

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Rückkontakt

Im ersten Teil der praktischen Arbeit sollte überprüft werden, inwieweit sich die Technik und Resultate der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexionsmessungen von so definierten und in seinen Eigenschaften bekannten Proben wie Silizium auf weniger bekannte und untersuchte Systeme wie Schichtgitterhalbleiter anwenden lassen. Kommerziell erworbene Siliziumwafer weisen in ihren Materialparametern (Dotierungskonzentration, Ladungsträgerbeweglichkeiten, Schichtdicken, etc.) eine große Homogenität auf. Das Verhalten von Silizium als Solarzellenmaterial ist gut erforscht und dokumentiert. An Schichtgitterhalbleitern finden seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts Untersuchungen statt. Die Literatur zeigt zwar universelle Materialeigenschaften dieser Verbindungen auf. Im Detail sind aber die Materialparameter noch sehr unterschiedlich, was vermutlich an der schwierigen Herstellung homogener Einkristalle und Chargen liegt. Da Intercalation bei diesen schichtartigen Strukturen ein sehr verbreitetes Phänomen ist, musste untersucht werden, welches Metall sich als Rückkontakt für dieses Material eignet. Im Falle von Proben, die für Messungen kurz nach der Herstellung verwendet werden, ist Intercalation weniger ein Problem. Für die elektrochemischen Zellen, die hier verwendet wurden, musste aber gewährleistet sein, dass das Kontaktmaterial so wenig wie möglich in die Lagen zwischen die Schichten wandert, da die Zellen über längere Zeiträume intensiv genutzt wurden. Zwar kann ein Intercalation für eine Kontaktbildung sehr förderlich sein (siehe Grundlagen), doch bei Materialien, die als dünne Schichten zum Einsatz kommen sollen, ist dies sehr kritisch. Bei Silber und einem Gallium-Indium-Eutektikum bestand die Gefahr der Intercalation [30,94-96]. Von Platin ist dies bisher nicht berichtet worden. Bevor die Kontakte zwischen Kupferträger und Halbleiter durch das Kontaktmaterial gefertigt wurden, musste durch Abziehen der obersten Kristallschicht zuerst eine frisch präparierte Oberfläche geschaffen werden.

Bei dem Kontaktmaterial mit Silber handelt es sich um einen leitenden 2 Komponenten Epoxydkleber der Firma Panacol<sup>10</sup>. Das Indium-Gallium-Eutektikum wurde am Hahn Meitner Institut hergestellt<sup>11</sup>. Der Kontakt mit Platin wurde auf der Basis einer streichfähigen, schnelltrocknenden Paste hergestellt<sup>12</sup>.

Mit der verwendeten Platinpaste lassen sich wie mit den energetisch besser gelegenen Kontaktmaterialien ebenfalls ohmsche Kontakte herstellen. Hier dominiert nicht der thermionische Prozess den Durchtritt der Ladungsträger am Rückkontakt, sondern ein Tunnelprozess oder ein Prozess über Oberflächenzustände (Abb. 9 und Abb. 10 in 2.2.2). Eine Strom/Spannungskurve mit annähernd idealer Charakteristik für einen ohmschen Platinkontakt ist in Abb. 39 und Abb. 40 dargestellt.

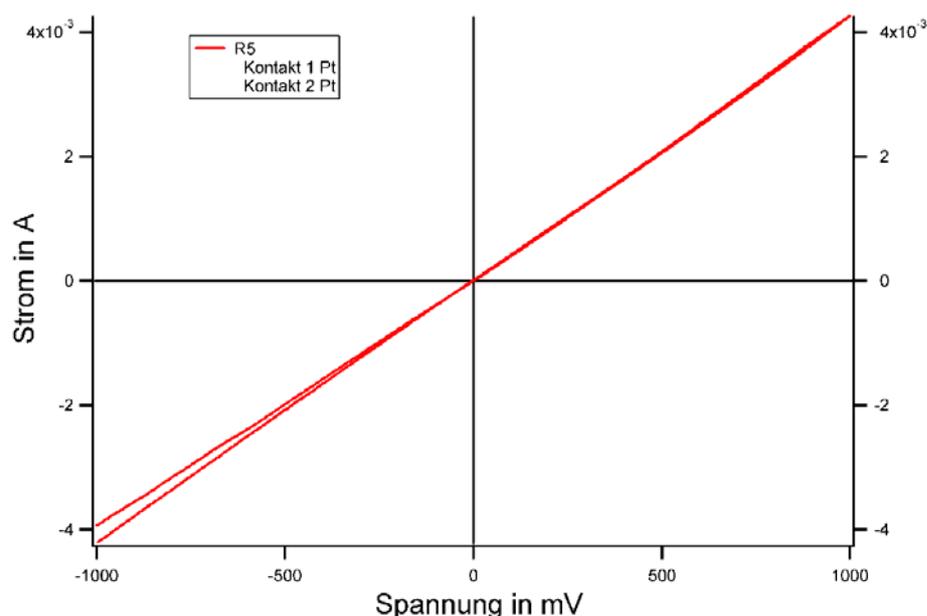


Abb. 39 Kontakttest vom synthetischen Kristall R5 im Metall(1)/Halbleiter/Metall(2) Anordnung mit Metall(1): Platin (ca. 25 mm<sup>2</sup>) und Metall(2):Platin (5 mm<sup>2</sup>).  $R= 12,5 \Omega\text{cm}^2$

---

<sup>10</sup> Firma Panacol, Elecolit 3025

<sup>11</sup> Am Hahn Meitner Institut hergestelltes eutektisches Gemisch der beiden Metalle.

<sup>12</sup> SPI supplies; 569 East Gay Street, West Chester, PA 19380, USA; <http://www.2spi.com/>

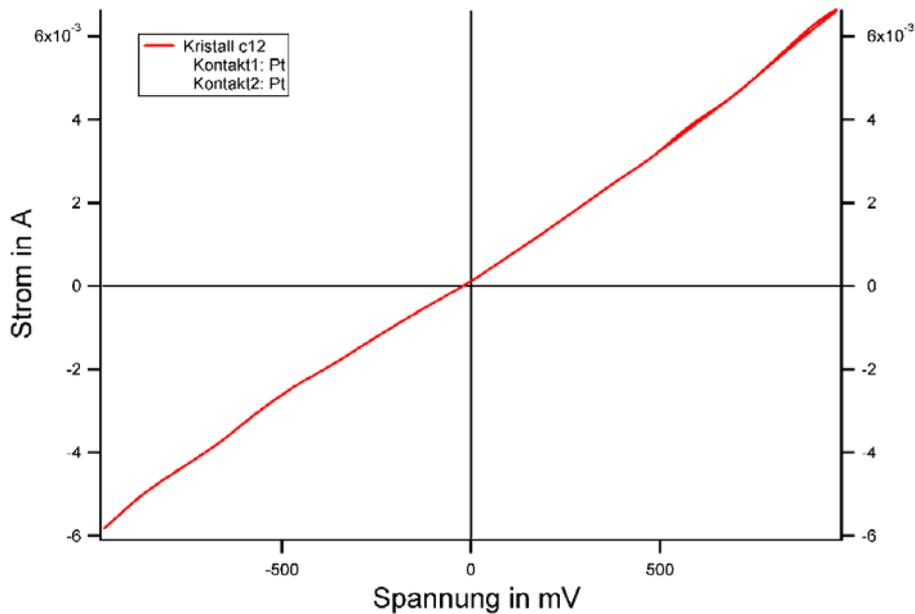


Abb. 40 Kontakttest vom synthetischen Kristall c12 im Metall(1)/Halbleiter/Metall(2) Anordnung mit Metall(1): Platin (ca. 30 mm<sup>2</sup>) und Metall(2):Platin (6 mm<sup>2</sup>).  $R= 9,9 \Omega\text{cm}^2$

Im allgemeinen wiesen die Strom/Spannungskurven nicht solch idealen Charakteristiken wie in den vorherigen beiden Graphen auf. Typisch waren die in Abb. 41 gezeigte Charakteristik. Es zeigte sich, dass unabhängig vom Kontaktmaterial immer wieder Abweichungen vom idealen Verhalten zu beobachten waren.

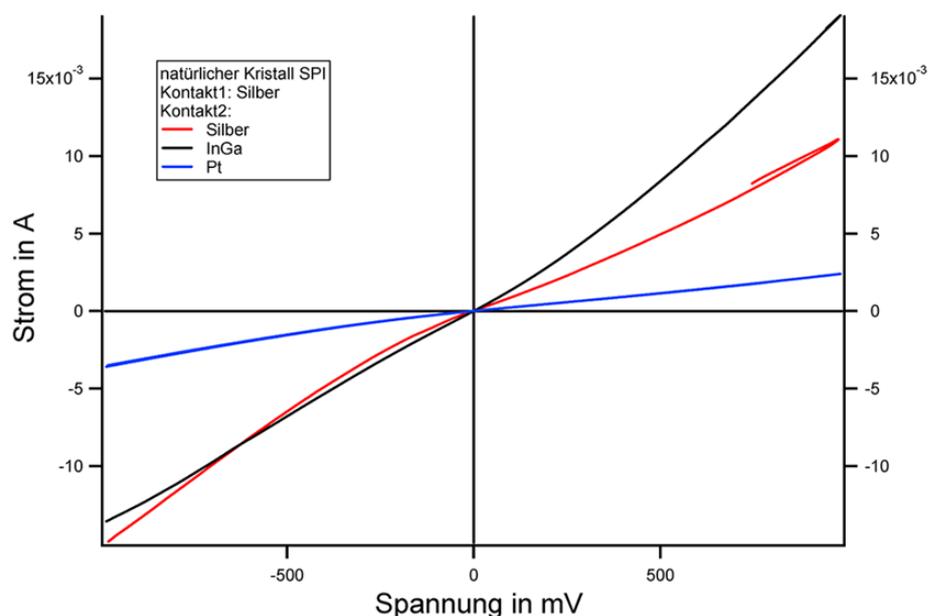


Abb. 41 Rückkontakttest eines natürlichen MoS<sub>2</sub> Kristalls mit verschiedenen Kontaktmaterialien.

Probe	Kontaktmaterial	Oberfläche [mm <sup>2</sup> ]	R* [mΩ]	R [Ωcm <sup>2</sup> ]
nat. MoS <sub>2</sub> (SPI)	Platinpaste	6	240	4,00
nat. MoS <sub>2</sub> (SPI)	Silberepoxyd	8	100	1,25
nat. MoS <sub>2</sub> (SPI)	InGa Eutektikum	6	70	1.12
synth. MoS <sub>2</sub> (R5)	Platinpaste	5	400	8,00
synth. MoS <sub>2</sub> (R5)	Silberepoxyd	7	100	1,40

Tab. 2 Einige ermittelte Werte der Durchtrittswiderstände mit verschiedenen Kontaktmaterialien.

Das Fertigen des Kontaktes war nicht immer ohne Probleme zu bewerkstelligen, so dass das Messen der Oberfläche des gebildeten Kontaktes mit einem großen Fehler behaftet ist. Die Tendenzen bezüglich des Durchtrittswiderstandes wiederholten sich aber in alle Messungen. Die Rückkontakte mit der Platinpaste besitzen die größten Durchtrittswiderstände, liegen aber zumeist in einem Bereich unter 10 Ωcm<sup>2</sup>. Bei den anderen beiden verwendeten Kontaktmaterialien lagen die Durchtrittswiderstände bei

Werten von wenig größer als  $1 \Omega\text{cm}^2$  (Tab. 2). Da die Wahrscheinlichkeit der Intercalation von Silber und besonders bei dem InGa Eutektikum hoch ist, wurde der höhere Durchtrittswiderstand in Kauf genommen, um eine bessere Reproduzierbarkeit über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten.

#### **4.2 Zusammensetzung und elektronische Parameter (ERDA und Hall-Messungen)**

Mittels ERDA wurde die Zusammensetzung von drei natürlichen und einem synthetischen Einkristalls analysiert. Die Proben wiesen alle an der Oberfläche typische Verunreinigungen wie Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff auch nach frischen Abziehen der obersten Van-der-Waals-Schicht auf. Bei der Probe des natürlichen Kristalls aus Australien wurde zuerst die oberste Schicht entfernt und anschließend eine Reinigung mit:

- heißer (40-50 °C) 1 M KOH für 1h
- und ausgiebiges Spülen mit milli-Q Wasser

durchgeführt. Wie die ERD Analyse zeigt, ist die Oberfläche in diesem Fall ebenfalls nicht frei von Adsorbaten aus der Raumluft. Die Konzentration von Wasserstoff und Kohlenstoff ist sogar geringfügig höher. Die stöchiometrischen Verhältnisse von Molybdän zu Schwefel lagen bei allen Proben bei 1 zu 2 und in den bei diesem Verfahren üblichen relativen Fehlergrenzen von ca. 2 %. Die natürlich gewachsenen Kristalle wiesen auch im Volumen Verunreinigungen durch andere Metalle auf. Unabhängig vom Bildungsort scheint Eisen beim Wachstumsprozess eingebaut zu werden. Auch der untersuchte synthetische Kristall wies im Volumen noch Einlagerungen anderer Atome als Molybdän und Schwefel auf. Diese müssen während des Herstellungsprozesses eingebaut worden sein, da dieser Prozeß selber in einer geschlossenen Quarzglasampulle durchgeführt wird. Der Sauerstoff kommt vom Ausgangsmaterial  $\text{MoO}_3$ . Das Silizium löst sich wahrscheinlich aus der Quarzglasampulle während des Hochtemperaturherstellungsprozesses.

