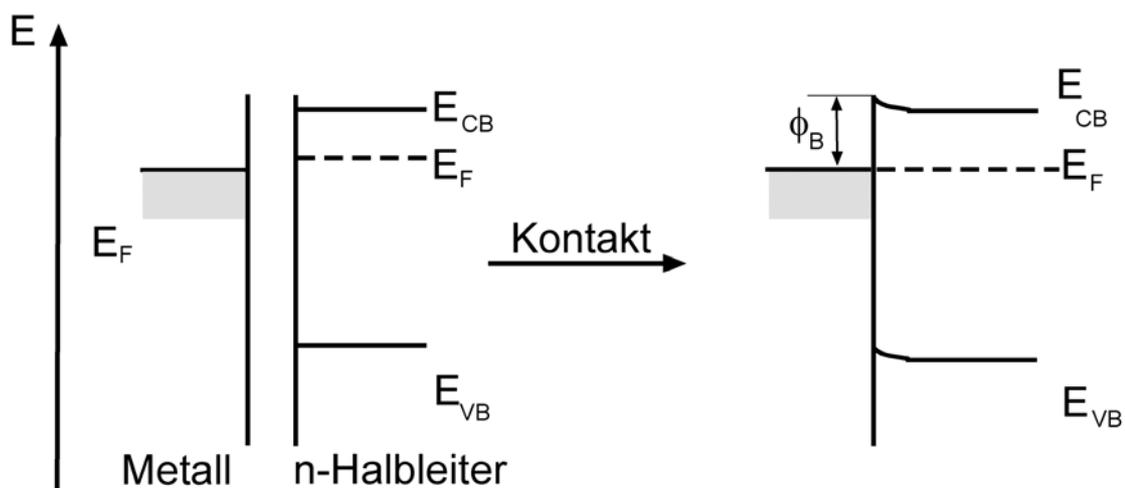


Abb. 8 Bildung eines Kontaktes zwischen Metall und Halbleiter mit ähnlichen Lagen des Fermi-Niveaus.

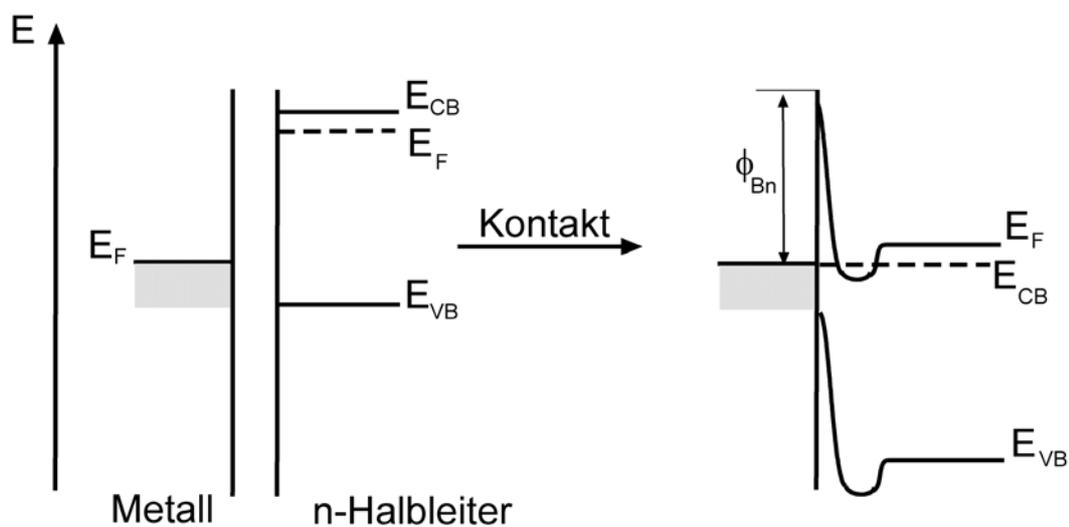


Abb. 9 Darstellung eines Rückkontaktes eines hochdotierten Halbleiters mit einem Metall.

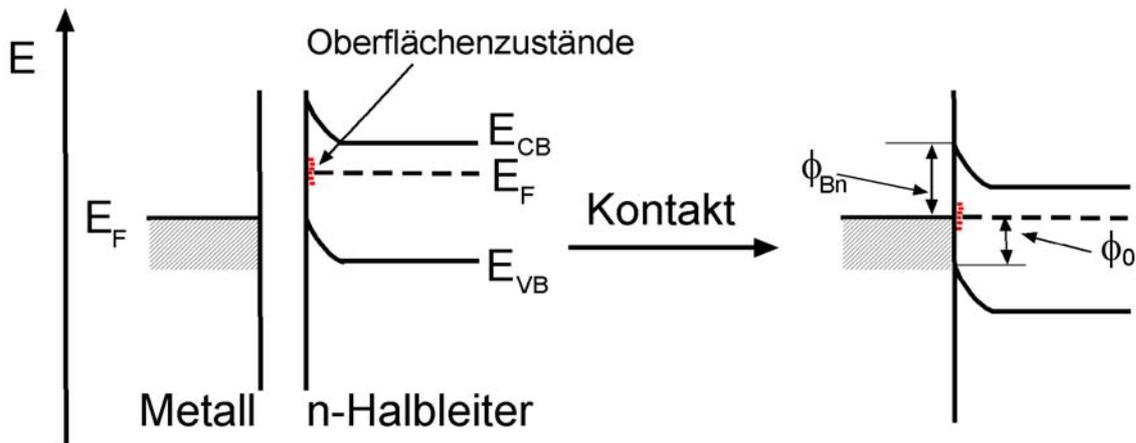


Abb. 10 Einstellung des Kontaktes zwischen einem Metall und ein Halbleiter mit vielen Oberflächenzuständen.

### 2.2.3 p-n-Kontakte

Im Halbleiter existiert nach Kontakt ein feldfreier Bereich (Volumen) und eine Raumladungszone, die sich am Kontakt zu einem Elektrolyten, Metall oder Halbleiter ausbildet. Wird ein p-Halbleiter mit einem n-Halbleiter in Kontakt gebracht, fließen solange Elektronen von n nach p bis sich die Fermi-Niveaus angeglichen haben und sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen eingestellt hat (Abb. 11).

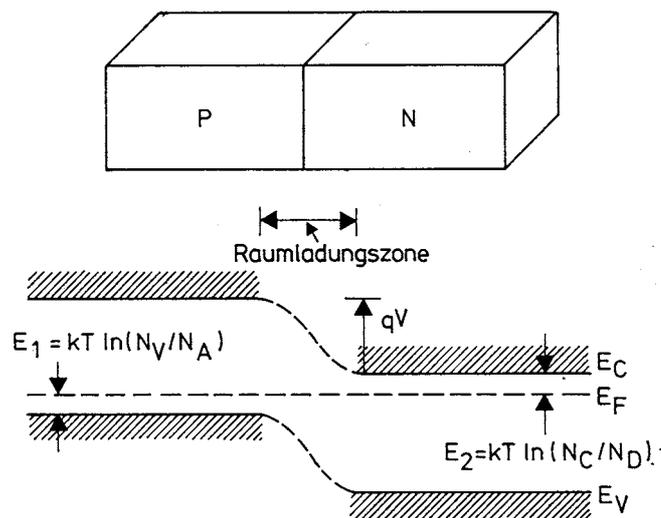


Abb. 11 Kontakt zwischen einem p- und einem n-Halbleiter (aus [27]).

Wird keine Spannung an das System angelegt, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen

thermischer Anregung und Rekombination ein, sodass die resultierende Ströme gleich null sind. Als Spannung, die sich zwischen den beiden Bereichen einstellt, erhält man mit  $E_1$  und  $E_2$ :

$$qV = (E_C - E_V) - E_1 - E_2 = E_g - E_1 - E_2 \quad (\text{II.11})$$

und mit  $n_i = N_C N_V \exp(-E_g / kT)$  ergibt sich:

$$qV = \frac{kT}{q} \ln(N_A N_D / n_i^2) \quad (\text{II.12})$$

wobei  $N_A$  bzw.  $N_D$  die Dichten an Akzeptoren bzw. der Donatoren und  $N_C$  bzw.  $N_V$  die Zustandsdichten im Leitungs-  $E_C$  bzw. Valenzband  $E_V$  sind.

Wird beim p-n-Kontakt eine Spannung angelegt, so lassen sich Ströme beobachten. Man spricht dabei je nach Polarisierung (vom p-Halbleiter) von Durchlass- (positiv) und Sperrrichtung (negativ). Der potentialabhängige (Dunkel)strom der Halbleiterdiode ergibt sich aus der Summe der Rekombinations- ( $j_{r,n}$  oder  $j_{r,p}$ ) und thermischen Generationsströme ( $j_{g,n}$  oder  $j_{g,p}$ ) für Elektronen und Löcher. Es gilt allgemein:

$$j_{\text{dunkel}} = j_{r,n} - j_{g,n} - j_{g,p} + j_{r,p} \quad (\text{II.13})$$

Die Generationsströme sind potentialunabhängig ( $j_{g,x}(0) = j_{g,x}(V)$ ) und die Rekombinationsströme werden über eine potentialabhängige Exponentialfunktion beschrieben:

$$j_{r,x}(V) = j_{r,x}(0) e^{\frac{qV}{kT}} \quad (\text{II.14})$$

Wird (II.14) für jeden Ladungsträger in (II.13) eingesetzt und umgeformt ergibt sich für den Gesamtstrom in Abhängigkeit vom angelegten Potential:

$$j_{\text{dunkel}} = j_n(0) \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) + j_p(0) \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) = j_0 \left( e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (\text{II.15})$$

in dem die Sättigungsstromdichte definiert ist als:

$$j_0 = qn_i^2 \left( \frac{D_n}{p_0 L_n} + \frac{D_p}{n_0 L_p} \right) \quad (\text{II.16})$$

#### 2.2.4 Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Die Theorie zum Ladungstransfer zwischen Molekülen in Lösung und einer Elektrode wurde Anfang der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts hauptsächlich von Markus [35], Gerischer [36] und Levich [37] entwickelt. Die Vorteile nasschemischer, gleichrichtender Kontakte gegenüber Festkörperkontakten sind:

- Der Kontakt wird einfach durch Eintauchen des Halbleiters in die Elektrolytlösung gebildet.
- Polykristalline und rauhe Oberflächen werden gleichmäßig und vollständig kontaktiert.
- Die Elektrolytlösungen besitzen eine gute Transparenz.
- Die Oberfläche kann in situ modifiziert werden.

Das große Problem dieser Kontakte und der daraus gefertigten photoelektrochemischen Solarzellen liegt bisher in der mangelnden Langzeitstabilität einzelner Komponenten. Photokorrosion des Halbleiters, Photodegradation des Sensibilisators bei Farbstoffinjektionssolarzellen und Alterung des Elektrolyten sind die wichtigsten auftretenden Alterungsphänomene. Die Charakteristika dieser Kontakte werden analog den Festkörperkontakten beschrieben.