Probe	Mo [at%]	S [at%]	C [at%]	O [at%]	H [at%]	Andere Elemente [at%] (bulk)
<b>Australien</b>	31,2	64,1	0,5 (s)	0,25 (s)	1 (s)	Fe: 0,2 Si: 0,2 K: 0,4
<b>Norwegen</b>	33,6	65,2	0,3 (s)	0,3 (s)	0,5 (s)	Fe oder Ni: 0,05
<b>SPI</b>	99		0,3 (s)	0,3 (s)	0,4 (s)	Fe: 0,1
<b>R5</b>	32,3	62,9	0,5 (s)	2 (s)	0,9 (s)	O: 1 Si: 1

Tab. 3 Ergebnisse der ERDA Messungen. (s) bedeutet an der Oberfläche und (bulk) im Volumen des Kristalls.

Durch die ERDA-Messungen zeigt sich, dass die verwendeten Kristalle, ob natürlich oder synthetisch, stöchiometrische Verbindungen von Molybdändisulfid sind. Die festgestellten Verunreinigungen sind hauptsächlich an der Oberfläche adsorbiert. Oxide werden durch den Reinigungsprozess vor der Messung von den natürlichen Proben effektiv entfernt. Im Volumen des Kristalls sind Verunreinigungen mit einem prozentualen Anteil um 1% sehr klein. Zwei der natürlichen Proben wiesen Einlagerungen auf. In einem Fall war nicht zu unterscheiden, ob es sich um Eisen oder Nickel handelte. Für die elektronischen Eigenschaften dieser Kristalle haben aber selbst diese kleinen Verunreinigungen starke Auswirkungen. Überlegt man sich, dass bei einer Dichte von  $5 \text{ g/cm}^3$  und einem Molgewicht von  $160 \text{ g/Mol}$ , eine Dotierung von  $1 \cdot 10^{16}$  Atomen pro  $\text{cm}^3$   $0,00005 \%$  ausmacht, wird deutlich in welchem Maßstab sich diese hier gefundenen Verunreinigung bewegen. Dies mag einer der

Gründe für die vielfach unterschiedlichen Materialparameter in der Literatur sein.

Die Hall-Messungen wurden ebenfalls mit natürlichen und synthetischen Einkristallen durchgeführt. Es wurden eine Vielzahl von Proben angefertigt. Aber nur ca. jede dritte zeigte keine Probleme bei der Kontaktierung und lieferte reproduzierbare Ergebnisse. In Tab. 4 sind einige Messergebnisse dargestellt. Als Kontaktmaterialien wurde Silberepoxyd, ein Indium-Gallium-Eutektikum, Platinpaste und aufgedampftes Gold verwendet.

Probe	Kontaktmaterial	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$ R_H $ [ $\text{cm}^3/\text{As}$ ]	$\mu_{\text{Hall}}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	n p [ $\text{cm}^3$ ]	
nat. p-MoS <sub>2</sub> (Norwegen)	Gold	1,5 (>0,1)	53,8 (8,1)	37,1 (5,6)		1,16 (0,1)*10 <sup>17</sup>
nat. n-MoS <sub>2</sub> (SPI)	Silber- epoxyd	4,9 (0,9)	80,1 (17)	16,3 (3,4)	7,8 (1,9)*10 <sup>16</sup>	
nat. n-MoS <sub>2</sub> (Australien)	Silber- epoxyd	0,3 (0,1)	6,31 (3)	21,0 (12,2)	9,9 (4,7)*10 <sup>17</sup>	
nat. p-MoS <sub>2</sub> (Australien)	Platin	0,2 (0,1)	9,5 (4)	47,5 (25,3)		6,6 (1,9)*10 <sup>17</sup>
synth. n-MoS <sub>2</sub> (r5)	Gold	21,5 (>0,1)	604,3 (1,4)	28,0 (>0,1)	1,0 (>0,1)*10 <sup>16</sup>	
synth. n-MoS <sub>2</sub> (r12)	Gold	1,7 (>0,1)	34,2 (15)	20,6 (9)	1,8 (0,8)*10 <sup>16</sup>	
synth. n-MoS <sub>2</sub> (r15)	In/Ga	4,0 (1,9)	101,0 (36)	25,4 (9,2)	6,1 (2,2)*10 <sup>16</sup>	

Probe	Kontakt- material	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$ R_H $ [ $\text{cm}^3/\text{As}$ ]	$\mu_{\text{Hall}}$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	n p	
					[ $\text{cm}^3$ ]	
synth. n-MoS <sub>2</sub> (r15)	Silber- epoxyd	7,4 (1,1)	174,4 (15)	23,6 (4,1)	3,6 (0,3)*10 <sup>16</sup>	
synth. n-MoS <sub>2</sub> (r15)	Platin	7,8 (1,4)	185,2 (12)	23,8 (4,6)	3,4 (0,2)*10 <sup>16</sup>	
synth. n-MoS <sub>2</sub> (c12)	Silber- epoxyd	5,7 (>0,1)	142,2 (88)	24,9 (15)	4,4 (2,7)*10 <sup>16</sup>	

Tab. 4 Ergebnisse der Leitfähigkeits- und Hall-Messungen. In Klammern sind die Fehler der Messungen angegeben.

Beim Betrachten der Ergebnisse fällt als Erstes auf, dass die natürlichen Kristalle geringere spezifische Widerstände als die synthetisch hergestellten aufwiesen. Dies beruht auf dem hydrothermalen Herstellungsprozess, der nicht unter derart reinen Bedingungen wie im Labor abläuft und wodurch mehr Fremdatome eingebaut werden. Zu beachten ist die geringe Beweglichkeit der Elektronen (bei n-Leitern) im Verhältnis zu den Beweglichkeiten der Löcher bei den p-Leitern. Eigentlich erwartet man bei leitenden oder halbleitenden Festkörpern eine höhere Beweglichkeit für Elektronen (dies liegt an den unterschiedlichen effektiven Massen der Ladungsträger). Für Silizium liegen die Beweglichkeiten (hier aus [97]) bei 1500  $\text{V}/\text{cm}^2\text{s}$  für die Elektronen und 600  $\text{V}/\text{cm}^2\text{s}$  für die Löcher. Auch bei Verbindungshalbleitern wie Galliumarsenid liegen die Beweglichkeiten der Elektronen deutlich über denen der Löcher (8500 und 400  $\text{V}/\text{cm}^2\text{s}$  auch aus [97]). Durch die Anisotropie der Kristallstruktur besitzen die Ladungsträger in Schichtgitterhalbleitern stark unterschiedliche Beweglichkeiten entlang und entgegen den Van-der-Waals-Flächen. Der Kontakt wurde auf einer Van-der-Waals-Fläche mit einer hohen Defektdichte hergestellt. Dies bedeutet, dass, auch wenn ein Grossteil der Ladungen durch Oberflächenzustände durchtritt, der Ladungsdurchtritt durch die Van-der-Waals-Oberfläche ebenfalls einen Einfluss auf die gemessene Beweglichkeit ausübt.

Dies könnte die höhere Beweglichkeit der Löcher erklären da der Kontakt der Van-der-Waals-Oberfläche und dem Metall auf der Kopplung des valenzbandkanntebildenden Orbitals der Löcher im Halbleiter und dem Kontaktmaterial hergestellt wird. Die Valenzbandkannte wird durch das  $4d_{z^2}$  des Molybdäns gebildet und ragt weit in die Van-der-Waals-Fläche hinein wodurch sich ein besserer Durchtritt für die Löcher gegenüber den Elektronen ergibt.

### 4.3 Untersuchungen der Oberflächen

Die Oberflächen wurden mittels AFM, TEM (Transmission Electron Microscopy) und XPS untersucht. Bei den bildgebenden Verfahren (AFM und TEM) zeigten beide Methoden eine teilweise ideale Van-der-Waals-Oberfläche (Abb. 42).

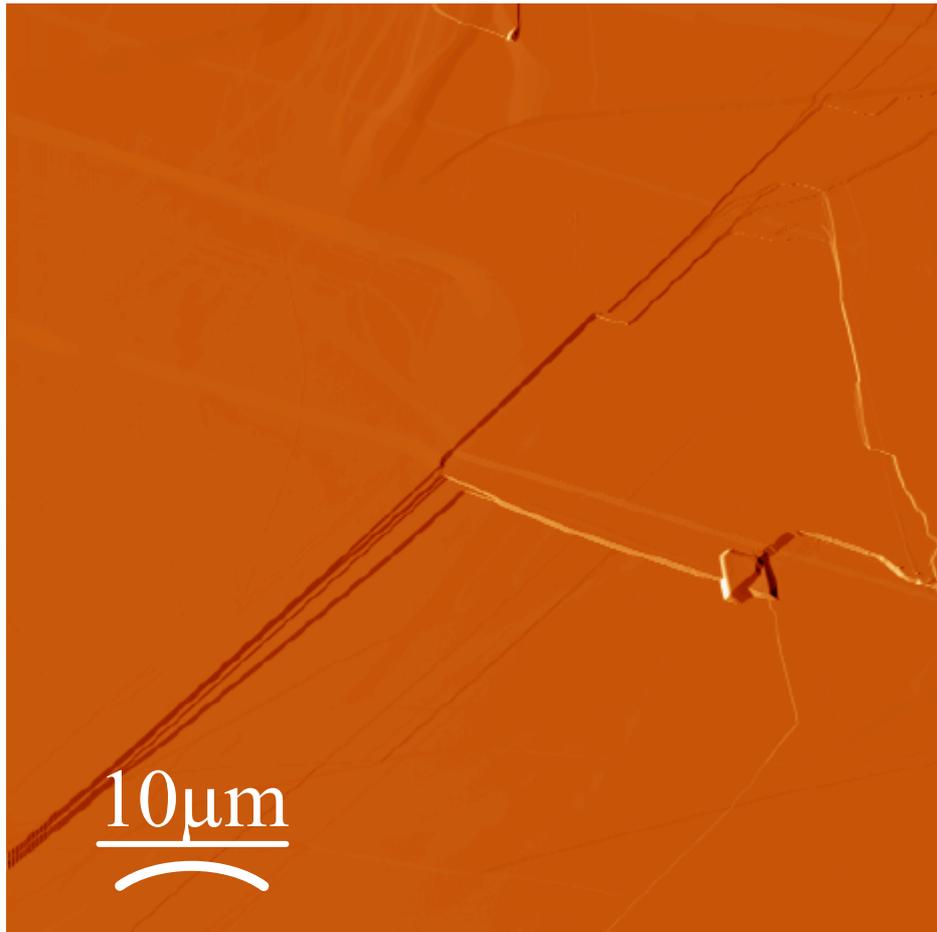


Abb. 42 AFM Aufnahme eines synthetischen Kristalls. Deutlich zu erkennen Kristallabbruchkanten an denen sich die dangling bonds befinden.

Es gab aber immer Bereiche, die eine nicht ideale Van-der-Waals-Oberfläche aufwiesen, auch wenn die oberste, gealterte Schicht unmittelbar vor der Messung

entfernt wurde. Es zeigten sich Schraubversetzungen<sup>13</sup> und Verwerfungen sowie kleine Kristallite (Abb. 43). Letztere ließen sich zum Grossteil durch gründliches Spülen von der Kristalloberfläche entfernen.

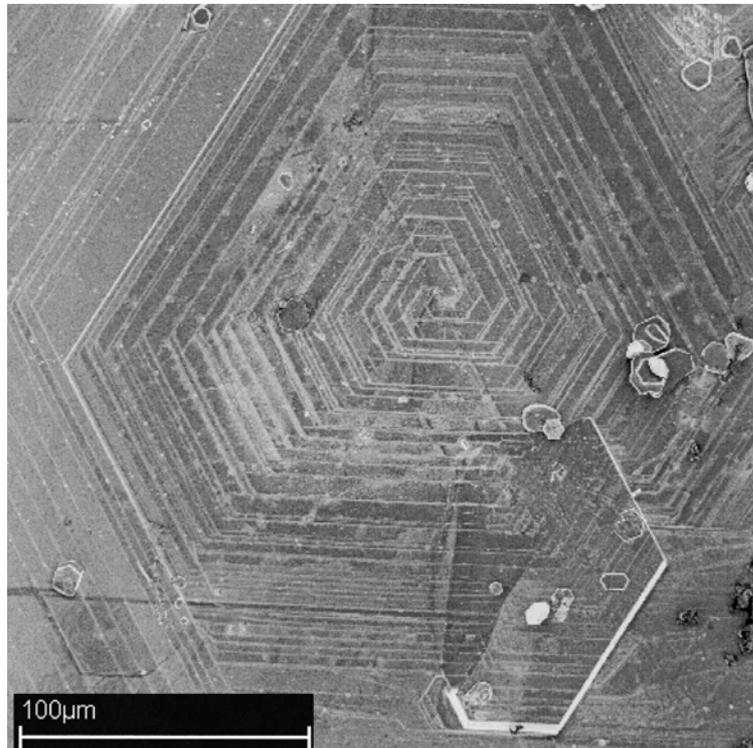


Abb. 43 TEM Aufnahme einer Schraubversetzung auf der Kristalloberfläche. (EHT 1kV)

Durch diese hochauflösenden bildgebenden Methoden wird offensichtlich, dass die eigentliche Van-der-Waals-Oberfläche von einer Vielzahl von Defekten belegt ist.

Nur im Falle der Tween 80 Adsorption konnten Auswirkungen auf die Oberfläche mit Hilfe von AFM bildgebend beobachtet werden. In den Aufnahmen ist zu erkennen, dass sich diese Moleküle an die Kristallkanten adsorbieren und dort Konglomerate bilden (Abb. 44).

---

<sup>13</sup> Von diesen wird immer wieder in der Literatur berichtet. An ihnen befinden sich lokal sehr viele dangling bonds, die effektive Rekombinationszentren darstellen [73,98].