Bei einem einfachen Redoxpaar mit den Konzentrationen  $c_{ox}$  und  $c_{red}$  gilt für das elektrochemische Potential:

$$\mu_{e,redox} = \mu_{red} + \mu_{ox} = \mu_{redox}^0 + RT \ln \left( \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (\text{II.17})$$

oder um das elektrochemische Potential, das in [J/Mol] definiert ist, in [eV] für ein einzelnes Elektron, wie bei der Fermi-Energie, betrachten zu können, definiert man:

$$E_{F,redox} = (q / F) \mu_{e,redox} \quad (II.18)$$

so dass sich aus (II.17):

$$E_{F,redox} = E_{F,redox}^0 - kT \ln \left( \frac{c_{ox}}{c_{red}} \right) \quad (II.19)$$

ergibt. Die Lage dieses Potentials wird im allgemeinen gegen die Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE) oder die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) als Referenz angegeben. Betrachtet man die absolute Energiescala mit dem Vakuumniveau als Referenzpunkt, ist  $E_{F,redox}$  des Elektrolyten äquivalent zu dem Fermi-Niveau  $E_F$  des Halbleiters oder Metalls bei der Kontaktbildung. Dementsprechend kann das elektrochemische Potential von Elektronen in Festkörpern und Elektrolyten analog definiert werden [38,39]. Der Zusammenhang den unterschiedlichen Energieskalen ist definiert als:

$$E_{abs} = -E_{NHE} - eU_{redox} \quad (II.20)$$

wobei  $U_{redox}$  das Redoxpotential gegen NHE und  $E_{NHE}$  die Energie der NHE gegen das Vakuum Niveau  $E_{abs}$  ist<sup>3</sup>. Als Referenzelektroden werden aber aus Gründen der Handhabbarkeit meist Elektroden zweiter Art verwendet. Sie bestehen aus einer Metallelektrode, die an das Löslichkeitsprodukt einer Salzlösung des selben Metalls mit einer molar definierten Lösung des Anions des Salzes gekoppelt ist. Die Voraussetzungen, die an eine solche Elektrode gestellt werden, sind:

- Die in der Elektrode ablaufenden Prozesse müssen reversibel sein, also der Nernstgleichung folgen und keine zeitliche Veränderung aufweisen.
- Das sich einstellende Potential muss bei kleinem Stromdurchfluss konstant sein und nach dem Stromdurchfluss wieder zu seinem ursprünglichen Potential zurückkehren.
- Die thermische Abhängigkeit sollte gering sein.

---

<sup>3</sup>  $E_{NHE}$  liegt zwischen 4,3 und 4,7 eV. Allgemein wird ein Wert von 4,5 eV verwendet. Für Berechnungen dieses Wertes siehe [40]

Eine SCE besteht aus dem System  $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (gesät. Lsg.)  $| \text{KCl}$  (gesät. Lsg.) mit dem sich einstellenden Standardpotential:

$$E_{SCE} = E_{0,solut}(\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2) - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{II.21})$$

Zu beachten ist hier, dass  $E_{0,solut}$  das Löslichkeitsprodukt  $\frac{RT}{F} \ln K_s$  enthält, da sich

$E_{SCE}$  folgendermaßen herleitet:

$$E_{SCE} = E_0(\text{Hg}, \text{Hg}^+) - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Hg}^+} \quad (\text{II.22})$$

Durch die Definition der Löslichkeitskonstante  $K_s = a_{\text{Hg}^+} * a_{\text{Cl}^-}$  lassen sich beide Formeln ineinander überführen. In der Praxis sollte das Potential der Referenzelektrode immer regelmäßig noch einmal bestimmt werden, da auch unter besten Voraussetzungen vor allem Verunreinigungen die Potentiale verschieben können.

Das Model des Elektronentransfers zwischen Halbleiter und Elektrolyt, das hier vorgestellt wird, beruht auf der Vorstellung, das der Ladungstransfer zwischen elektronischen Bändern im Halbleiter und diskreten Energieniveaus, die durch Ionen im Elektrolyten gebildet werden, stattfindet [36,38,39]. Bei gelösten Molekülen in Lösung ist allerdings die Beschreibung dieser Energieniveaus, vornehmlich durch Lösungsmittelleffekte, komplexer als bei den Festkörpern. Betrachtet man eine Redoxspezies:



die in einem im Elektrolytmedium gelöst wird, benötigt man die Solvatisierungsenergie, die der Ausrichtung der Dipole des Lösungsmittels zu den Ladungen der gelösten Substanzen entspricht. Die thermischen Fluktuationen in der Solvathülle bewirken, dass es zu einer Verbreiterung der möglichen Energieniveaus der gelösten Substanz kommt. Es ergibt sich eine Zustandsdichteverteilung, die durch eine Gaussfunktionen beschrieben wird (hier nur für den Akzeptor):

$$D_{\text{ox}}(E) = c_{\text{ox}} W_{\text{ox}}(E) \quad (\text{II.24})$$

$$W_{\text{ox}}(E) = (4\pi kT\lambda_{\text{ox}})^{-1/2} \exp\left(-\frac{(E - E_{\text{ox}}^0)^2}{4\pi kT\lambda_{\text{ox}}}\right) \quad (\text{II.25})$$

$W_{\text{ox}}(E)$  ist dabei die thermische Verteilungsfunktion für die elektronischen Zustände des Redoxsystems,  $E_{\text{ox}}^0$  das Maximum der Gaussverteilung und  $\lambda_{\text{ox}}$  die Reorganisationsenergie, die benötigt wird, um die energetische Umverteilung der Solvathülle bei einer Umladung Rechenschaft zu tragen.

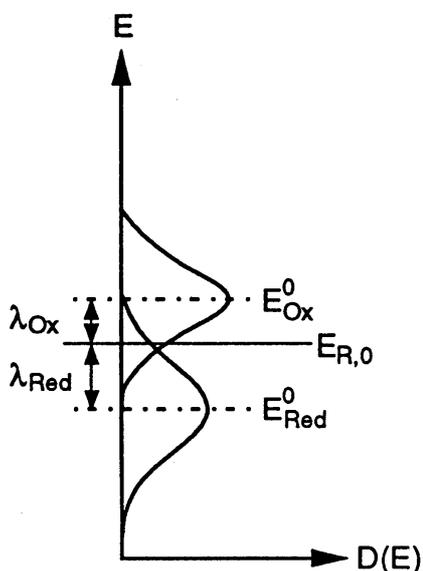


Abb. 12 Verteilung der Zustandsdichte des Redoxelektrolyten.  
Bei Kontakt mit einem Halbleiter gleicht sich das Fermi-Niveau  
der Halbleiters dem  $E_{R,0}$  an.

Die Redoxpotentiale und die Lage der Bänder einzelner Halbleiter sind in Abb. 13 dargestellt.

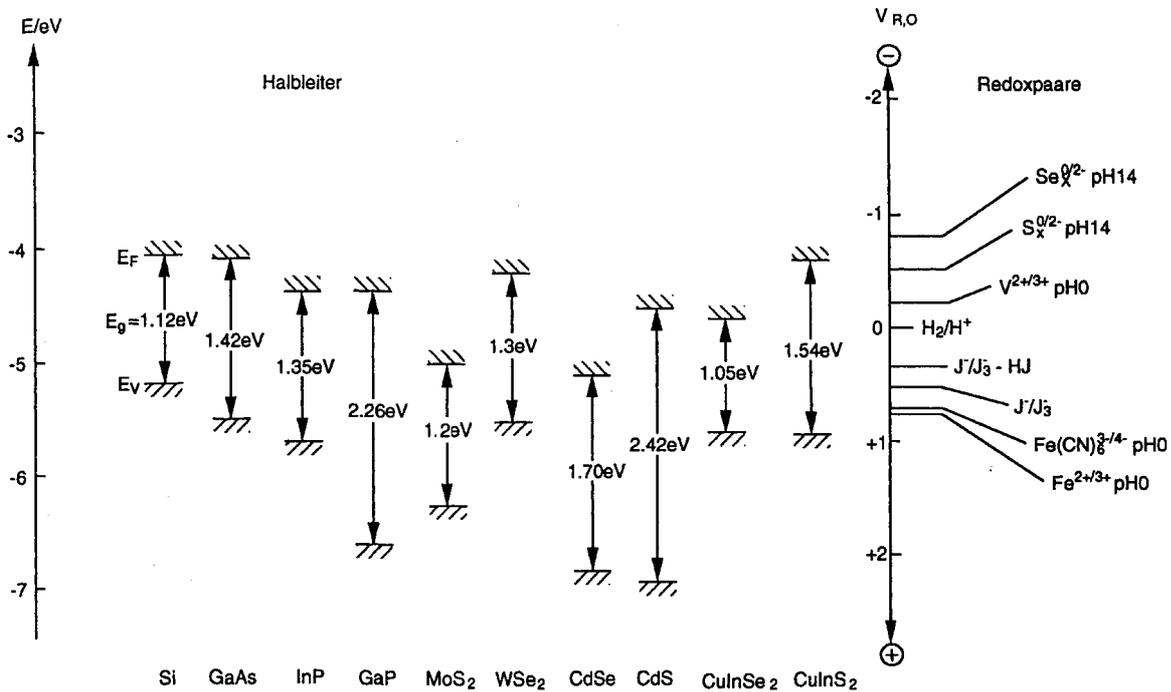


Abb. 13 Energetische Lage der Bänder einiger Halbleiter und der Redoxpotentiale gegen die Vakuumenergie und gegen die NHE Scala (leicht modifiziert aus [41])

Der Elektronenübertritt wird unter der Bedingung des Frank-Condon-Prinzipes (der Elektrolyt ist während des Ladungsaustausches „eingefroren“) als ein Transfer von einem energetischen Niveau des Halbleiter in ein leeres, energetisch gleiches Niveau des Lösungsmittelmoleküls betrachtet. Dieser Prozess wird als Tunnelprozess zwischen Halbleiter und Lösungsmittelmolekül beschrieben. Die resultierende Stromdichte ist allgemein definiert als Produkt aus Ladung, Reaktionsrate und Konzentration:

$$j = qk_{ct}c \quad (II.26)$$

Werden die einzelnen Teilströme von Kathode und Anode summiert und die Potentialabhängigkeit dieser Prozesse einbezogen, ergibt sich z. B. für den kathodischen Gesamtdunkelstrom an einer n-leitenden Probe:

$$j_{dunkel}(V) = j_k^0 (e^{eV/kt} - 1) \quad (II.27)$$

wobei das Potential V die zwischen Halbleiter und Elektrolyt angelegte Spannung bezeichnet. Wird ein n-Halbleiter in einer Redoxelektrolytlösung belichtet, so findet an

der Arbeitselektrode (Halbleiter) durch Löcher die Oxidation der reduzierten Form der Redoxspezies statt. An der Gegenelektrode (zumeist Platin oder Graphit) findet der umgekehrte Prozess statt. Der Photostrom ergibt sich aus der Differenz von Dunkelstrom und Gesamtstrom:

$$j_{phot} = qk_r n_s - j_{Gesamt} = j_k^0 (e^{eV/kt} - 1) - j_{Gesamt} \quad (II.28)$$

mit  $n_s$  als Elektronenkonzentration an der Oberfläche des Halbleiters.

#### 2.2.4.1 Welche Prozesse finden in einem belichteten Halbleiter statt?

In diesem Abschnitt wird eine mathematische Modellierung bezüglich der Überschussladungsträger im Volumen und in der Raumladungszone des Halbleiter unter Belichtung auf der Grundlage der Theorie von Schlichthörl [16] vorgestellt. Dies ist notwendig, um die durch die Mikrowellenreflexion erhaltenen Signale in Bezug zu den Überschuss- bzw. Minoritätsladungsträgern setzen zu können.

Wird ein Halbleiter stationär belichtet, stellt sich an dem Interface ein Gleichgewicht für die Ladungsträger ein. Die Fermi-Niveaus von  $n E_F^*$  Elektronen und Löchern  $p E_F^*$ , die im unbelichteten Zustand gleich sind, trennen sich.

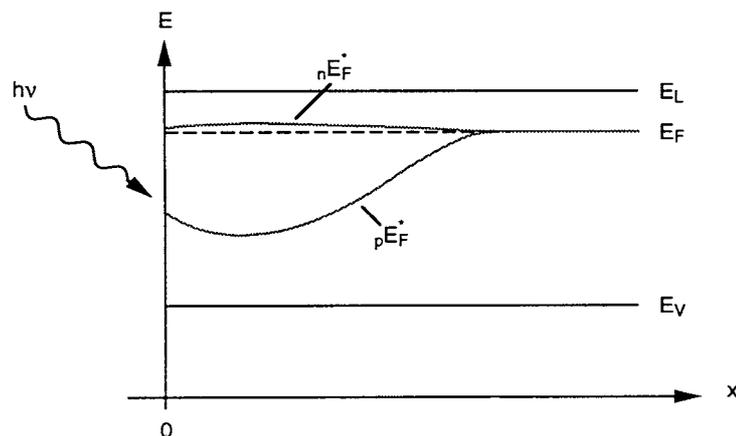


Abb. 14 Bildung der quasi-Fermi-Niveaus unter Belichtung.

Bei Belichtung ist die relative Änderung der Konzentration an Elektronen gegenüber der Dunkelkonzentration  $n_o$  gering und macht je nach Dotierung und eingestrahlenen

Photonen nur einen kleinen Teil der tatsächlichen Elektronenkonzentration aus. Im Falle der Löcher ist die relative Änderung zur Dunkelkonzentration  $p_0$  sehr viel größer und kann schnell 10 Größenordnungen der ursprünglichen Konzentration übersteigen. Die Belichtung wirkt sich also hauptsächlich auf die Minoritätsladungsträgerkonzentration aus. Aus dem Pool der generierten Ladungsträger fließen diese durch verschiedene Mechanismen ab (Abb. 15 und Abb. 16).

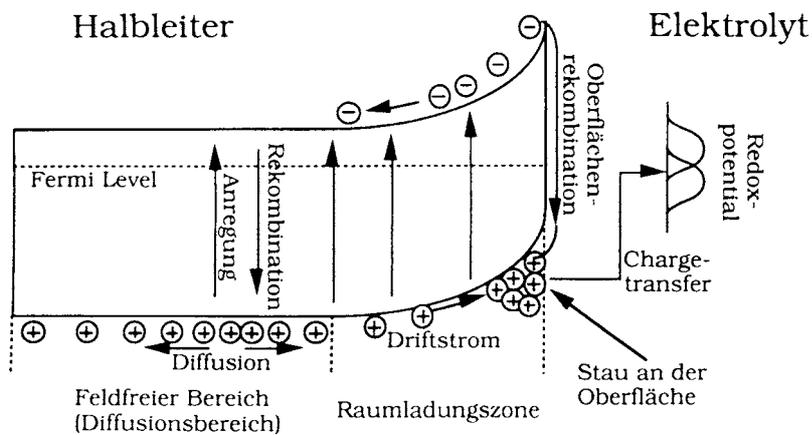


Abb. 15 Hier sind die Verschiedenen Prozesse die nach Generation der Ladungsträger einsetzen dargestellt (nach [16]).

Die Verlustprozesse, die sich im Modell auf die lichtinduzierten Ladungsträger auswirken, sind in diesem Modell Volumen- ( $R_{br}$ ) und Oberflächenrekombination ( $R_{sr}$ ) sowie Diffusion im feldfreien Bereich und der Ladungstransfer selber. Als Bilanz lässt sich dieser Zusammenhang aufstellen:

$$G - (J_{ct} + R_{sr} + R_{br}) = 0 \quad (II.29)$$

Dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Generation ( $G$ ), Volumen- ( $S_b$ ) und Oberflächenrekombination ( $S_{sr}$ ) und Ladungstransfer ( $J_{ct}$ ) ein.

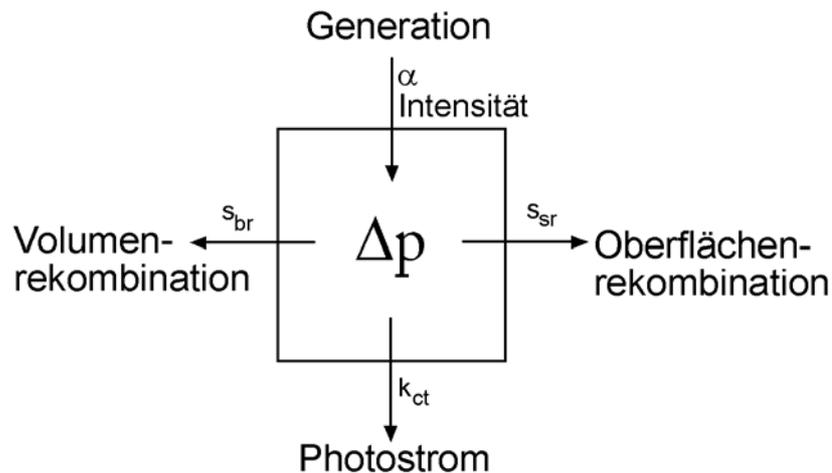


Abb. 16 Mechanismen die zum Abbau der gebildeten Überschussladungsträger führen.

Abzüglich aller Verlustmechanismen bleibt der Term  $p$  zurück, der der verbliebenen Überschussladungsträgerkonzentration im Halbleiter bzw. in der Raumladungszone entspricht. Dieser Wert stellt bei lateral homogener Beleuchtung die Summe über alle Überschussladungsträger in Halbleiter dar.

Die Generation  $G(x)$  der Ladungsträger ist abhängig von der Anzahl an eingestrahlenen Photonen und dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  des Halbleiters.:

$$I_{\text{phot}} = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (\text{II.30})$$

$$G(x) = -\frac{dI_{\text{phot}}}{dx} = I_0 \alpha \exp(-\alpha x) \quad (\text{II.31})$$

Bei  $J_{\text{ct}}$  handelt es sich um die als Photostrom abfließenden Ladungsträger mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ct}}$ . Bei  $R_{\text{sr}}$  und  $R_{\text{br}}$  handelt es sich um die Rekombination an der Oberfläche und im Volumen mit dem jeweiligen Ratenparameter  $s_{\text{sr}}$  und  $s_{\text{br}}$ . Die Oberflächenrekombination kann nach der Shockley-Read-Hall-Statistik beschrieben werden, da hier nur Phononen ausgesandt werden und es sich somit um einen strahlungslosen Prozess handelt. Er wird hauptsächlich hervorgerufen durch Oberflächenzustände, die energetisch in der Mitte der Bandlücke mit der Energie  $E_s$  liegen. Nimmt man eine Oberflächenzustandsdichte von  $N_s$  an, ergibt sich ein Verhältnis aus Einfangquerschnitt der Ladungsträger durch die Oberflächenzustände und dem Löschen der besetzten Störstellen.

Zur weiteren Beschreibung müssen nun die Transportgleichungen für Ladungsträger herangezogen werden (hier für die Löcher):

$$j_p(x) = e\mu_p p(x)E - eD_h \frac{dp(x)}{dx} \quad (\text{II.32})$$

die sich aus der Drift- und der Diffusionskomponente zusammensetzen.

Weiterhin wird die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{1}{q} \frac{dj_n}{dx} = -\frac{1}{q} \frac{dj_p}{dx} = G - R \quad (\text{II.33})$$

und die Poisson-Gleichung:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{q}{\epsilon_{sc}} (N_D - N_A + p(x) - n(x)) \quad (\text{II.34})$$

benötigt, um eine Beschreibung dieses Systems zu geben.

Wie bereits erwähnt, wird ein Halbleiters entlang einer Ortskoordinate  $x$  für die mathematische Behandlung unterteilt in einen feldfreien Bereich (Volumen) und die Raumladungszone. Der Verlauf des elektrischen Feldes ist dabei in dem Volumen konstant bzw. 0 und nimmt in der Raumladungszone einen linearen Verlauf an. Der Verlauf des Feldes in der Raumladungszone ist definiert als:

$$E(x) = \frac{qN_D}{\epsilon_{sc}} x \quad (\text{II.35})$$

mit der Elementarladung  $q$ , der Dotierkonzentration  $N_D$  und der Dielektrizitätskonstante des Halbleiters  $\epsilon_{sc}$ .

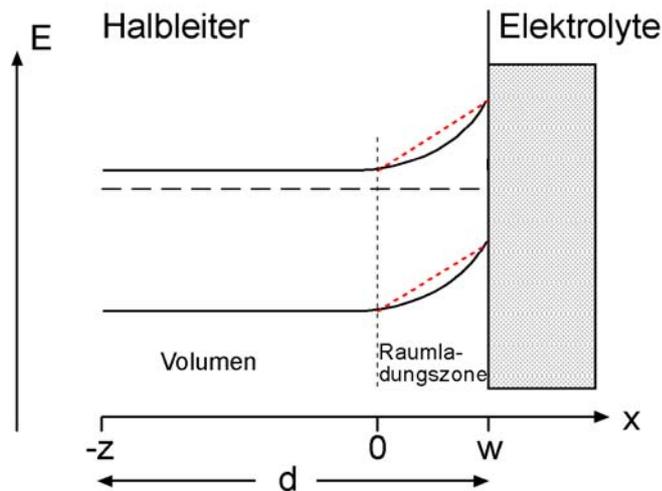


Abb. 17 Geometrische Einteilung eines n-Halbleiters. Rot eingezeichnet der angenäherte Verlauf des elektrischen Feldes in der Raumladungszone nach (II.35)

Zuerst wird die eindimensionale Kontinuitätsgleichung für den Diffusionsstrom gelöst:

$$\frac{dp}{dt} = I_o \alpha \exp(\alpha x) - \frac{p - p_0}{\tau} + D_h \frac{\delta^2 p}{\delta x^2} = 0 \quad (\text{II.36})$$

mit  $p_0$  als Dunkelkonzentration der Löcher,  $\tau$  als Volumenlebenssdauer und dem Diffusionskoeffizient der Löcher  $D_h$ . Als Ansatz für die Lösung gilt:

$$p(x) = p_0 + A e^{\alpha x} + C_1 e^{x/L} + C_2 e^{-x/L} \quad (\text{II.37})$$

wobei  $A = \frac{I_o \alpha L^2}{D_h (1 + L\alpha)(1 - L\alpha)}$  und  $L$  die Diffusionslänge der Löcher ist. Als

Randbedingungen gelten:

$$p(0) = p_0 + A + C_1 + C_2 \quad (\text{II.38})$$

$$p(-z) = p_0 + A e^{-\alpha z} + C_1 e^{-z/L} + C_2 e^{z/L} \quad (\text{II.39})$$

Der Punkt  $-z$  (Abb. 17) soll die Länge des Halbleiters ohne Raumladungszone darstellen. Damit kann nun die Überschussladungsträgerkonzentration der Minoritäten für den Volumenbereich unter der Annahme, dass am Rückkontakt für die Konzentration  $p(-z) \approx p_0$  gilt, bestimmt werden:

$$\int_{-z}^0 (p(0) - p_0) dx = C_1 L (1 - e^{-z/L}) + C_2 L (e^{z/L} - 1) + \frac{A}{\alpha} (1 - e^{-\alpha z}) \quad (\text{II.40})$$

Dieses Integral ist, wie in 2.2.5 noch zu sehen sein wird, proportional zur relativen Mikrowellenreflexion des feldfreien Bereiches.