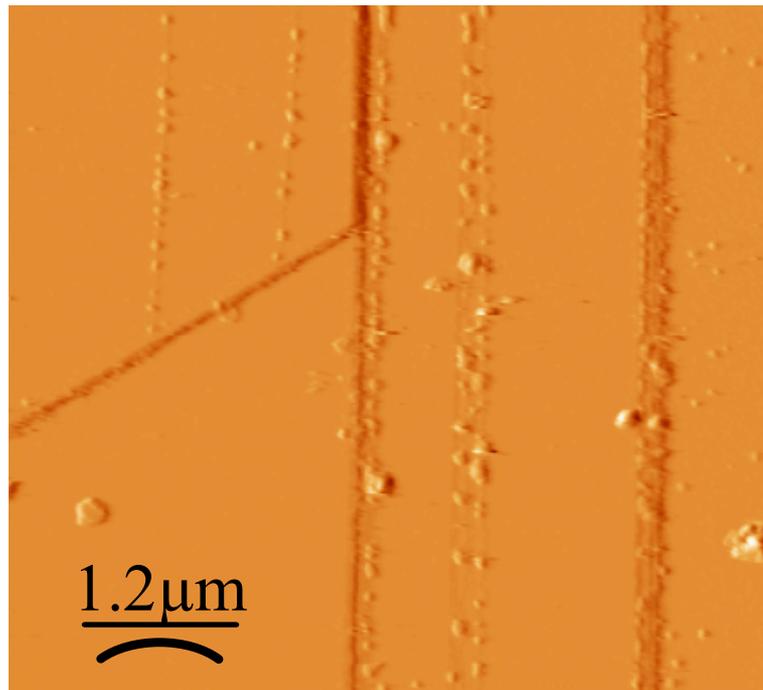


Abb. 44 Oberfläche eines synthetischen MoS<sub>2</sub> Kristalls mit Tween 80 modifiziert. An den Stufen lagert sich diese Verbindung bevorzugt an.

Tween 80 lagerte sich auch auf der Van-der-Waals-Oberfläche ab. Dies wirkte sich auch auf die photoelektrochemischen Mikrowellenreflexionsmessungen aus. Deswegen mussten, wie oben schon erwähnt, Proben, an denen Tweenverbindungen adsorbiert wurden, besonders lange mit milli-Q Wasser gespült werden, bis die Van-der-Waals-Flächen wieder sauber waren.

#### 4.4 Elektrochemische Verhalten von Schichtgitterhalbleitern

Um diese Materialien in photoelektrochemischen Solarzellen einsetzen zu können, ist es wichtig, dass die bei gegebenen Bedingungen, also in wässrigem neutralem bzw. leicht saurem Elektrolyt, unter Polarisierung und unter Photonenbelastung entstehenden Zersetzungsprodukte bekannt sind. Komplikationen, die auf diesen Zersetzungsprodukten beruhen, können so erkannt und minimiert werden.

Schichtgitterhalbleiter, insbesondere die Selenide und die Sulfide von Wolfram und

Molybdän, zeigen eine hohe Stabilität gegen chemische, elektrochemische und photochemische Zersetzung. Dies ist auf die chemisch reaktionsträge Van-der-Waals-Oberfläche zurückzuführen. In wässrigen Lösungen kann allerdings unter Anlegen von anodischer Spannung bei n-Halbleitern eine Zersetzungsreaktion eingeleitet werden. Dieses Potential liegt bei n-MoS<sub>2</sub> bei ca. 0,7 V vs. SCE [99] oder Abb. 45. Das Fermi-Niveau des Halbleiters wird zur Valenzbandkante verschoben und die Zersetzungsreaktion von und mit Wasser kann stattfinden ([63]):



Die Zersetzungsreaktion beginnt sowohl bei Dunkelkorrosionsstrom, als auch beim Photokorrosionsstrom mit der Adsorption von Wasser an ungesättigten Metallbindungen des Kristalls [100]. Schritt um Schritt wird Metall und Schwefel oxidiert. In der Literatur sind als Hauptzersetzungsprodukte Sulfat und Molybdän(VI)oxid beschrieben [9,101,102]. Weiter werden noch Schwefel, Sulfid, Sulfit sowie metallisch gelöstes Molybdän [101] erwähnt. Von den bekannten Zersetzungsprodukten sollten sich Sulfid und das gelöste Molybdänoxid in den Strom/Spannungskurven zeigen. Wie in Abb. 45 zu sehen, wurden zwei Reduktionspeaks (B und C) und ein Oxidationspeak (A) gefunden. Alle drei sind sehr lang gezogen, was auf eine Oberflächenhaftung der Zersetzungsprodukte zurückzuführen ist. Die Maxima lagen (alle in V vs. SCE) bei ca. -0,35 (A), -0,67 (B) und -0,23 (C).

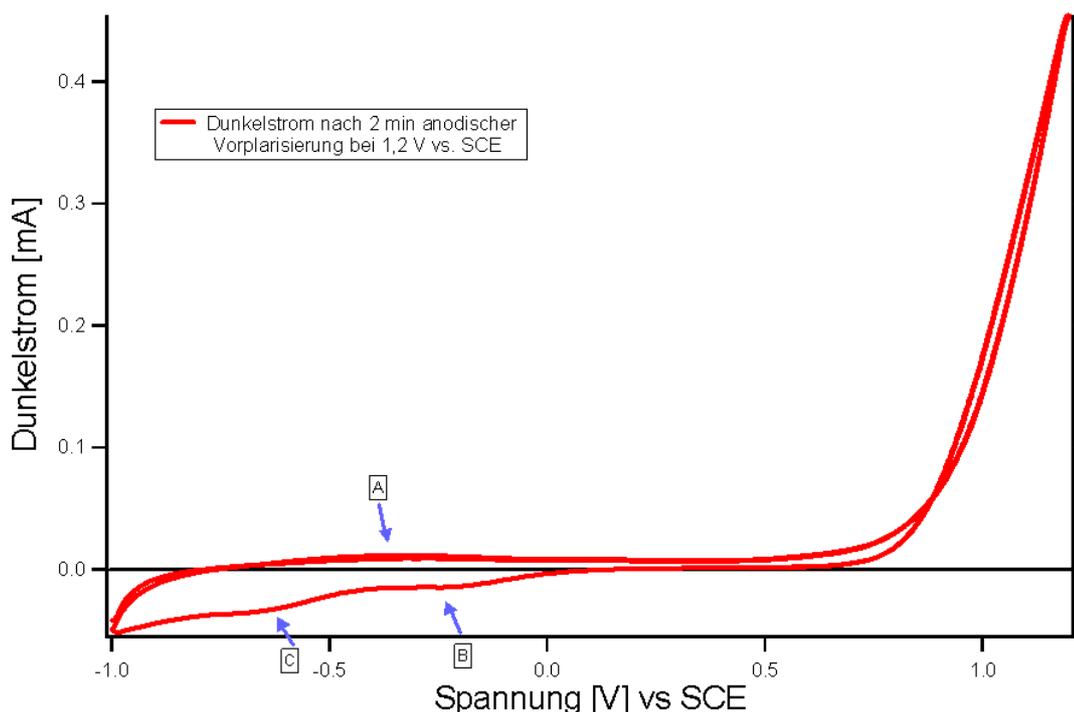


Abb. 45 Strom/Spannungskurve eines natürlichen Kristalls (SPI) in 0,5 Kaliumsulfatlösung. Vorschubgeschwindigkeit (2 mV/s) bei einer Elektrodenoberfläche von 12 mm<sup>2</sup> und einer zweiminütigen anodischen Vorpolarisierung bei 1,2 V vs. SCE.

Als Kontrollversuch wurde der Lösung eine Spatelspitze Molybdän(VI)oxid (Aldrich 98 %) hinzugefügt (Abb. 46). Zuerst trat nur ein Reduktionspeak bei -0,24 V auf. Dieser entspricht also dem Reduktionspeak C in Abb. 45. Es handelt sich bei dieser Redoxreaktion vermutlich um die Reaktion von Molybdän(VI)oxid zu Molybdän(IV)oxid.



Nach 30 durchlaufenen Spannungszyklen sind weitere Redoxpeaks erschienen. Alle drei Redoxpeaks aus Abb. 45 finden sich auch nach Zugabe von MoO<sub>3</sub> (Tab. 5). Molybdate in Lösungen besitzen eine äußerst komplexe Redoxchemie. Sie bilden in wässriger Lösung Polyoxomolybdate. Polyoxomolybdate können sehr große Molekülstrukturen bilden und besitzen ein stark pH abhängige und komplexe Elektrochemie [103,104].

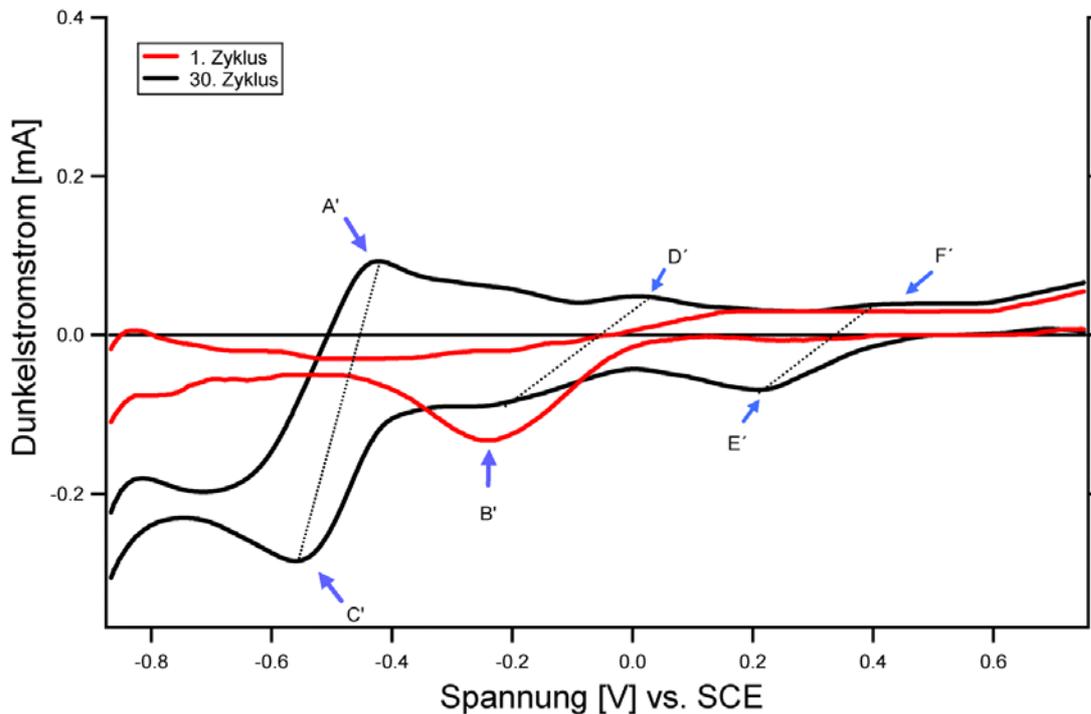


Abb. 46 Strom/Spannungskurve desselben Kristalls unter analogen Bedingungen wie in Abb. 45 mit  $\text{MoO}_3$  ohne Vorpolarisierung.

Aus diesen Messungen kann geschlossen werden, dass die Redoxpeaks in den Strom/Spannungskurven im Allgemeinen durch gelöste Oxomolybdate hervorgerufen werden.

	nach Vorpolarisierung [V] vs. SCE		mit $\text{MoO}_3$ [V] vs. SCE
<b>A</b>	-0,35	<b>A'</b>	-0,42
<b>B</b>	-0,23	<b>B'</b>	-0,24
<b>C</b>	-0,67	<b>C'</b>	-0,52

Tab. 5 Peakmaxima von den Strom/Spannungskurven aus Abb. 45 und Abb. 46.

An Abb. 46 kann verfolgt werden welche Redoxpeaks miteinander korrelieren. Dies sind A'C', B'D' und E'F'.

Es wurde nun untersucht, ob sich auch Schwefel bzw. Sulfid unter diesen neutralen oder sauren Bedingungen nachweisen lassen. Folgende Versuchreihe wurde dafür durchlaufen:

- Es wurde eine Minute anodisch vorpolarisiert (1,2 bis 1,5 V vs. SCE in 0,5 M Kaliumsulfatlösung).
- 20 bis 30 Zyklen wurden in einem Potentialbereich von  $-1$  bis  $+1,2$  V vs. SCE durchlaufen, um eventuell vorhandenen elementaren Schwefel zu Sulfid zu reduzieren.
- 10 bis 20 ml des Elektrolyten wurden verwendet, um:
  - 1. mit Bleiacetat auf Sulfid zu testen (Bildung von schwarzem Bleisulfid).
  - 2. mit Silbernitrat ebenfalls auf Sulfid zu testen (Bildung von schwarzem AgS).

Es konnte bei diesen sehr empfindlichen Fällungsreaktionen weder mit Bleiacetat noch mit Silbernitrat gelöste Sulfidionen nachgewiesen werden. Wurde länger als 2 Minuten vorpolarisiert, konnte in manchen Fällen Thiosulfat durch Fällung mit Silbernitrat anhand der Sonnenuntergangsreaktion nachgewiesen werden. Thiosulfat bildet sich vermutlich durch eine Reaktion des Zersetzungszwischenprodukts Sulfit ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) mit dem noch an der Kristallkanten gebundenem Schwefel.

#### 4.4.1 DEMS Messungen und gasförmige Zersetzungsprodukte

In den DEMS Messungen sollte verifiziert werden, inwieweit sich bei den Zersetzungsreaktionen Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff bildet. In den vorangegangenen Fällungsreaktionen mittels Blei(II)acetat und Silbernitrat konnte kein Sulfid nachgewiesen werden. Es wurden noch zwei weitere sulfidische Schichtgitterverbindungen von Tantal und Titan mittels DEMS untersucht, um festzustellen, wie sich andere schichtartige Sulfide unter analoger elektrochemischer Belastung verhalten.