Für den Stromfluss der Minoritäten in die Raumladungszone ergibt sich mit

$$j_p(x) = -qD_h \frac{\partial p(x)}{\partial x} :$$

$$j_p(0) = -qD_h \left( A\alpha + \frac{C_1}{L} - \frac{C_2}{L} \right) \quad (\text{II.41})$$

Ist der Halbleiter so dick (mit  $d \gg L$  und  $d \gg \frac{1}{\alpha}$ ), dass keine Ladungsträger zum Rückkontakt gelangen können (was bei bekannten Diffusionslängen [42,43] von einigen  $\mu\text{m}$  auch bei geringen Probendicken gewährleistet ist), kann unter der Annahme  $p(-\infty) = p_0$  (II.40) weiter vereinfacht werden. In (II.40) und (II.41) fallen so alle Terme bezüglich dem Faktor  $C_2$  weg.

Für das Integral (II.40) ergibt sich mit den Ausdrücken  $\Delta p(0) = C_1 + A$  und

$$\Delta p(x) = \Delta p_0 e^{x/L} - A e^{x/L} + A e^{\alpha x} :$$

$$\int_{-z}^0 \Delta p(x) dx = \Delta p_0 L + \frac{I_0 L^2}{D(1 + L\alpha)} \quad (\text{II.42})$$

Für die minimale Konzentration an Überschussladungsträgern ( $\Delta p_0 = 0$ ) im Volumen ergibt sich mit  $L = \sqrt{D\tau}$  für das Integral (II.42):

$$\int_{-z}^0 \Delta p(x) dx = \frac{I_0 L^2}{D(1 + L\alpha)} = \frac{I_0 \tau}{(1 + L\alpha)} \quad (\text{II.43})$$

Durch Korrelation der Diffusionsströme an Vorder- und Rückseite ergibt sich für die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit für diesen Fall:

$$s_{sr}(0) = (A + C_1) = -D_h \left( A\alpha + \frac{C_1}{L} \right) \quad (\text{II.44})$$

Für den Koeffizienten  $C_1$  ergibt sich nun:

$$C_1 = \frac{A(s_r(0) + D_h\alpha)}{s_r(0) + D_h/L} \quad (\text{II.45})$$

Man erhält durch Einsetzen von (II.45) in (II.40) das Integral in Abhängigkeit von der Oberflächenrekombination:

$$\int_{-z}^0 (p(0) - p_0) dx = \left( \frac{D_h + s_{sr}(0)L - L^2\alpha(s_{sr}(0) + D_h\alpha)}{\alpha(s_{sr}(0)L + D_h)} \right) \quad (\text{II.46})$$

Anhand dieses Integrals können nun zwei Grenzfälle unterschieden werden, die auch experimentell angenähert werden können. Bei Potentialen kleiner als das Flachbandpotential ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit sehr hoch und wird für die mathematische Behandlung als unendlich betrachtet (oder auch  $s_{sr}(\infty) \gg D/L$  und  $s_{sr}(\infty) \gg \alpha D$ ). Unter Anlegen einer Spannung, die eine Verarmung der Majoritäten an der Oberfläche schafft, ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit annähernd null ( $s_{sr}(0) \ll D/L$  und  $s_{sr}(0) \ll \alpha D$ ).

$$s_{sr} \rightarrow 0: \frac{A(1 - L^2\alpha^2)}{\alpha} = I_0\tau \quad (\text{II.47})$$

$$s_{sr} \rightarrow \infty: \frac{A(1 - L\alpha)}{\alpha} \quad (\text{II.48})$$

Als Grenzwert  $Q_g$  von (II.47) und (II.48) ergibt sich ein einfacher Zusammenhang, durch den sich bei bekanntem Absorptionskoeffizient ein Mindestwert für die Diffusionslänge bestimmen lässt .

$$Q_g = \frac{A(1 - L^2\alpha^2)}{\alpha} / \frac{A(1 - L\alpha)}{\alpha} = 1 + L\alpha \quad (\text{II.49})$$

Bildet man die Differenz  $D_g$  der beiden Extremfälle, so bietet sich, wenn der Diffusionskoeffizient bekannt ist, die Möglichkeit den Sensitivitätsfaktor  $S$  zu berechnen (s. Abschnitt 2.2.5):

$$D_g = \left( \frac{I_0 \alpha L^2}{D_h} \left( 1 - \frac{1}{1 + L\alpha} \right) \right) \quad (\text{II.50})$$

Damit kann die Konzentration der Minoritätsladungsträger im Volumen berechnet werden. Für die Raumladungszone (also  $W > x > 0$ ) gilt erst einmal unter der Annahme, dass keine Rekombination stattfindet :

$$j_p(x) = j_p(0) + j_{p,gen}(x) = j_p(0) + qI_0(e^{\alpha x} - 1) = q\mu_p E(x) - qD \frac{dp}{dx} \quad (\text{II.51})$$

Durch Integration erhält man  $p(x)$  in Abhängigkeit von Minoritätsladungsträgerstrom aus dem Volumen  $j(0)$ .  $j(0)$  kann durch die Anzahl der Minoritäten  $\Delta p(0)$  ersetzt werden und durch die Bildung der Differenz aus beleuchtetem Fall und Dunkelstrom erhält man  $\Delta p(x)$ . Die Abhängigkeit der Minoritätsladungsträger kann in Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration  $\Delta p(w)$  ausgedrückt werden und es ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\Delta p(x) = \Delta p(w) e^{-(\Delta U(x) - \Delta U)q/kT} \quad (\text{II.52})$$

wobei  $\Delta U$  die angelegte Spannung im Verhältnis zum Flachbandpotential ist. Da nun  $\Delta p(x)$  durch  $\Delta p(w)$  und  $\Delta p(0)$  ausgedrückt werden kann, ergibt sich eine Funktion von  $\Delta p(0)$  in Abhängigkeit von  $\Delta p(w)$ , die genähert folgendermaßen aussieht:

$$\Delta p(0) = \Delta p(w) e^{-q\Delta U/kT} \quad (\text{II.53})$$

Für die Integrale der Minoritätsladungsträger aus Raumladungszone und Volumen ergibt sich also:

$$\int_{-z}^w \Delta p(x) dx = \underbrace{\Delta p(w) L_d \sqrt{2} \phi(\Delta U)}_{\text{Raumladungszone}} + \underbrace{\Delta p(w) L e^{-q\Delta U/kT}}_{\text{Volumen}} + \frac{I_0 L^2}{D(1 + L\alpha)} \quad (\text{II.54})$$

Da der extern gemessene Strom der Oberflächenkonzentration an Minoritätsladungsträgern proportional ist, kann dieser Ausdruck auch in Abhängigkeit von der Oberflächenrekombination und des Ladungstransfers ausgedrückt werden.

$$j(w) = q\Delta p(w)(k_{ct} + s_{sr}) \quad (II.55)$$

wodurch sich nach weiterem Umformen :

$$\Delta p(w) = \frac{I_0 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha L_d \sqrt{2\Delta U q / kt}}}{1 + L\alpha} \right)}{k_{ct} + s_{sr} + \frac{D e^{-\Delta U q / kt}}{L}} \quad (II.56)$$

ergibt. Mit Hilfe dieser Formeln können nun die beiden Grenzfälle von gutem und schlechtem Ladungstransfer bzw. großer und kleiner Oberflächenrekombination unterschieden werden. Diese Extremfälle können in photoelektrochemischen Systemen durch Anlegen einer äußeren Spannung experimentell angenähert werden, da bei hohen anodischen Potentialen die Oberflächenrekombination gegen null geht. Bei gutem Ladungstransfer befinden sich keine Minoritätsladungsträger in der Raumladungszone, sodass dieser Anteil an der Minoritätsladungsträgerkonzentration im Halbleiter vernachlässigt werden kann und nur noch der Anteil des Volumens zur Konzentration der Minoritätsladungsträger beiträgt (mit der Breite der Raumladungszone  $w = L_d \sqrt{2q\Delta U / kt}$ ):

$$\int_{-z}^w \Delta p(x) dx = \frac{I_{Phot} L^2}{D(1 + L\alpha)} = \frac{I_0 e^{-\alpha L_d \sqrt{2q\Delta U / kt}} L^2}{D(1 + L\alpha)} \quad (II.57)$$

Hier wird deutlich, dass die Konzentration der Minoritäten im Fall des guten Ladungstransfers mit der Vergrößerung der Raumladungszone abnimmt.

Wird der Fall des schlechten Ladungstransfers betrachtet, erhält man:

$$\int_{-z}^w \Delta p(x) dx = \Delta p(w) \left( L_d \sqrt{2} \phi(\Delta U) + L e^{-\Delta U q / kt} \right) \quad (II.58)$$

Da der Photostrom direkt proportional mit der Oberflächenkonzentration der Minoritätsladungsträger ( $J_{ct} = k_{ct} \Delta p(w)$ ) ist, ergibt sich ein Zusammenhang (wie sich noch in Abschnitt 2.2.5 zeigen wird) zwischen Photostrom, Oberflächenkonzentration der Minoritätsladungsträger und der gemessenen Mikrowellenreflexion:

$$\frac{J_{ct}}{S\Delta p(w)} \approx \frac{k_{ct}}{\phi(\Delta U)} \quad (\text{II.59})$$

S stellt einen Vorfaktor für die Oberflächenkonzentration dar, um das Mikrowellenreflexionssignal mit der Oberflächenkonzentration der Minoritäten in Bezug setzen zu können (Abschnitt 2.2.5).

#### 2.2.4.2 Quantenausbeute

Um Messungen mit unterschiedlichen Redoxelektrolytkonzentrationen oder Beleuchtungsintensitäten bzw. -wellenlängen zu vergleichen, ist es manchmal dienlich, in der Auswertung der Messdaten mit der Quantenausbeute zu arbeiten. Die Quantenausbeute  $Q$  stellt dabei das Verhältnis aus in Photostrom umgewandelten ( $P_{MES}$ ) zu den eingestrahlt Photonen ( $P_{INT}$ ) dar (II.60). Sie nimmt also dimensionslose Werte zwischen 0 und 1 an<sup>4</sup>.

$$Q = \frac{P_{MES}}{P_{INT}} \quad (\text{II.60})$$

Mit der Anzahl der in Strom umgewandelten  $P_{MES} = \frac{I_{ph} \cdot t}{e_0}$  und der ursprünglich

eingestrahlt Photonen  $P_{INT} = \frac{P \cdot t \cdot \lambda}{hc}$ , wobei  $P$  die Beleuchtungsleistung in [W] ist,

lässt sich für die Quantenausbeute folgende Gleichung aufstellen:

$$Q = \frac{hc \cdot I_{ph}}{e_0 \cdot \lambda \cdot P} \quad (\text{II.61})$$

Um die Leistung  $P$  korrekt berechnen zu können, müssen Größe der belichteten Oberfläche, Reflektion an Phasengrenzen und an der Kristalloberfläche sowie Absorption vom Redoxpaar bei der Beleuchtungswellenlänge miteinbezogen werden.