Die Messungen wurden alle in 0,5 M Schwefelsäure durchgeführt. Es handelte sich bei allen hier verwendeten Proben um frisch präparierte Van-der-Waals-Flächen. Synthetische wie natürliche Einkristalle zeigten keine

Schwefelwasserstoffentwicklung (R14, C12, SPI, Australien), auch wenn mit hoher anodischer Vorpolarisation gearbeitet wurde. Abb. 47 zeigt eine solche Messung. In Abb. 47A) ist der Dunkelstrom und das angelegte Potential (hier gegen NHE) gegen die Zeit aufgetragen. In der Abb. 47B) sind die simultan detektierten Signale des Massenspektrometers für Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auf analoger Zeitskala zu sehen. Bei dieser Messung mit drei Zyklen wurde bei 1 V, 1,5 V und 2 V (vs. NHE) der Potentialvorschub eine Weile gestoppt, um die anodische Zersetzung weit fortschreiten zu lassen. Trotz dieser starken elektrochemischen Belastung konnte unter diesen experimentellen Bedingungen kein Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden. MoS<sub>2</sub> bewies hier auch eine gute Stabilität gegen elementaren Wasserstoff. Molybdändisulfid und andere Schichtgitterverbindungen können bis zu 20 % Wasserstoff [105] zwischen den Van-der-Waals-Flächen einlagern und werden in Hinsicht auf diese technische Anwendung sowie als Kathoden in Intercalationsbatterien (Einlagerung von Alkalimetallen) intensiv untersucht [106-108].

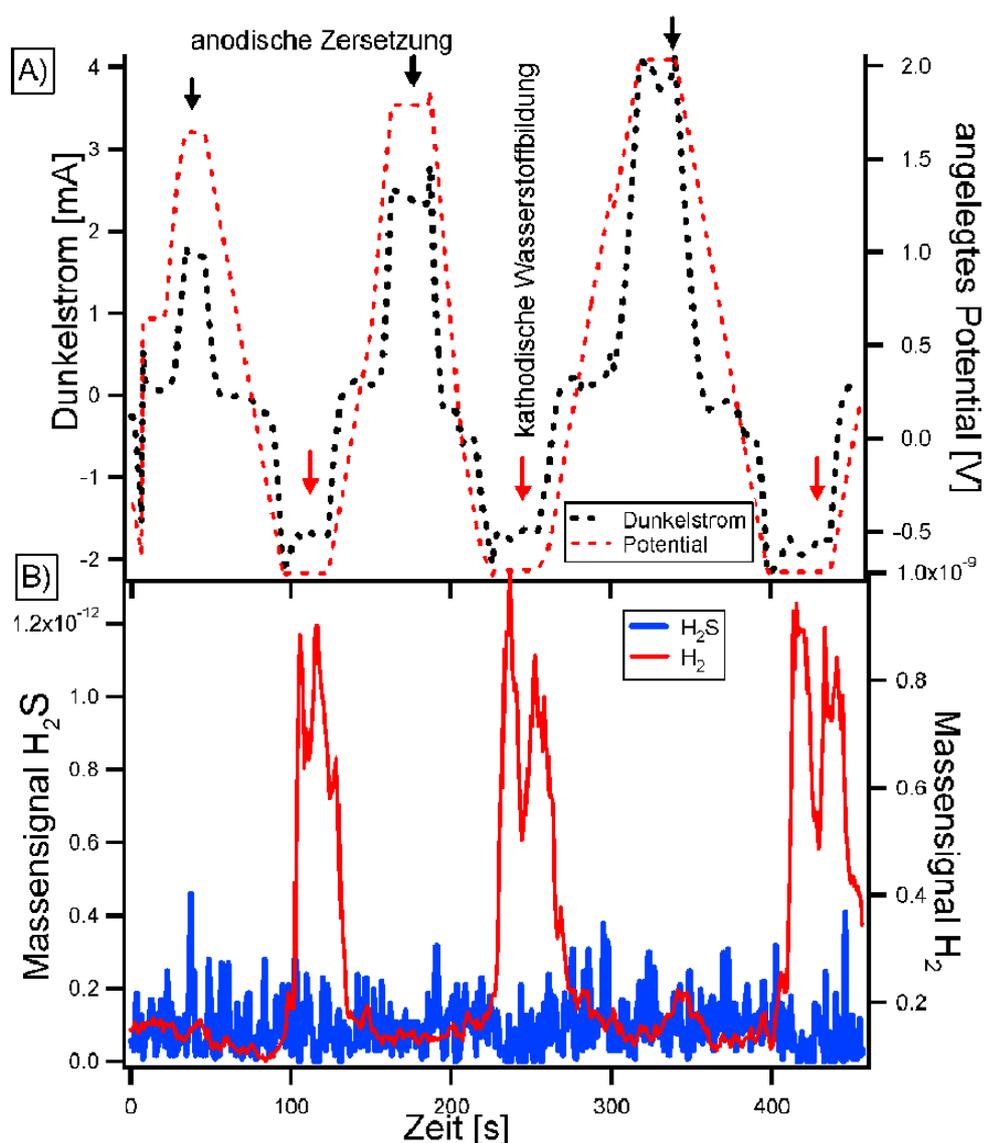


Abb. 47 Natürlicher Kristall SPI: A) Darstellung der Strom/Spannungskurve (drei Zyklen) gegen die Zeit. Die Bereiche der anodischen Zersetzung (schwarze Pfeile) und der kathodischen Wasserstoffbildung (rote Pfeile) sind eingezeichnet. B) Simultan zu den Strom/Spannungskurven detektierte gasförmige Produkte. (Messung in 0,5 M Schwefelsäure mit 20 mV/s Vorschubgeschwindigkeit gegen NHE. Hier wurde mit dem angelegten Potential teilweise stehen geblieben.)

Verwendete man einen Kristall, bei dem nicht die Van-der-Waals-Oberfläche dem Elektrolyten exponiert war (diese Messung war nur mit natürlichen Kristallen möglich, da diese ausreichende Schichtdicken parallel zur c-Achse besaßen), so zeigt sich eine geringe Bildung von Schwefelwasserstoff erst nach längerer anodischer

Vorpolarisation.

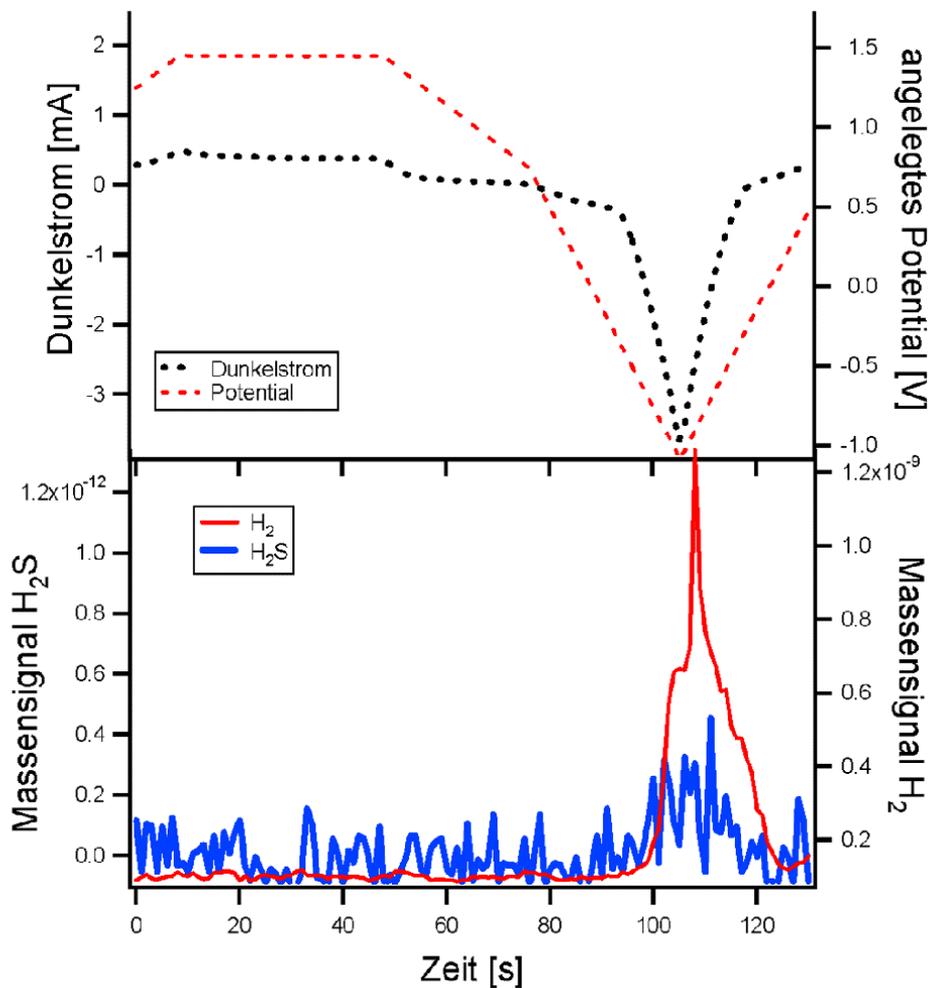


Abb. 48 Natürlicher Kristall (Australien) in 0,5 M Schwefelsäure. Nur die Fläche parallel zur c-Achse des Kristalls ist dem Elektrolyt exponiert. oben: Strom/Spannungskurve. unten: Detektierte gasförmige Zersetzungsprodukte. (Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s gegen NHE)

Tantaldisulfid zeigte sofort eine Bildung von Schwefelwasserstoff (Abb. 49), die allerdings relativ zur Wasserstoffentwicklung noch sehr gering ist. Die Dunkelstromkurve von Titandisulfid entsprach nicht der einer Diodenkennlinie. Dieses Material zersetzt sich über den ganzen Potentialbereich unter dieser elektrochemische Einwirkung und bildete im Verhältnis zu den anderen Disulfiden

sehr viel Schwefelwasserstoff (Abb. 50) und wesentlich weniger Wasserstoff<sup>14</sup>.

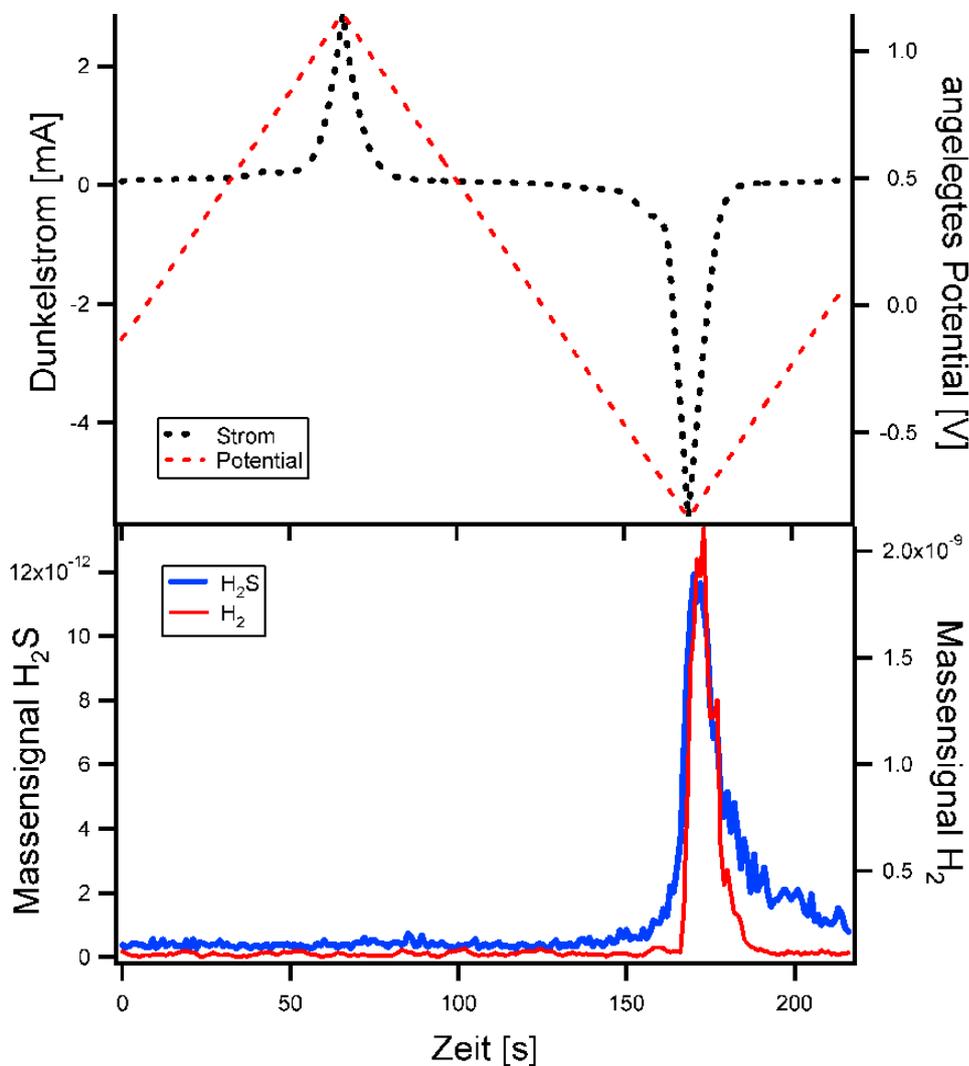


Abb. 49 Tantaldisulfid in 0,5 M Schwefelsäure. oben: Strom/Spannungskurve. unten: Detektierte gasförmige Zersetzungsprodukte. Deutlich zu erkennen die kathodische Schwefelwasserstoffbildung. (Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s gegen NHE)

<sup>14</sup> Die Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffsignale in Abb. 50 sind sehr breit, was auf einen weiten Weg der Gase von der Elektrode hin zu der Membran hindeutet. Die Elektrode wurde anscheinend hier nicht nah genug an der Membran montiert. Trotzdem ist eine sehr hohe Schwefelwasserstoffproduktion zu sehen.