Die Reflektion an Phasengrenzen kann durch die Fresnellschen Formel und die Brechungsindices  $n_x$  der Medien berechnet werden:

---

<sup>4</sup> In dieser Arbeit nimmt sie bei p-Halbleitern der Anschaulichkeit Werte von null bis minus eins an.

$$R \approx \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (\text{II.62})$$

Die Absorption des Redoxpaares im Elektrolyten bei der eingestrahlten Wellenlänge kann durch Konzentrationsmessreihen im UV/ VIS Spektrometer bestimmt werden.

2.2.5 Wechselwirkung von Mikrowellenstrahlung und Ladungsträgern

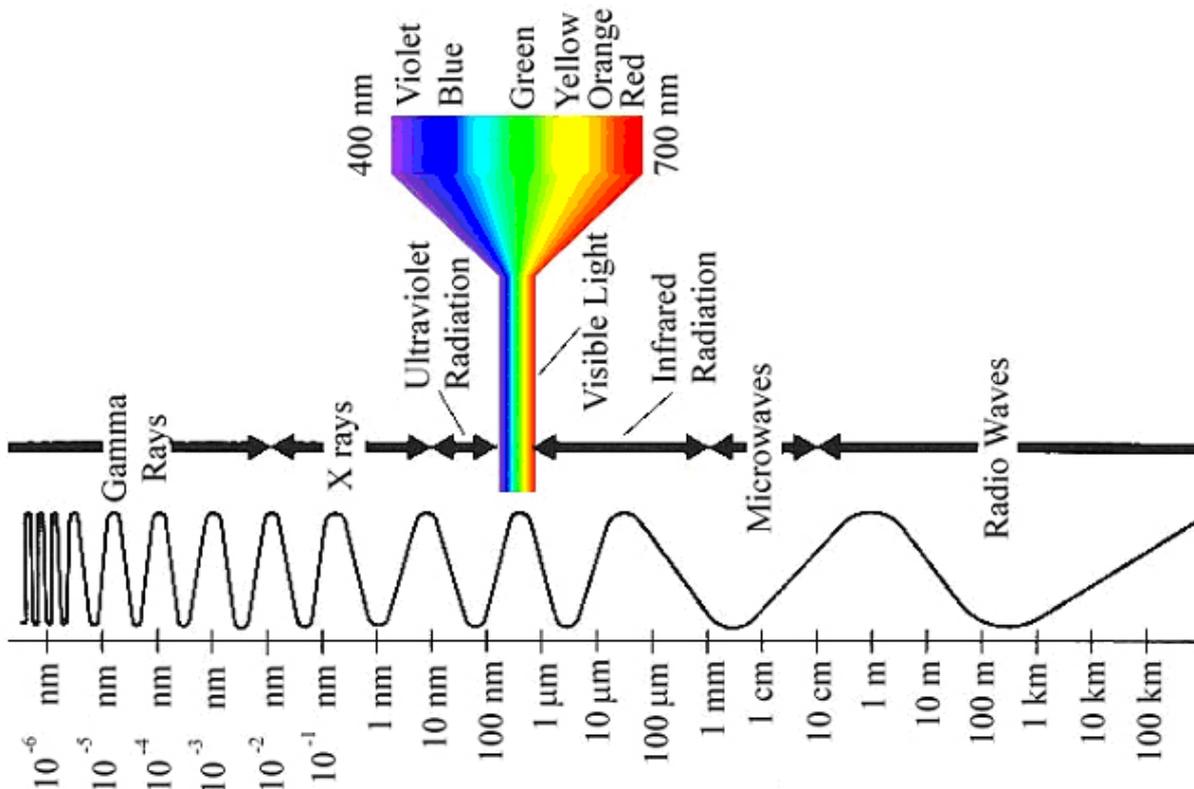


Abb. 18 Elektromagnetisches Spektrum.

Mikrowellenstrahlung befindet sich in einem Frequenzbereich von 1 GHz bis 1000 GHz bzw. einer Wellenlänge von 0,3 cm bis 3 m. Dies entspricht Quantenenergien von  $4 \mu\text{eV}$  bis  $4 \text{meV}$ . Die Anwendungen für Mikrowellen sind vielfältig. Sie reichen vom Satellitenfernsehen über das Radar bis zum Aufwärmen von Fertiggerichten.

Für die Untersuchungen an Halbleitern wird ausgenutzt, dass das elektrische Feld der Mikrowellenstrahlung mit freien Ladungsträgern oder Dipolen wechselwirkt. Lichtinduzierte freie Ladungsträger bewirken eine veränderte (Photo-)Leitfähigkeit der Probe und somit auch eine veränderte Reflektion bzw. Transmission der ursprünglich eingestrahlten Mikrowellenreflexionsleistung.

Wenn Mikrowellenstrahlung mit der Leistung  $P_{\text{in}}$  mit einem Halbleiter wechselwirkt,

wird ein Teil der eingestrahlenen Leistung reflektiert. Die reflektierte Leistung lässt sich mit der Fresnelschen Formel berechnen (für den senkrechten Einfall):

$$R \approx \frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (\text{II.63})$$

mit  $n_1$  als Brechungsindex von Luft und  $n_2$  des Halbleiters. Der Teil der elektromagnetischen Welle, der nicht reflektiert wird, dringt in den Halbleiter ein und interagiert dort mit freien Ladungsträgern, um dann an der anderen Seite des Halbleiters erneut an der Phasengrenze Halbleiter/Luft oder Halbleiter/Elektrolyt reflektiert zu werden. Diese erneute Reflektion verläuft phasenverschoben (Abb. 19). Ist die Schichtdicke des Halbleiter kleiner 1 cm ist eine Unterscheidung zwischen Vorder- und Rückseitenreflexion nicht mehr sinnvoll, da die Wellenlänge der Mikrowelle nicht mehr länger als der Halbleiter selber ist.

Die freien Ladungsträger sind durch die absorbierte Energie der Mikrowellenstrahlung nur zu Intradbandübergängen befähigt. Entweder wird ein Elektron im Leitungsband angehoben oder im Valenzband wird ein Loch mit einem energetisch tiefer liegenden Elektron gefüllt. Die Absorption der eingestrahlenen Mikrowellenleistung hängt also von den freien Ladungsträgern bzw. von der Leitfähigkeit  $\sigma$  der Probe ab:

$$P_{abs} = \int_{xyz} |E_{xyz}|^2 \sigma_{xyz} dx dy dz \quad (\text{II.64})$$

wobei  $E_{xyz}$  das elektrische Feld der Mikrowelle ist. Wird der Halbleiter belichtet, ändert sich die Leitfähigkeit und somit auch die reflektierte Mikrowellenleistung. Es stellt sich ein Zusammenhang zwischen der eingestrahlenen, der absorbierten und der reflektierten Leistung der Mikrowelle ein. Die Änderung der Leitfähigkeit unter Belichtung setzt sich aus der Summe der Änderung der Elektronen- und Löcherleitfähigkeit zusammen:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_n + \Delta\sigma_p = q\Delta n\mu_n + q\Delta p\mu_p \quad (\text{II.65})$$

Unter der Annahme, dass die Änderungen der Leitfähigkeit nicht zu groß ist, kann ein linearer Zusammenhang zwischen der integralen  $\Delta\sigma$ , der stationären reflektierten Mikrowellenleistung  $P_r$  und der photoinduzierten Änderung der reflektierten

Mikrowellenleistung  $\Delta P_r$  multipliziert mit dem Vorfaktor  $S^*$  angenommen werden:

$$\frac{\Delta P_r}{P_r} = S^* \int \Delta \sigma \quad (\text{II.66})$$

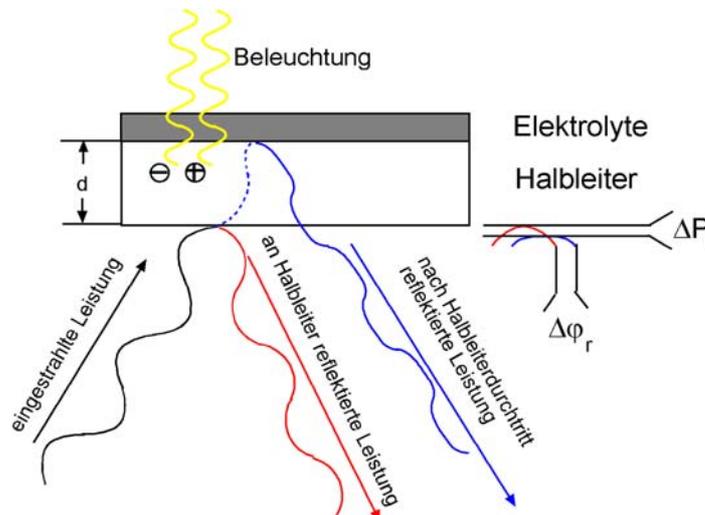


Abb. 19 Wechselwirkung und Reflektion der Mikrowellenstrahlung

Im Falle lateral homogener Belichtung, wie es in dem hier verwendeten experimentelle Aufbau der Fall ist, zeigt sich für die Abhängigkeit der gemessenen Mikrowellenreflexion  $MWR$  folgender einfacher Zusammenhang:

$$MWR = \frac{\Delta P_r}{P_{in}} \propto \Delta P_r \propto \int \Delta \sigma \propto \int \Delta p \quad (\text{II.67})$$

Ist die Anregungsdauer der Belichtungspulses lang gegenüber den Zeitintervall, bis sich ein Gleichgewicht im Halbleiter eingestellt hat (diese Voraussetzung ist notwendig, um die Messungen sowohl bezüglich des Photostromes als auch der Mikrowellenreflexion als stationär zu bezeichnen), so kann die Differenz zwischen der reflektierten Mikrowellenleistung bei Belichtung und ohne Belichtung durch das Integral über alle Minoritätsladungsträger durch die relative Änderung der Mikrowellenreflexion  $MWR$  dargestellt werden (Abb. 20):

$$MWR = S \int_0^d \Delta p(x) dx \quad (\text{II.68})$$

wobei  $S$  mit der Dimension  $\text{cm}^2$  als Empfindlichkeitsfaktor bezeichnet wird. In diesem Empfindlichkeitsfaktor gehen neben der Geometrie des Aufbaus noch die Beweglichkeiten der Ladungsträger und das elektrische Feld der Mikrowelle ein. Er variiert stark mit der Geometrie und Materialeigenschaften des Halbleiters. Theoretisch ist dieser also schwer zu berechnen, kann aber unter einigen Voraussetzungen für die einzelne Messung experimentell bestimmt werden.

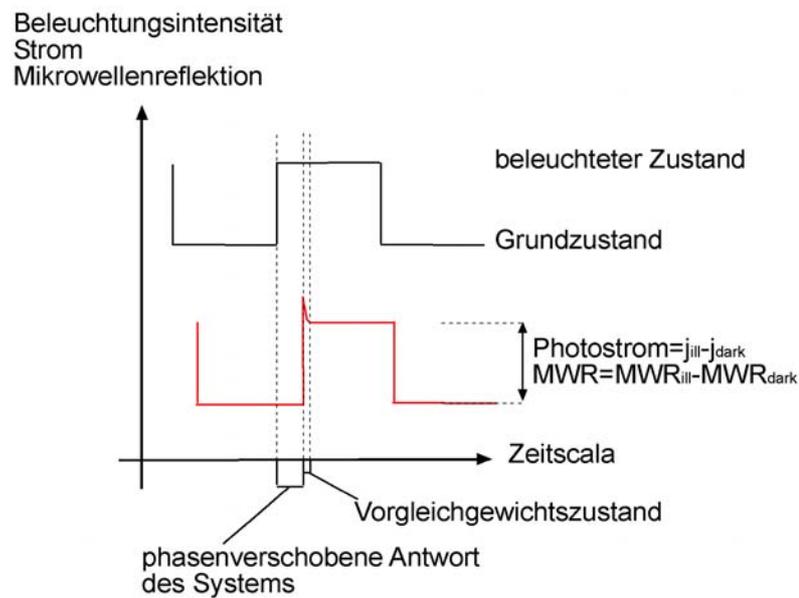


Abb. 20 Prinzip der (gechoppten) modulierten Anregung.