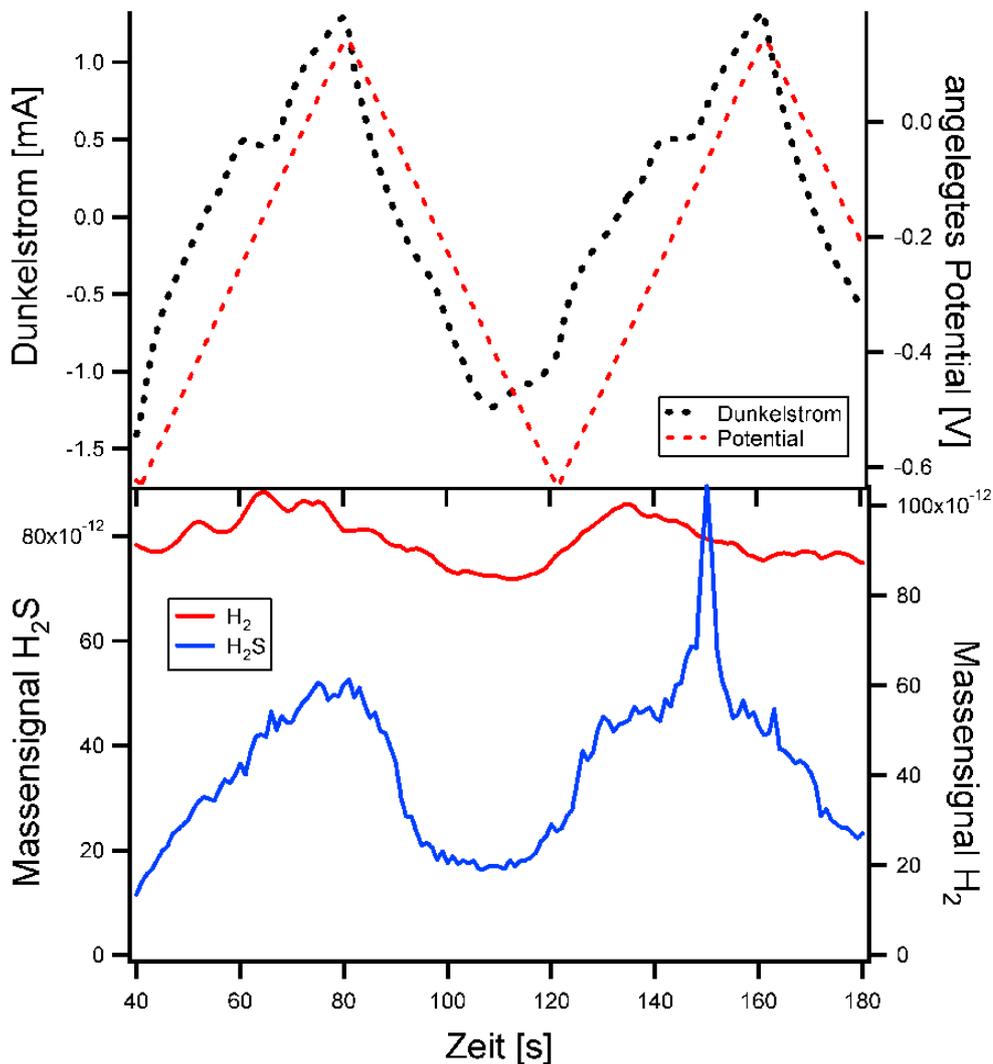


Abb. 50 Titandisulfid in 0,5 M Schwefelsäure. oben: Strom/Spannungskurve. unten: Detektierte gasförmige Zersetzungsprodukte. (Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s gegen NHE)

Zu den elektrochemischen Untersuchungen lässt sich abschließend sagen, dass es sich bei den Zersetzungsprodukten unter diesen experimentellen Bedingungen hauptsächlich um gelöste Molybdänoxide, die immer wieder in den Strom/Spannungskurven erscheinen, und um Sulfat (hier nicht näher untersucht) handelt. Schwefel und Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff konnten nicht beobachtet werden. Die hohe Stabilität von Molybdändisulfid gegenüber isostrukturellen Sulfiden von Titan und Tantal basiert vermutlich auf den jeweiligen Anteilen der p-Orbitale des Schwefels am Valenzband. In Abb. 2 zeigt sich, dass mit sinkender Kernladungszahl

der p-Charakter der Schwefelorbitale im Valenzband an Einfluss zunimmt. Dadurch ist eine Bindungsschwächung bei geringerem d-Charakter des Valenzbandes zu erwarten. Diese konnte in den Stabilitätsuntersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie und DEMS bestätigt werden.

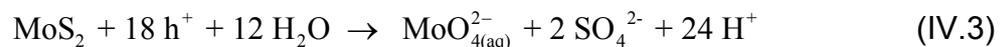
#### **4.5 kombinierte Mikrowellenreflexions- und photoelektrochemische Messungen an MoS<sub>2</sub>**

Mikrowellenreflexionsmessungen an Schichtgitterkristallen sind bisher nur vereinzelt und nicht systematisch durchgeführt worden. Wie in Kapitel 2.2.5.1 vorgestellt, gibt es einen Zusammenhang zwischen der reflektierten Mikrowellenleistung, dem Photostrom und den Überschussladungsträgern im Halbleiter. Eine typische Messkurve für einen n-leitenden MoS<sub>2</sub> Kristall ist Abb. 51 in zu sehen. Die Messungen wurden mit natürlichen wie synthetischen Proben durchgeführt. Natürliche Proben zeigen eine wesentlich geringere Lebensdauer von Ladungsträgern. Infolge dessen sind die Mikrowellenreflexionssignale meist wesentlich kleiner als bei synthetischen Proben. Der Anschaulichkeit halber werden hier zumeist Messungen von synthetische Proben präsentiert, da die Mikrowellenreflexion von natürlichen Kristallen oft sehr verrauscht und verhältnismäßig klein waren. Einen ersten Eindruck von der Lebensdauer der Überschussladungsträger erhält man bei monochromatischer Beleuchtung mit 626 nm im kathodischen Vorflachbandbereich. Durch Bildung einer Akkumulationsschicht (Anreicherung von Majoritätsladungsträgern) an der Oberfläche im kathodischen Potentialbereich werden die Minoritätsladungsträger in das Volumen des Halbleiters gedrängt. Dadurch wird die Oberflächenrekombination reduziert. Bei Kristallen mit geringer Überschussladungsträgerlebensdauer war kaum eine Änderung der Photoleitfähigkeit in dem kathodischen Potentialbereich feststellbar, da die Ladungsträger weiterhin zu schnell rekombinieren.

#### 4.5.1 Messungen in verschiedenen Elektrolyten

In den nächsten Abschnitten werden zuerst allgemeine Betrachtungen über die verschiedenen Möglichkeiten der Konditionierung des photoelektrochemischen Systems gegeben. Gleichzeitig wird gezeigt, wie diese Messungen zu interpretieren sind. Anschließend werden die Effekte bei Adsorption verschiedener Substanzen präsentiert. Im letzten Abschnitt wird eine Methode vorgestellt, wie man diese Technik der kombinierten Detektion von Mikrowellenreflexion und Photostrom dazu nutzen kann, Materialparameter wie Diffusionslänge und Lebensdauer aus den Messkurven zu extrahieren und so die eigentliche Ladungstransferkonstante berechnen zu können.

Bei Messungen in inertem Elektrolyten wie Kaliumsulfat, Kaliumchlorid oder verd. Schwefelsäure entsteht der resultierende Photostrom durch die oxidative Zersetzung (n-Halbleiter, anodisch) oder die reduktive Zersetzung von Wasser (kathodisch). Dies rührt daher, dass den Minoritätsladungsträgern keine Möglichkeit geboten wird, durch Oxidation (Elektronenaufnahme im Halbleiter) oder Reduktion (Löcheraufnahme im Halbleiter) einer Redoxspezies in den Elektrolyten überzutreten. Durch die Abwesenheit eines Akzeptors oder Donors in dem wässrigen Medium stauen sich die Minoritätsladungsträger am Kontakt der beiden Phasen in der Raumladungszone des Halbleiters. Durch das Angebot der Löcher in der Raumladungszone an der Grenze zum Elektrolyten wird eine photoinduzierte Zersetzungsreaktion unter anodischen Potentialen bei einem n-Halbleiter eingeleitet:



Dadurch bedingt findet folglich bei hohen Lichtintensitäten und anodischen Potentialen sowie langsamen Potentialvorschub eine Photodegradation statt. Dies wirkt sich insofern auf die Strom/Spannungskurven aus, als sich neben der typischen elektrochemischen Hysterese<sup>15</sup> zwischen dem Potentialvor- und -rücklauf (Abb. 51) auch eine durch vielfaches Durchlaufen von Potentialzyklen bewirkte Änderung zeigt.

---

<sup>15</sup> Eine solche Hysterese tritt durchaus auch bei Strom/Spannungskurven mit Redoxselektrolyte auf.

Dies hängt mit der Veränderung der Oberfläche und den Zersetzungsprodukten zusammen (siehe auch Abschnitt 4.3).

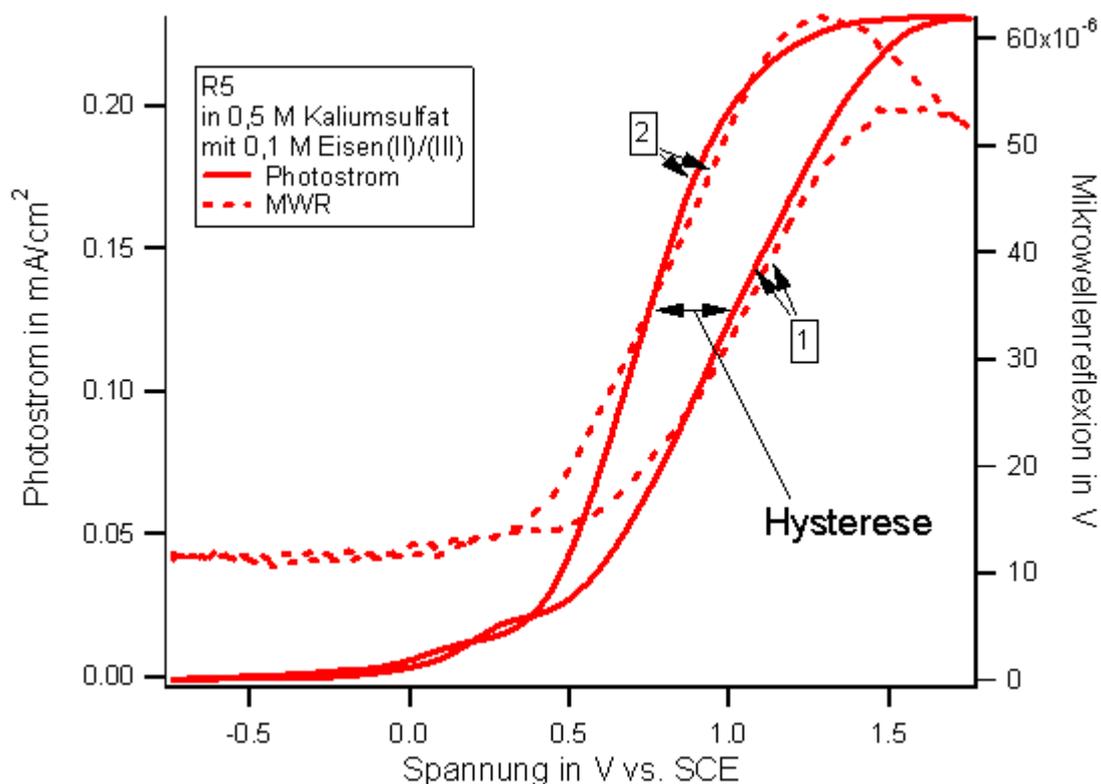


Abb. 51 Hysterese einer photoelektrochemischen Strom/Spannungskurve in 0,5 M Kaliumsulfat mit 0,1 M Fe(II)/(III). 1 Hinzyklus; 2 Rückzyklus. Anregung 626 nm ( $0.7 \text{ mW/cm}^2$ ) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s.

In Abb. 52 ist ein solcher Fall dargestellt: Ein natürlicher Kristall unter hoher Belichtungsintensität in einem inerten Elektrolyten bei sehr langsamer Vorschubgeschwindigkeit. Der Photokorrosionsstrom nimmt immer weiter ab, je mehr Zyklen durchlaufen wurden. Dabei ist allerdings kein lineares Verhältnis der Abnahme zum Anzahl durchlaufener Zyklen festgestellt worden. Zu Beginn sinkt der Photokorrosionsstrom schneller als die Mikrowellenreflexion. Die Rekombination an der Oberfläche hat sich geringfügig erniedrigt (Abb. 52 2. und 20. Zyklus). Mit fortschreitendem Korrosionsprozess vergrößert sich die Oberflächenrekombination allerdings, wie der Fall c in Abb. 52 nach 50. durchlaufenen Zyklen verdeutlicht.

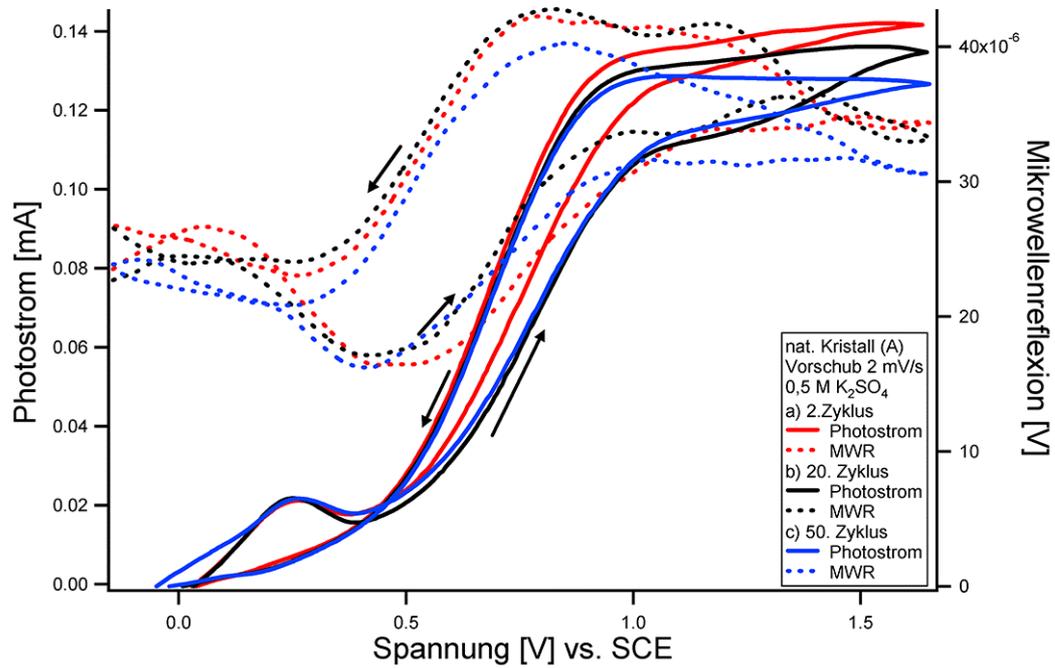


Abb. 52 Photodegradation eines natürlichen Kristalls in 0,5 M Kaliumsulfat. Messungen nach einem, 20 und 50 Zyklen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s und unter hoher Beleuchtungsdichte (Halogen Weisslicht: 8,2 mW/cm<sup>2</sup>).

Der Übersichtlichkeit halber wird hier noch einmal nur der Rücklauf abgebildet:

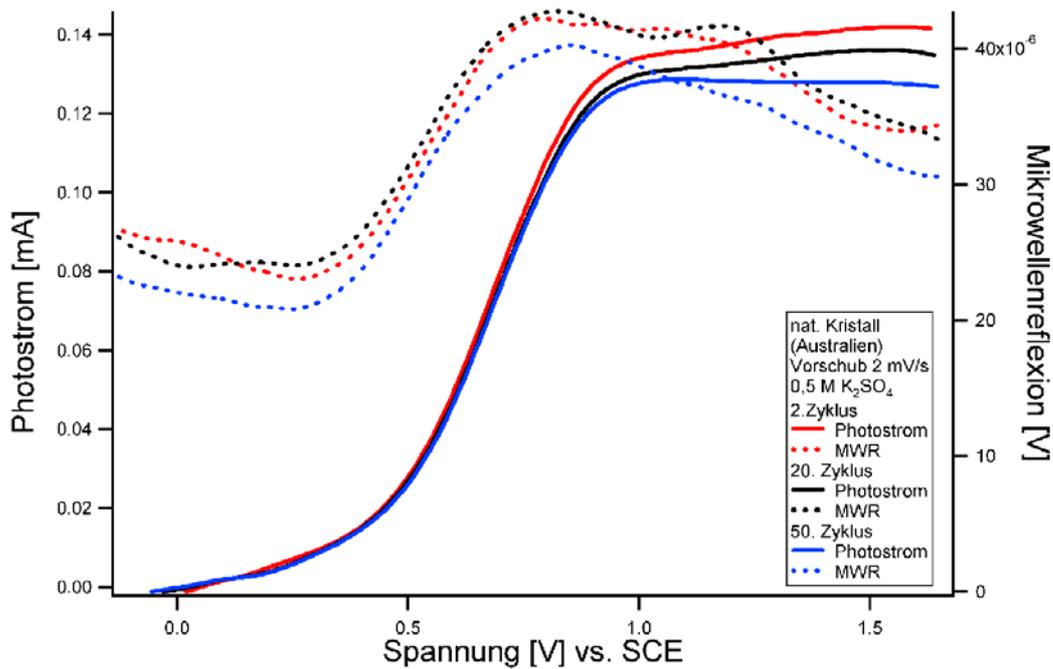


Abb. 53 Der Potentialrücklauf aus Abb. 52.

Eigentlich kann durch Photoätzprozesse eine Verbesserung der Oberfläche [11,73-77] erreicht werden. Dies ist allerdings nur der Fall, wenn die Zersetzung an den Kanten stattfindet und die Van-der-Waals-Oberfläche nicht angegriffen wird. Durch das Photoätzen wird die dominierende Van-der-Waals-Oberfläche von einzelnen Kristalliten bzw. Lagen der Schichtgitterverbindung befreit (Abb. 54). Schreitet der Abbau der Oberfläche zu stark voran bzw. wird dieser Prozess nicht unter definierten und „weichen“ Bedingungen durchgeführt (siehe für den Fall der Wechselwirkung von KOH mit MoS<sub>2</sub>), so tritt der gegenteilige Effekt auf: Die gereinigte Oberfläche wird angegriffen und die Güte der Oberfläche wird wieder verringert.



Abb. 54 Angriffspunkt für das Photoätzen einer Schichtgitterverbindung.

Werden Messungen in schwefelsaurer Kaliumsulfatlösung (0,005 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2 unter Beleuchtung) durchgeführt, so setzt die Photokorrosion bei ca. 0,4 V vs. SCE ein (Abb. 55). Durch Zugabe von KOH (pH=14) verschiebt sich der Einsatz des Zersetzungstromes hin zu kathodischen Potentialen (-0,2 V). Dies entspricht einer Änderung um -0,06 V pro pH. Werden einige Potentialzyklen mit dieser basischen, inerten Elektrolytlösung aufgenommen, so zeigt sich ein rapides Ansteigen des Photokorrosionsstromes. Die Zersetzung von Molybdändisulfid wird im Basischen durch die leichtere Adsorption der Hydroxylgruppen gefördert (im Gegensatz zu neutralem oder saurem pH). Dies führt bei nicht zu langer basischer Potentialeinwirkung zu einer Verbesserung der Oberfläche (Photoätzprozess). Die Oberfläche wird von Kristalliten und Adsorbaten befreit. Schreitet der Prozess zu lange fort, so setzt wieder der gegenteilige Effekt ein: Die dominierende Van-der-Waals-Oberfläche wird angegriffen und es werden immer neue Rekombinationszentren geschaffen (Abb. 55). Unter diesen für die Oberfläche drastischen Bedingungen ist eine Kontrolle des Ätzprozesses mit Hilfe der

photoinduzierten Mikrowellenreflexion nicht zufriedenstellend gelungen. Wurde dieser Ätzprozess unter mildereren Bedingungen durchgeführt, war dies allerdings möglich.

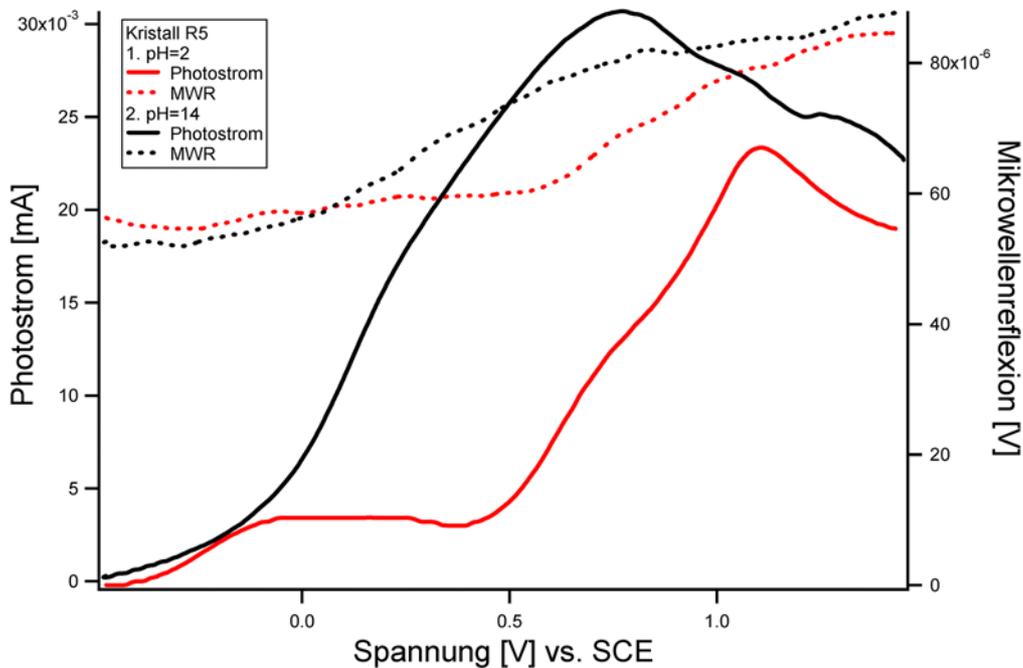


Abb. 55 synthetischer Kristall R5 unter Halogenbeleuchtung ( $8,7 \text{ mW/cm}^2$ ) bei pH=2 und pH=14 in 0,5 M Kaliumsulfatlösung.

In Abb. 56 ist ein kontrollierter Photokorrosionsprozess zu sehen. Die ersten beiden Minuten des Ätzprozesses nimmt der Photokorrosionsstrom schnell ab. Anschließend nimmt er immer langsamer ab und hat bei 35 min (Inset in Abb. 56) einen fast stationären Zustand erreicht. Die Mikrowellenreflexion steigt in den ersten Minuten. Dies zeigt, dass die Oberflächenrekombination sinkt bzw. die Güte der am Ladungstransfer beteiligten Oberfläche durch Reinigen der Oberfläche erhöht wird. Erst bei Ätzzeiten von 700 bis 800 s kehrt sich dieser Prozess um und die Oberflächenrekombination steigt wieder an. Bei 35 min Ätzzeit hat sich ein Gleichgewicht zwischen Reduktion und Bildung von Oberflächenzuständen eingestellt. Photokorrosionsstrom und Mikrowellenreflexion haben einen stationären Zustand erreicht.

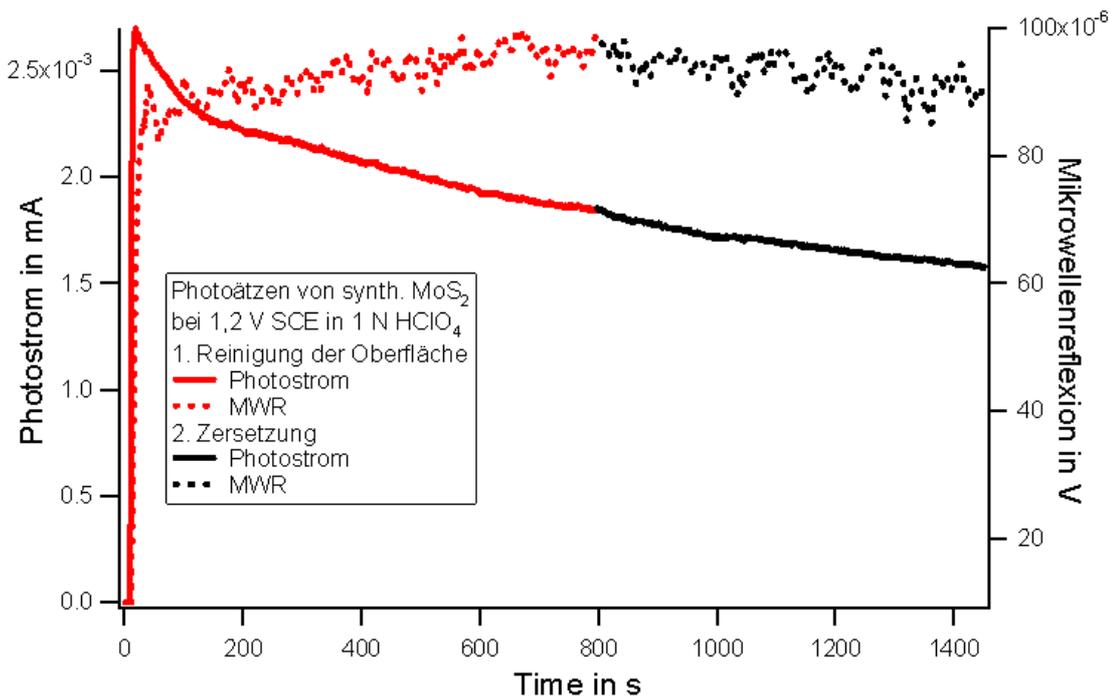


Abb. 56 Photoätzen eines synth. MoS<sub>2</sub> Kristalls (R5, 9 mm<sup>2</sup>) mit Perchlorsäure bei 1,2 V und einer Beleuchtung von 626 nm (0,5 mW/cm<sup>2</sup>). Inset stellt den Photoätzprozess nach 35 min dar.

Bei einer Anregungswellenlänge von 626 nm dringen die Photonen nur geringfügig in das Volumen des Halbleiters ein. Dadurch detektiert die Mikrowellenstrahlung größten Teils nur die gestauten Minoritätsladungsträger in der Raumladungszone. Durch das Maximum der Mikrowellenreflexion in Abb. 56 kann die maximale Lebensdauer der Minoritätsladungsträger, die durch den Photokorrosionsprozess erreicht werden kann, erkannt werden. Wird die dominierende Van-der-Waals-Fläche angegriffen, sinkt die Mikrowellenreflexion wieder. Anhand der Mikrowellenreflexion kann also die Güte des Photoätzprozesses in situ beobachtet und zum richtigen Zeitpunkt gestoppt werden. Dies nutzend, kann die Oberfläche gezielt konditioniert, durch die Reduktion der Oberflächenzustände die Photokorrosion in inertem Elektrolyten erniedrigt und die Quantenausbeuten bei Anwesenheit von Redoxsystem im Elektrolyten gesteigert werden. Bei Proben mit hohen Quantenausbeuten war die Verbesserung allerdings nur im Bereich einiger Prozent. Besaß die untersuchte Oberfläche anfänglich niedrige Quantenausbeuten, ließen diese sich jedoch um 10 bis 20 Prozent steigern.