An der Formel (II.68) wird deutlich, welcher Zusammenhang zwischen dem gemessenen Mikrowellenreflexionssignal und den Minoritätsladungsträgern besteht. In Abschnitt 2.2.4.1 wurde eine Betrachtung der Überschussladungsträger bzw. der Minoritätsladungsträger unter Belichtung vorgestellt, mit Hilfe derer nun die gemessene Größe, die Mikrowellenreflexion, in Bezug zu den verbliebenen Minoritätsladungsträgern in Halbleiter gesetzt werden kann. Durch die kombinatorische Messung mit dem Photostrom lassen sich somit nun auch Betrachtungen bezüglich der im Halbleiter verbliebenen Überschussladungsträger und Berechnungen bezüglich der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit und der Ladungstransferkonstante durchführen. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie eine solche Messung aussieht und welche Informationen sich qualitativ ergeben.

### 2.2.5.1 Interpretation von kombinierten Photostrom- und Mikrowellenreflexionsmessungen

Reine Photostrommessungen können nur Auskunft über Ladungsträger geben, die den Halbleiter als Photostrom verlassen haben. Die Mikrowellenreflexion soll als zusätzliche Informationssonde tiefere Einblicke in die Verlustmechanismen der generierten Überschussladungsträger geben (Abb. 16). Durch die Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit freien Überschussladungsträgern lassen sich in Kombination mit der Photostrommessung die Ladungsträger in und außerhalb der Halbleiters beobachten. Es können so Rückschlüsse auf die transferierten, rekombinierten und im Halbleiter verbliebenen Ladungsträger gewonnen werden. Bisherige Untersuchungen an nasschemischen Systemen sind mit dieser Technik hauptsächlich an Silizium durchgeführt worden. Dort kann die Technik der potentialabhängigen photoelektrochemischen Mikrowellenreflexion auf eine große Anzahl an Publikationen in den letzten 20 Jahren zurückgreifen. Erste Versuche mit dieser Methode wurden 1971 an der University of Berkeley durchgeführt [44]. Eine erste Veröffentlichung zu dieser Technik erschien 1982 [45]. Durch die Kombination dieser beiden Techniken zeigten sich schnell Phänomene wie z. B. gestaute Überschussladungsträger, die nicht nach der klassischen Theorie des Photostromes (Gärtner Modell [46]) beschrieben werden konnten. Im klassischen Modell wird vorausgesetzt, dass ein unendlich schneller Ladungstransfer stattfindet und somit kein Stau an Minoritätsladungsträger in der Raumladungszone vorhanden sein kann. Im nächsten Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen aus den Abschnitten 2.2 mit experimentellen Messungen verknüpft, um ein grundlegendes Verständnis für den Zusammenhang zwischen Mikrowellenreflexion und Photostrom in einem solchen System zu bekommen. Es sei hier verwiesen auf zwei Doktorarbeiten [16,19] sowie einen Übersichtsartikel [44].

Für die Interpretation der Mikrowellenreflexionen in Kombination mit Photoströmen bei einem angelegten Potential  $V$  in einer elektrochemischen Zelle gelangen mit dem System Silizium in wässrigen Ammoniumfluoridelektrolyt entscheidende Einsichten. Durch Variation der Konzentration von Ammoniumfluorid im Elektrolyten kann die Oberfläche unterschiedlich konditioniert werden. In wässrigem Elektrolyten wird unter Beleuchtung und bei anodischem Potential die Siliziumoberfläche oxidiert und bildet

damit eine Barriere für die Minoritätsladungsträger. Durch Ammoniumfluorid wird diese Oxidschicht wieder aufgelöst. Ist nun die Auflösungsrate größer als die Bildungsrate, gibt es am Interface einen freien Ladungsdurchtritt. In umgekehrtem Falle bildet sich eine Oxidschicht aus und behindert so den Ladungsübertritt.



Durch diese Konditionierung der Oberfläche kann also der Ladungsdurchtritt verändert und die Auswirkungen auf die Mikrowellenreflexion studiert werden. Des weiteren sind die Materialparameter von Siliziumwafern wie z. B. Diffusionskoeffizient von Ladungsträgern oder Dotierkonzentration sehr genau bekannt, so dass die das System beschreibenden Differentialgleichungen unter Randbedingungen gelöst und berechnet werden können. Anhand dieses Systems können nun die beiden Extremfälle für den Ladungstransfer modelliert werden. In den hier durchgeführten Untersuchungen konnte die Oberfläche nicht durch Bildung oder Abtragen eines Oxides bzw. Isolators konditioniert werden. Deswegen wurde in dieser Arbeit mit verschiedenen Redoxelektrolytkonzentrationen und Beleuchtungswellenlängen und -intensitäten gearbeitet. Wichtig waren vor allem Änderungen der Konzentration des Redoxelektrolyten, um so den Ladungstransfer zu fördern oder zu unterbinden (Abb. 21), und die Änderung der Beleuchtungswellenlänge, mittels welcher sich das Volumen des Halbleiters von der Raumladungszone getrennt beobachten lässt (Abb. 23).

Bietet der Redoxelektrolyt keine Akzeptoren (für p-Leiter) bzw. keine Donatoren (für n-Leiter), so zeigt sich neben dem Photostrom (hier in Quantenausbeuten) eine deutliche Mikrowellenreflexion, sobald die Oberflächenrekombination durch das angelegte Potential gegen Null geht (rote Graphen in Abb. 21). Bietet man den Elektronen an der p-Halbleiteroberfläche Akzeptoren im Elektrolyten, steigt der Photostrom und die Mikrowellenreflexion sinkt, da die Ladungsträger in den externen Stromkreis transferiert werden.

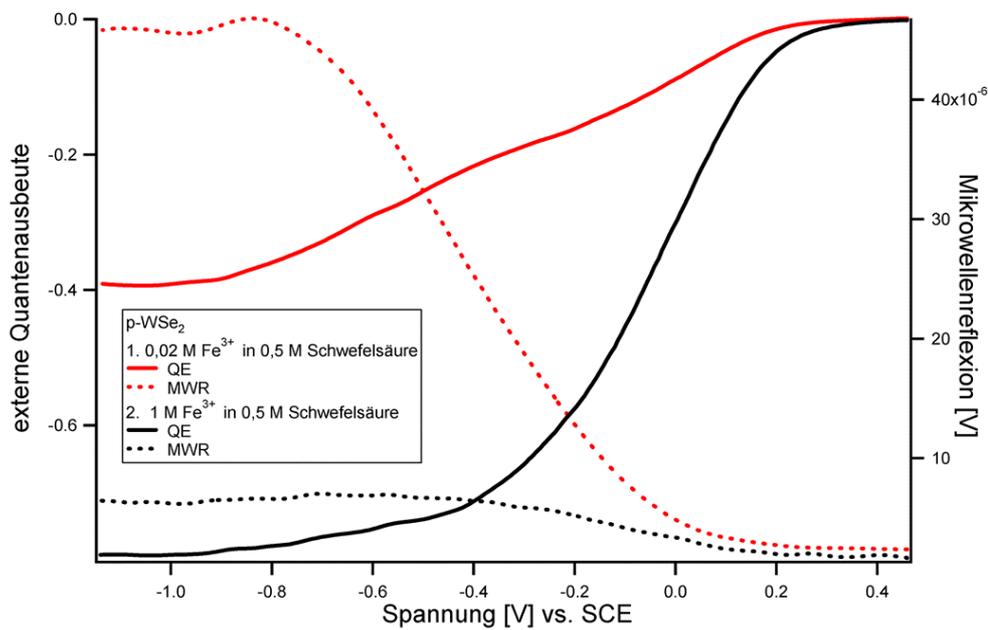


Abb. 21 Quantenausbeuten von p-Wolframselenid bei 626 nm Beleuchtung (1,5 mW/cm<sup>2</sup>) in Eisen(III) in 0,5 M Schwefelsäure.

Dies zeigt, dass mit Hilfe der Variation der Konzentration an Donatoren und Akzeptoren die Extremfälle von gutem und schlechtem Ladungstransfer angenähert werden können. Zu beachten ist dabei aber immer, dass in wässrigem Elektrolyten unter den Bedingungen des schlechten Ladungstransfers immer Überschussladungsträgervernichtung durch Korrosion des Kristalls stattfindet.

Wird die Konzentration des Redoxsystems konstant gehalten und die eingestrahlten Wellenlänge verändert, so lässt sich dadurch das Verhalten der Überschussladungsträger verstärkt in der Raumladungszone (626 nm) oder im Volumen (875 nm) untersuchen. Beobachtet man die Photostromkurven bei 626 nm Anregung, so können Rückschlüsse über Lebensdauer der Minoritätsladungsträger an der Oberfläche des Kristalls gezogen werden, da die Eindringtiefe bei dieser Wellenlänge sehr gering ist ( $\alpha$  ist hier in der Größenordnung  $10^5$  bis  $10^6$  cm<sup>-1</sup>, [47,48], Abb. 22). Im Gegensatz dazu kann mit einer Anregung bei 875 nm ( $\alpha$  ist hier in der Größenordnung  $10^2$  bis  $10^3$  cm<sup>-1</sup>) auch im Volumen des Kristalls angeregt werden (Abb. 22).

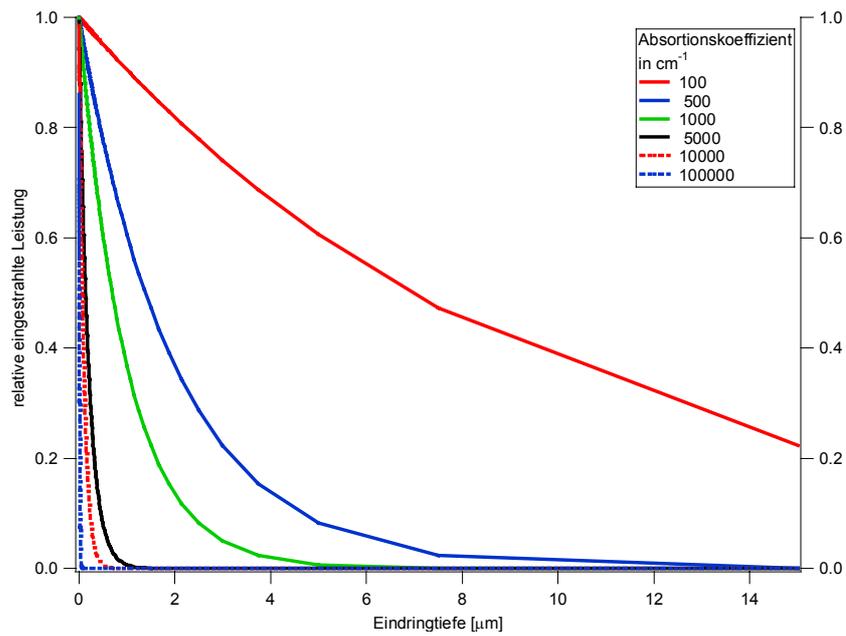


Abb. 22 Berechnete Eindringtiefe der Belichtung für verschiedene Absorptionskoeffizienten nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz.