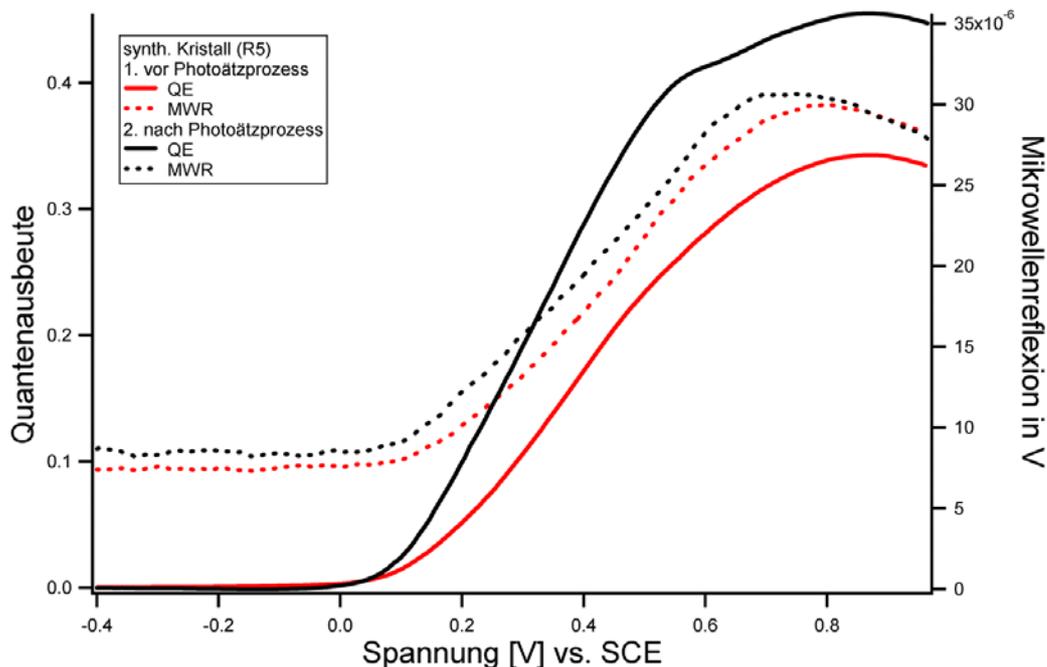


Abb. 57 Probe R5 vor und nach dem Photoätzprozess (900 s bei 1,2 V in 1 N HClO<sub>4</sub> bei 0,5 mW/cm<sup>2</sup> mit 626 nm Anregung). Diese Messung wurde in 0,5 M Kaliumsulfat mit 0,1/0,001 M KI/I<sub>2</sub> bei 626 nm Anregung (0,5 mW/cm<sup>2</sup>) und 20 mV/s Vorschub durchgeführt.

In Abb. 57 ist die Messkurve vor und nach einem solchen Photoätzprozess dargestellt. Da in beiden Fällen die eingestrahelte Anzahl an Photonen gleich ist und als einziger Parameter durch den Photoätzprozess die Oberfläche verändert wurde, kann der Gewinn an Photonen ausbeute vollständig auf die Reduktion der Verlustprozesse an der Oberfläche zurückgeführt werden. Die Oberflächenrekombination wurde durch den Ätzprozess erniedrigt und die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger an der Oberfläche ist erhöht, wie an der leicht höheren Mikrowellenreflexion im Vorflachbandbereich ( $\approx$ Spannung < 0 vs. SCE) zu erkennen ist. Weiter im anodischen Bereich ist eine höhere Quantenausbeute mit ungefähr gleicher Mikrowellenreflexion zu beobachten. Der Ladungstransfer hat sich verbessert, da die Messung einen deutlich größeren Photostrom bei nur leicht angewachsener Mikrowellenreflexion zeigt. Trotzdem ist die Oberflächenrekombination bei diesem Kristall generell immer noch groß, da sonst ein steilerer Anstieg des Mikrowellensignals erwartet würde [16]. Mit Hilfe der Messungen in inertem Elektrolyten kann, wie in den unteren Abschnitten zu sehen sein wird,

untersucht werden, inwieweit sich die Photokorrosionsreaktion durch Adsorbate reduzieren lässt.

Fügt man dem inerten Elektrolyten ein Redoxsystem hinzu, so ändern sich die Messkurven. Das Einsatzpotential des Photostromes ändert sich. Dies liegt an der Verschiebung des Fermi-Niveaus durch die Kontaktbildung zwischen Halbleiter und Elektrolyt. Das Fermi-Niveau des Halbleiters passt sich dem elektrochemischen Potential des Redoxelektrolytsystems an (Abschnitt 2.2.4).

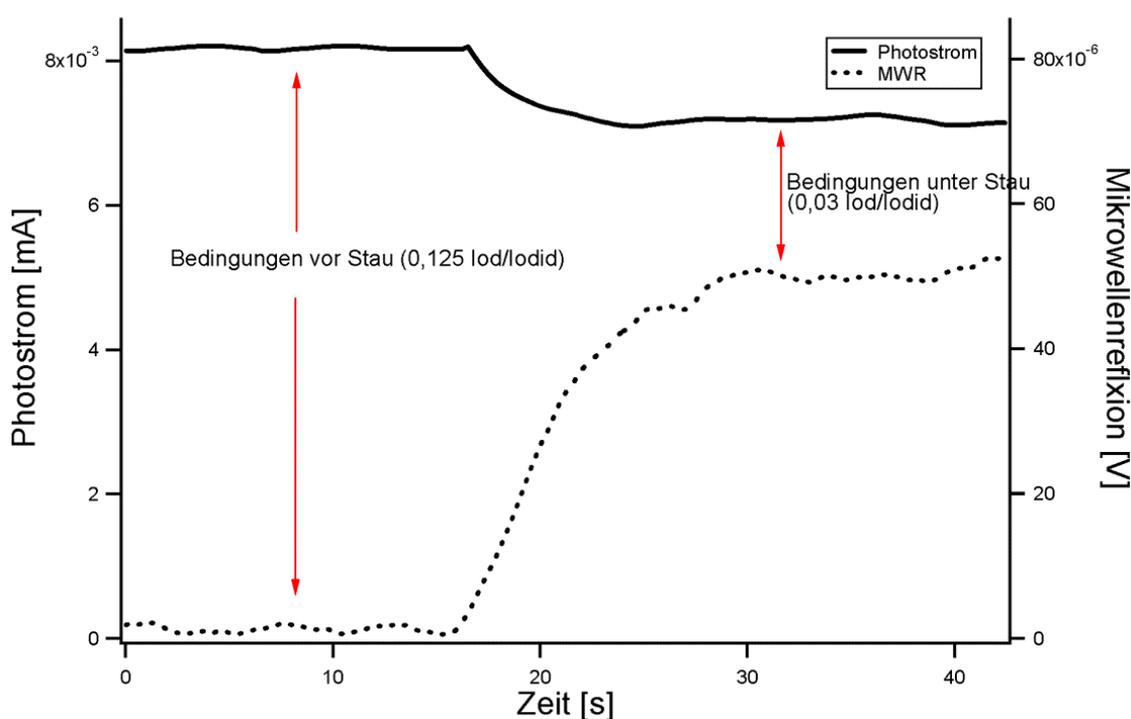


Abb. 58 Änderung der Konzentration des Redoxelektrolyten bei 1,2 V vs. SCE und gleichzeitige Änderung des Photostromes (—) und der Mikrowellenreflexion (---) bei 626 nm Beleuchtung in Iod/Iodid.

Durch Variation der Konzentration des Redoxsystems können die Extremfälle des guten und schlechten Ladungstransfers angenähert werden (Abschnitt 2.2.4.1). Dabei ist allerdings zu beachten, dass bei geringer Anzahl an Donormolekülen (für n-Leiter) im Elektrolyten immer ein Teil der Ladungsträger durch die Zersetzungsreaktion des  $\text{MoS}_2$  verloren geht und die Halbleiterelektrode unter diesen Bedingungen korrodiert. In Abb. 58 ist ein solcher Übergang anschaulich zu sehen. Bei einem anodischen Potential von 1,2 V vs. SCE ist die Mikrowellenreflexion und der Photostrom eines natürlichen Kristalls (SPI) mit zwei verschiedenen Iod/Iodid

Konzentrationen (0,125/ 0,00125 und 0,03/0,003 KI/I<sub>2</sub>) über den zeitlichen Verlauf dargestellt. Zu Beginn (0,125/0,00125 KI/I<sub>2</sub>) werden alle Minoritätsladungsträger noch in den Redoxelektrolyten transferiert und dies stellt bei dieser Anregungsdichte den maximalen Photostrom dar. Wenn die Konzentration auf 0,03/0,003 KI/I<sub>2</sub> erniedrigt wird, stehen nicht mehr genügend Donatoren im Elektrolyten zur Verfügung und der Photostrom sinkt in Kombination mit einem Anwachsen der Mikrowellenreflexion, welche die nicht umgesetzten Ladungsträger anzeigt. Für einen Hexacyanoferratelektrolyten ist dies in Abb. 59 dargestellt. Die roten Kurven zeigen den Photostrom und die Mikrowellenreflexion bei einer Anregung von 626 nm (0,7 mW/cm<sup>2</sup>) auf die Quantenausbeute normiert, in einem Elektrolyten mit sehr geringer Donor- und Akzeptorkonzentration (jeweils 0,005 M). Ohne die Donatoren aus dem Elektrolyten beginnt die Mikrowellenreflexion schnell zu steigen (roter Graph), sobald die Ladungstrennung in der Raumladungszone effektiv wird. Im Gegensatz dazu ändert sich die Mikrowellenreflexion bei einer Donatorkonzentration von 0,25 M über den ganzen Potentialverlauf nur wenig, da wesentlich mehr Löcher an der Oberfläche des Kristalls durch das Hexacyanoferrat reduziert und in Photostrom umgewandelt werden (schwarzer Graph).

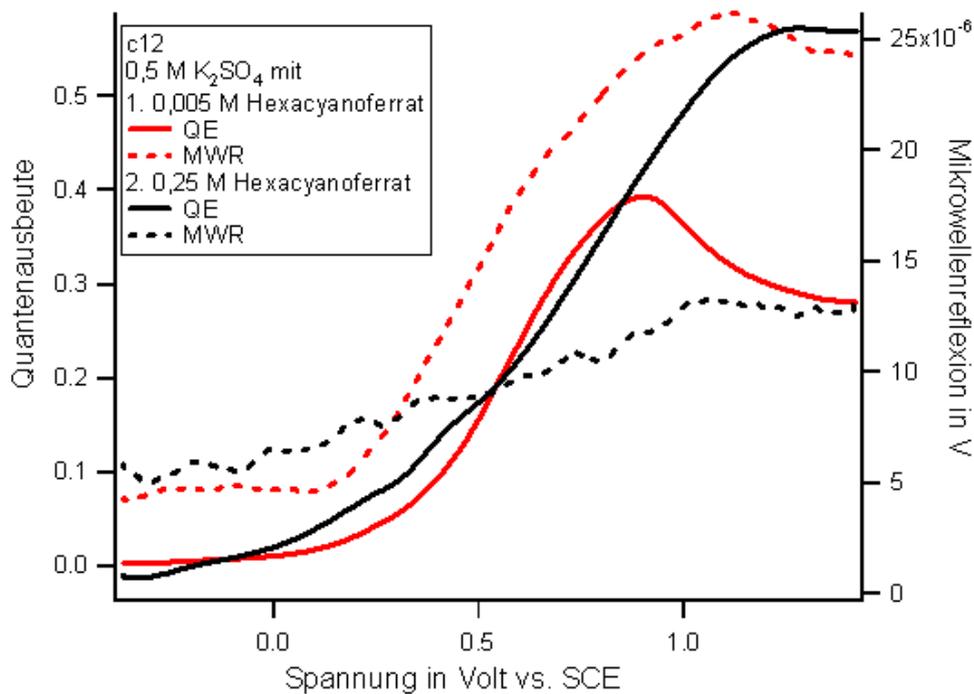


Abb. 59 c12 in 0,005 M Hexacyanoferrat und 0,25 M Hexacyanoferrat. 626 nm Beleuchtungsintensität ( $0,7 \text{ mW/cm}^2$ ) Vorschubgeschwindigkeit 30 mV/s.

Dies zeigt sich auch in der wesentlich höheren Quantenausbeute bei der höheren Redoxelektrolytkonzentration. Für einen p-Halbleiter können analoge Versuche durchgeführt werden (Abb. 60).

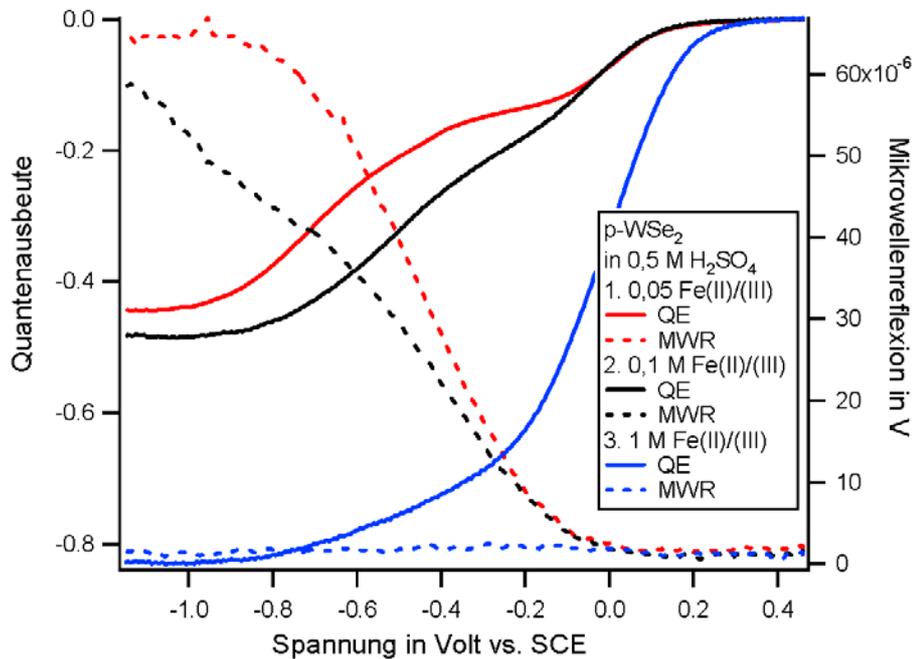


Abb. 60 p-WSe<sub>2</sub> in 0,5 M Schwefelsäure mit unterschiedlichen Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> Konzentrationen bei 1,5 mW/cm<sup>2</sup> Anregungsdichte und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s.