Die Mikrowellenreflexion ist so durch die Verschiebung der Anregungsprofile einmal durch die Überschussladungsträger der Raumladungszone (schwarze Graphen in Abb. 23) und im anderen Fall durch die Überschussladungsträger des Volumens dominiert (rote Graphen in Abb. 23)

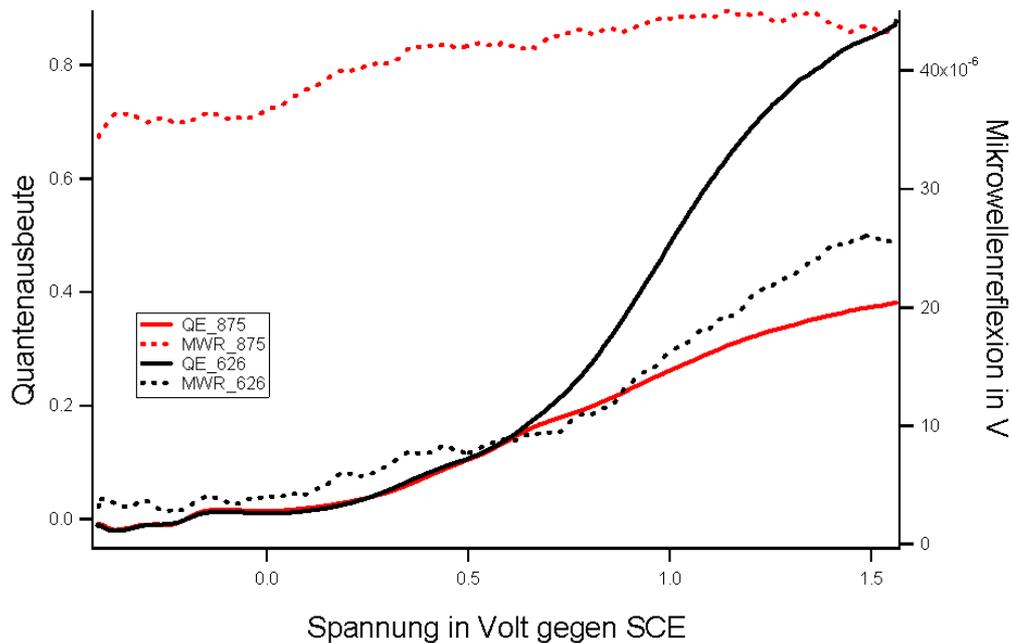


Abb. 23 Quantenausbeute bei 875 nm Anregungswellenlänge ( $0,9 \text{ mW/ cm}^2$ ) bzw. bei 626 nm Anregungswellenlänge ( $0,9 \text{ mW/ cm}^2$ ) mit  $0,25 \text{ M Eisen(II)/Eisen(III)}$  in  $0,5 \text{ M Schwefelsäure}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV/s}$ .

### 2.3 Elektronische und elektrochemische Eigenschaften

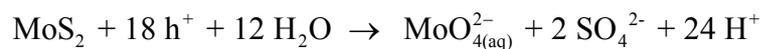
Die Bandstruktur von  $\text{MoS}_2$  zeichnet sich bei lichtinduzierter Anregung durch d-d Elektronenübergänge aus. In Abb. 2 ist ein vereinfachtes Bandmodell zu sehen. Der obere Bereich des Valenzbandes dieser Verbindung wird dabei durch das nichtbindende  $4d_{z^2}$  Orbital des Metalls gebildet. Erst im unteren energetischen Bereich dieses Bandes nehmen die  $3p$  Elektronen des Schwefels an Einfluss zu [49,50]. Bei einer direkten Bandlücke von  $1,8 \text{ eV}$  und einer Breite des Valenzbandes von ca.  $1 \text{ eV}$  nehmen die Elektronen des  $3p$  Bandes erst ab Anregungsenergien von  $3 \text{ eV}$  teil [51,52]. Betrachtet man andere halbleitende Materialien, vor allem die kovalenten Halbleiter, wird offensichtlich, warum  $\text{MoS}_2$  und einige verwandte Verbindungen sich durch eine hohe Stabilität auszeichnen. Bei Cadmiumsulfid oder Cadmiumtellurid z. B. wird die Valenzbandkante aus  $p$  Orbitalen des Chalcogens gebildet und bei lichtinduzierter Anregung von Ladungsträgern wird die Bindung

zwischen Metall und Chalcogen geschwächt und die Verbindung wird anfälliger für Zersetzungsprozesse. Vergleicht man  $\text{MoS}_2$  mit Schichtgitterverbindungen, deren Valenzbandkante durch p Orbitale der Chalcogene gebildet wird, so zeigt sich hier ebenfalls die höhere Stabilität des d-d Überganges gegenüber dem p-d Übergang. Das  $4d_{z^2}$  Orbital ist senkrecht zu den Schichten angeordnet und ermöglichen dadurch einen guten Austausch von Ladungen mit einem Redoxelektrolyten, da es weit in die durch die Schwefelatome dominierte Oberfläche hineinragt [53]. Das Leitungsband von  $\text{MoS}_2$  wird aus den  $4d_{xy}$  und  $4d_{x^2-y^2}$  Orbitalen gebildet. Diese sind im Gegensatz zu dem  $4d_{z^2}$  Orbital parallel zu den Schichten angeordnet.

Die strukturelle Anisotropie der Schichtgitterverbindungen hat, ähnlich wie bei Graphit, zur Folge, dass sich auch die elektronischen Eigenschaften je nach betrachteter Orientierung stark unterscheiden. Die Leitfähigkeiten von Elektronen und Löchern lateral und transversal zu den Schichten können um viele Größenordnungen differieren. In der Literatur sind Quotienten von vertikaler zu horizontaler Leitfähigkeit von 10 bis zu Werten von  $10^3$  berichtet [54-56]. Auch bei den in der Literatur angegebenen Werten für die Leitfähigkeiten selber zeigen sich erhebliche Unterschiede. Einen guten Überblick über die verschiedenen Ergebnisse geben [54,57]. Diese reichen für Molybdändisulfid und –selenid sowie für die Wolframdisulfid und –selenid für Löcher von 5 bis zu  $330 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$  und für Elektronen von 5 bis  $150 \text{ [cm}^2/\text{Vs}]$ . An der Streuung dieser Werte wird deutlich, wie entscheidend das Herstellungsverfahren, die Dotierkonzentration und dessen Spezies selber, die Behandlung sowie Güte der Oberfläche für die Messergebnisse ist. Für die Bestimmung der Diffusionslängen der Ladungsträger in diesen Schichtgitterverbindungen sind bisher nur wenige Untersuchungen durchgeführt worden. Die bestimmten Diffusionslängen bewegen sich im Bereich einiger  $\mu\text{m}$  im Volumen des Kristalls und unter einem  $\mu\text{m}$  bei schlechten Oberflächen [42,58].

Für den idealen Fall einer reinen Van-der-Waals-Oberfläche ist also nur eine sehr geringe (Photo-)Korrosion zu erwarten [59,60]. An einer realen Oberfläche befinden sich jedoch immer Fehlstellen und Kantenabbrüche. Dort befinden sich ungesättigte Bindungen (dangling bonds), die einen großen Einfluss auf das Verhalten von

Dunkelstrom bzw. auf den Wirkungsgrad der Quantenausbeute unter Belichtung besitzen [59,61,62]. Diese ungesättigten Bindungen sind wesentlich reaktiver als die Van-der-Waals-Fläche. Der Zersetzungsprozess von MoS<sub>2</sub> beginnt sowohl bei Dunkelströmen als auch bei Photokorrosionsströmen an diesen ungesättigten Bindungen durch die Adsorption (je nach pH) von Wasser oder Hydroxylionen [59]. Der ablaufende Zersetzungsprozess ist mehrstufig und resultiert in Molybdän(VI)oxid und Sulfat [63]:



In der Literatur wird über eine weitere Anzahl von Zersetzungsprodukten wie Schwefel, Sulfid, Sulfit und metallisches Molybdän berichtet (z. B. [52]). Energetisch liegen die Zustände der ungesättigten Bindungen in der Bandlücke nahe der Oberfläche des Kristalls (Abb. 24).

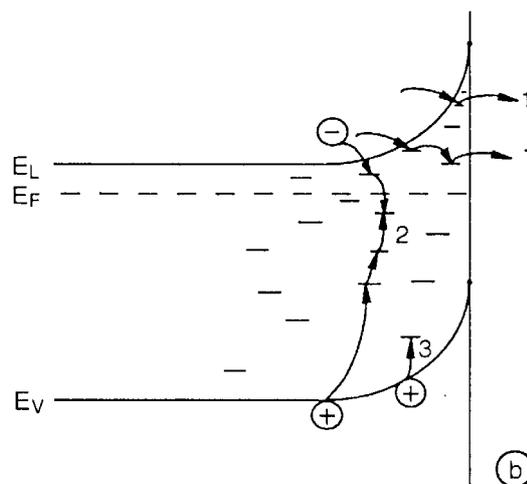


Abb. 24 Verschiedene Verlustprozesse von Ladungsträgern an Oberflächenzuständen. 1) Transport von Elektronen über Defekte in der Raumladungszone. 2) Rekombination in der Raumladungszone und 3) Einfangen von Ladungsträgern (trappen) von Ladungsträgern (aus [41])

Durch sie finden mehrere Verlustprozesse für Ladungsträger statt (Abb. 24). Ladungsträger werden in diesen Zuständen an der Oberfläche eingefangen (getrappt) und rekombinieren.

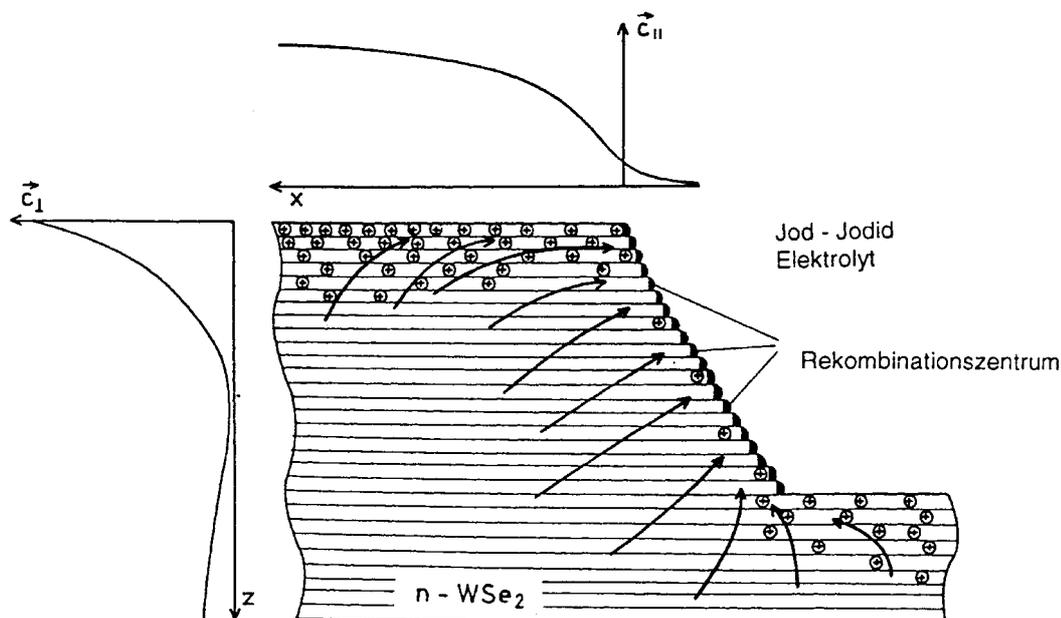


Abb. 25 Darstellung der Ablenkung von lichtinduzierten Minoritätsträgern eines n-Schichtgitterhalbleiters.  $c_{\perp}$  und  $c_{\parallel}$  stellen die Minoritätsträgerkonzentrationen dar (aus [41]).

Durch die hohe Rekombinationsgeschwindigkeit an den Kristallkanten verschieben sich auch die Konzentrationsprofile der Überschussladungsträger an der Oberfläche des Halbleiters (Abb. 25).

Das Verständnis dieser Oberflächenzustände bildet also einen wichtigen Teil der Grundlage für die zukünftige Anwendungen dieser schichtartigen Materialien und ist neben dem Herstellungsprozess das dominierende Thema in der Literatur im Bezug auf photovoltaische Anwendungen dieser Kristalle.

## 2.4 Behandlung von Schichtgitteroberflächen

Um die Verlustprozesse von Ladungsträgern an der Oberfläche der Schichtgitterhalbleiter zu minimieren, wurden in der Literatur verschiedene Wege gewählt. Allgemein wird davon ausgegangen, dass durch die Reduktion von Kristallfehlern hin zu einer annähernd perfekten Van-der-Waals-Oberfläche die

Kristalle noch stabiler gegen Korrosion werden und sich die Quantenausbeuten so weiter steigern lassen. Zu diesen angewandten Methoden zählen z. B. photochemisches Ätzen oder Absättigen der ungesättigten Bindungen an Kristallbruchkanten. Eigentliches Ziel dieser Behandlungen ist es, die Defektdichte der Oberfläche zu reduzieren. Die ersten Publikationen über die chemische Behandlung zur Reduktion der Oberflächenzustände wurde von Parkinson et. al. veröffentlicht [64,65]. Die Strategien, die sich mit der Zeit entwickelten, beruhen auf folgenden Überlegungen. Durch die Adsorption eines Moleküls an einer ungesättigten Molybdänbindung werden an diesem Metallatom keine Ladungen mehr getrappt. Erste Versuche wurden mit 1,2 Diphenylphosphinoethan durchgeführt (Abb. 26). Der Dunkelstrom sinkt, und das Leerlaufpotential und der Photostrom steigen. Diese Ergebnisse führten im nächsten Schritt zu Komplexbildner wie EDTA (Ethylendiamintetraacetat) und DTPA (Diethylendiaminopentacetat). Auch mit diesen Verbindungen ließen sich Verbesserungen der Charakteristik erreichen [66,67].

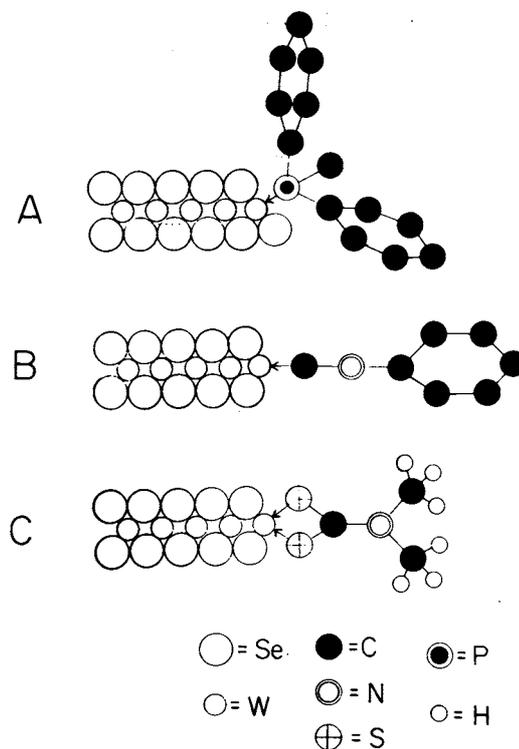


Abb. 26 Adsorption von A) 1,2 Diphenylphosphinoethan, B) Phenylisocyanid und C) Dimethylditiocarbamat an ungesättigten Molybdänbindungen (aus [64])

Ein anderer Ansatz ist die semi-Intercalation von Verbindungen mit erhöhter

Elektronendichte zwischen den Van-der-Waals-Flächen an den Kristallkanten (Abb. 27). Diese Substanzen müssen allerdings einen „Anker“ besitzen, um zu verhindern, dass sie weiter in den Kristall diffundieren. Der positive Effekt, der sich ebenfalls wieder in der Reduktion von Dunkelstrom und der Steigerung des Photostromes zeigt, wird bei diesen Verbindungen durch die erhöhte p-Elektronendichte in der Umgebung der ungesättigten Molybdänbindung begründet [64,68]. Ein weiterer Grund, der in diesen beiden Literaturstellen unerwähnt bleibt, ist die verbesserte Stabilität gegen Korrosion, die durch den tert.-Buthylrest bewirkt wird. Dieser schirmt die Kristallkanten durch seinen aliphatischen Charakter von dem Elektrolyten ab und verhindert die Korrosionsreaktion.

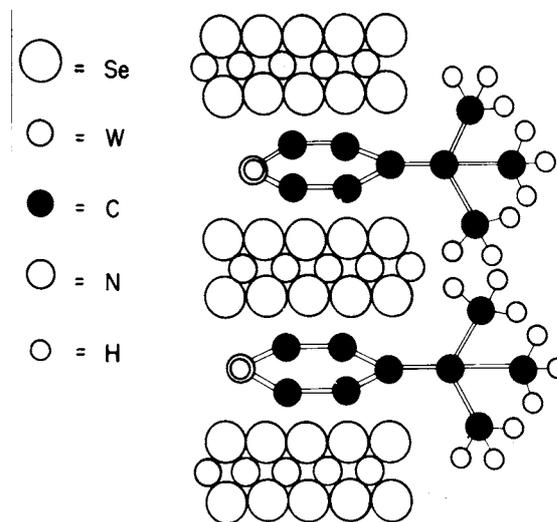


Abb. 27 Semi-Intercalation von tertiär-Buthyl-pyridin (aus [64])

Durch die Adsorption der Redoxelektrolytspezies kann der Ladungstransfer ebenfalls effektiv verbessert werden. Besonders die Adsorption von  $I_3^-$  erwies sich als sehr förderlich für die Effizienz der photoelektrochemischen Zelle [61,69,70]. Triiodid fungiert hier als effektiver Ladungstransfermediator [71,72]. Weitere in der Literatur angewandete Methoden sind das Photoätzen, ein kontrollierter Photokorrosionsprozess, bei dem ausgenutzt wird, dass die Kristallkanten wesentlich reaktiver sind und somit zuerst die defektreichen Lagen von der Oberfläche abreagieren [11,73-77] und die Passivierung der Kristallkanten durch organische,

nicht leitende Polymere [78,79] die als Isolatoren die reaktiven Kristallkanten von dem Elektrolyt trennen und die Korrosionsreaktion dadurch unterdrücken.

Für die Adsorption an der Kristalloberfläche wurden in dieser Arbeit Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften gewählt. Intensiver wurde die Wechselwirkung von Molybdändisulfid mit Cystein, EDTA und Tween 80 untersucht. Diese drei Verbindungen sollten verschieden Aspekte der Wechselwirkung von Halbleiteroberfläche und Elektrolyt beleuchten.

Bei Cystein handelt es sich um eine Aminosäure (Abb. 90), die eine bedeutende Rolle in Ladungstransfer biologischer Systeme spielt. Sie besitzt auf engem Raum drei funktionelle Gruppen (Thiol-, Carbonyl- und Aminogruppe). In den Cubanclustern  $Fe_4S_4$  des Ferredoxins und anderen Redoxproteinen übernimmt diese Aminosäure den Ladungstransfer von den anorganischen Metallclustern in die Proteinmatrix [80]. In der Literatur wird sogar berichtet, dass diese Cysteinbrücken zwischen Protein und anorganischem Reaktionszentrum nicht anfällig für Mutationen sind, was nahe legt, dass Cystein als Elektronentransferbrücke in der Natur anderen Aminosäuren überlegen ist [81]. In Biosensoren wird diese Aminosäure verwendet, um eine Brücke zwischen dem anorganischen und organischen Teil eines solchen Sensors zu schaffen. Dafür wird Cystein z. B. mit Hilfe der Thiolgruppe auf Gold adsorbiert. Mittels der anderen funktionellen Gruppen werden Redoxproteine wie die Kupfer-Zink-Superoxid-Dismutase (SOD) an der Oberfläche immobilisiert [82], um so den Ladungstransfer unter definierten Bedingungen ablaufen zu lassen. Wird Cystein an nanokristallinem Titandioxid adsorbiert, so können unter Beleuchtung Schwermetalle reduziert und organische Substanzen oxidativ zersetzt werden. In beiden Fällen findet der Elektronen- bzw. Löchertransfer über die Aminosäure statt [83,84]. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass Thiole mit polykristallinem und amorphen  $MoS_2$  zwei energetisch unterschiedliche Bindungen eingehen [85,86]. Mit Hilfe von Cystein kann voraussichtlich die Wechselwirkung von  $MoS_2$  mit einer Ladungstransferbrücke untersucht werden.

Substanzen wie EDTA und NTA sind gute Chelatkomplexbildner. Sie besitzen Carbonyl- und Aminogruppen, die bevorzugt oktaedrische Komplexe bilden. Von

diesen Komplexbildnern ist aus der Literatur bereits bekannt, dass sie positive Effekte auf die Quantenausbeuten von Schichtgitterverbindungen besitzen (s. o.). Sie interagieren mit den ungesättigten Bindungen des Molybdäns. Dadurch wird vermutlich die Rekombination an solchen Interbandzuständen vermindert. Von solchen Komplexmierungsmitteln ist bisher nicht bekannt, dass sie als Ladungstransferbrücken wirken. Mit Hilfe der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexion sollte untersucht werden, wie sich die energetische Verschiebung solcher Zwischenbandzustände auf die Minoritätsladungsträger im Halbleiter auswirken.

Verbindungen der Tween-„Klasse“ (Abb. 95, Abb. 94, Abb. 96) sind ebenfalls als Komplexbildner bekannt. Sie werden auch als oberflächenaktive Substanzen (Tenside) verwendet. Die grundlegende Struktur, die allen Tweenverbindungen gemein ist, basiert auf dem Ring einer kondensierten Hexose (Sorbitol), an deren restlichen Alkoholfunktionen sich Polyoxoethylengruppen befinden. Diese Polyoxoethylengruppen bilden den polaren Teil dieses Moleküls, der mit dem ungesättigten Molybdän eine chemische Bindung eingehen kann. Durch Veresterung werden an bestimmte Alkoholfunktionen Fettsäuren angebunden. Dadurch besitzen diese Moleküle neben den polaren Polyoxogruppen noch zusätzlich lange aliphatische Ketten. Diese können durch ihren hydrophoben Charakter einen effektiven Schutz der Kristallkanten vor dem Angriff durch Wasser bieten.