In dieser Abbildung sieht man sehr gut den Einfluss der Konzentration der Akzeptoren in Redoxelektrolyten auf die Quantenausbeute und die Mikrowellenreflexion. Bei geringen Konzentrationen (0,05 und 0,1 M) an Eisen(III) ist die Quantenausbeute niedrig und liegt bei Potentialen von -1 V um 0,5. Bei diesen geringen Akzeptorkonzentrationen geht ein wesentlicher Anteil der umgesetzten Ladungsträger auf die Bildung von Wasserstoff zurück. Diese beginnt später (300 mV) als der eigentliche Photostrom. Bildet man in Abb. 60 die Differenz aus dem ersten stationären Photostrom bei ca. -0,3 V (bei 0,05 M  $\approx$  0,17 QE und bei 0,1 M  $\approx$  0,23 QE) und dem stationären Photostrom bei -1 V (bei 0,05 M  $\approx$  0,44 QE und 0,1 M  $\approx$  0,48 QE), so kann der Teil der Quantenausbeute, der von der Wasserspaltung herrührt, abgeschätzt werden. Dies ist für den ersten Fall 0,27 QE (56 % der Gesamtquantenausbeute) und für den zweiten Fall 0,22 QE (45 % der Gesamtquantenausbeute). Die Mikrowellenreflexion liegt bei  $55 \cdot 10^{-6}$  V und  $65 \cdot 10^{-6}$  V und zeigt für beide Fälle einen starken Stau der Überschussladungsträger an der Oberfläche an. Wird die Konzentration an Eisen(II)/(III) auf 1 Mol erhöht, steigt die Quantenausbeute auf 0,8. Im Mikrowellensignal war keinen Anstieg über den

gesamten Potentialbereich zu verfolgen. Dies bedeutet, dass sich keine Minoritätsladungsträger in der Raumladungszone stauen. Erst wenn die Mikrowellenreflexion für den dritten Fall (1 M Fe(III)) neu skaliert wird, erkennt man auch hier einen kleinen Stau an Ladungsträgern an der Oberfläche (Abb. 61). Daran wird deutlich, dass auch bei hohen Akzeptordichten im Elektrolyten, wenn auch in sehr geringer Anzahl, Minoritätsladungsträger an der Oberfläche akkumulieren können. Dies ist kritisch für die Langzeitstabilität einer photoelektrochemischen Solarzelle, da diese Ladungsträger Degradationsprozesse in solchen Zelle in Gang setzen können.

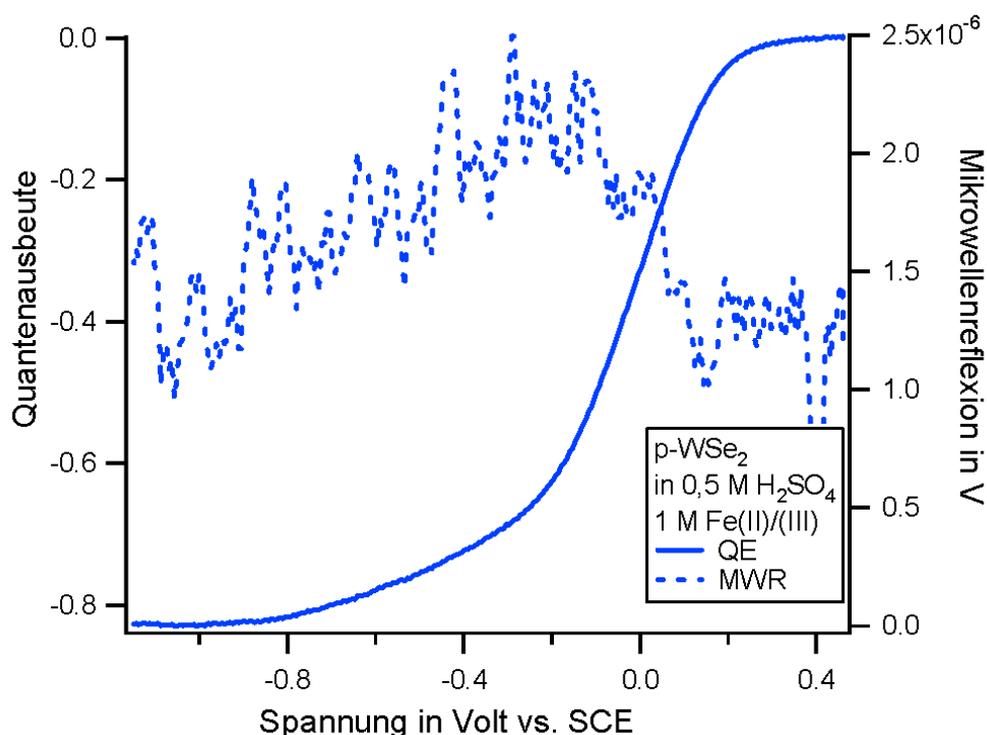


Abb. 61 Neuskalierung der Mikrowellenreflexion aus Abb. 60 für hohe Eisen(III) Konzentrationen.

Der Anteil der Photonen, der bei 1 M Fe(II)/(III) in die Wasserstoffbildung abfließt, kann hier nicht abgeschätzt werden. Es war aber nur eine geringe Wasserstoffbildung zu beobachten.

Die Bildung von Wasserstoff findet bevorzugt an den Kanten der Kristalle statt, da dort die Adsorption von Wasser stattfindet [109,110]. Sind nur wenige Adsorptionsplätze (also Fehlstellen) an der Oberfläche vorhanden, so ist die

Wasserstoffentwicklung ineffizienter, da die Spaltung von Wasser an der Van-der-Waals-Oberfläche weniger gut abläuft, im Gegensatz zu der Oxidation von Halogenanionen, die dort sehr effizient ablaufen kann [109,110].

Betrachtet man eine Probe mit vielen Oberflächenzuständen (bei der Probe aus Abb. 60 wurde die Oberfläche mit einer Nadel angekratzt), sieht eine Messkurve folgendermaßen aus:

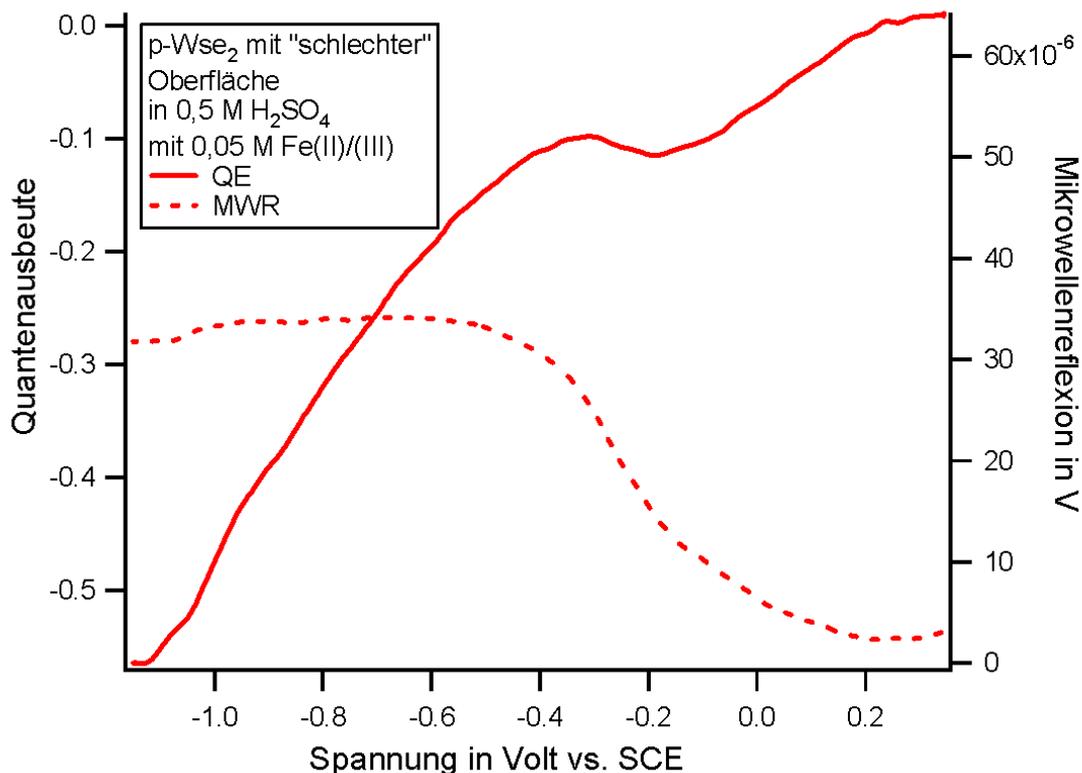


Abb. 62 p-WSe<sub>2</sub> in 0,5 M Schwefelsäure mit 0,05 M Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> bei 626 nm (1,6 mW/cm<sup>2</sup>) und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s (selbe Probe wie in Abb. 60, jedoch mit geschädigter Oberfläche).

Zuerst findet erneut die Reduktion der Akzeptoren im Elektrolyten statt (Peak bei -0,25 V in Abb. 62), der kurz einen stationären Zustand erreicht und dann in die Wasserstoffbildung übergeht. Der überwiegende Anteil an lichtinduzierten Ladungsträgern geht hier in die reduktive Zersetzung von Wasser zu Wasserstoff über. Der Anteil an der Gesamtquantenausbeute liegt hier bei 82 % (0,38 QE). Während die stationäre Mikrowellereflection in Abb. 60 im kathodischen

Potentialbereich bei  $65 \cdot 10^{-6}$  V liegt, da dort die Überschussladungsträger auch nicht durch die reduktive Zersetzung von Wasserstoff abgeführt werden konnten, erreicht sie hier schon einen stationären Zustand  $35 \cdot 10^{-6}$  V. Die Elektronen können hier besser in die Wasserstoffbildungsreaktion abfließen. Beließ man den Kristall allerdings zu lange unter diesen Bedingungen der Wasserstoffbildung, so wurde der Kristall zerstört. Dies war allerdings keine korrosive Zersetzung im Sinne einer Auflösungsreaktion des Kristalls, sondern die einzelnen Van-der-Waals-Lagen wurden durch die Wasserstoffblasenbildung an den Kanten „abgesprengt“. Nach den Messungen befanden sich abgelöste Kristallite im Elektrolyt. Die Kristalloberfläche wies anschließend eine zerklüftete, raue Oberfläche auf und war in einigen Fällen sogar bis zum Rückkontakt abgetragen worden.

Um einen Kristall unter weitgehend korrosionsfreien Bedingungen beobachten zu können, wurden auch Messungen in wasserfreien Elektrolyten durchgeführt.

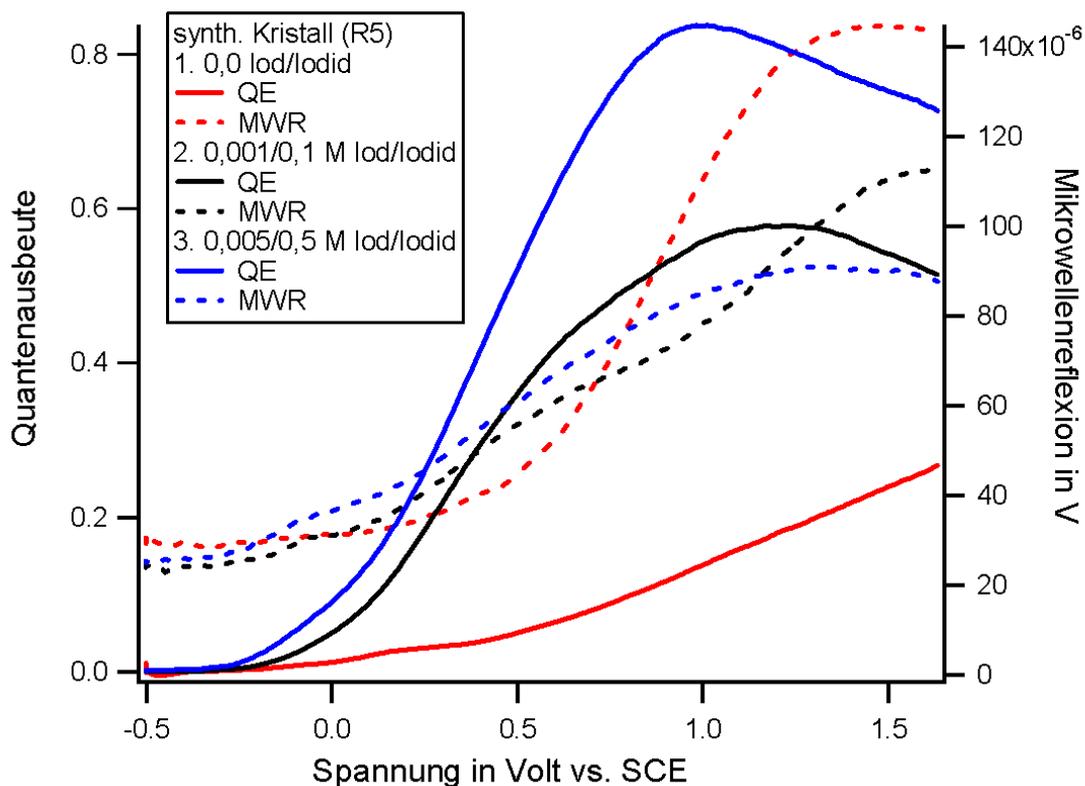


Abb. 63 Konzentrationsreihe der Probe R5 in Acetonitril (0,1 M TBAP) mit 626 nm Anregung (1 mW/cm<sup>2</sup>) 1. Kein Redoxsystem 2. 0,001/0,1 Iod/Iodid 3. 0,005/0,5 Iod/Iodid (Vorschub 30 mV/s)

Als Lösungsmittel diente dabei Acetonitril. In Abb. 63 sind drei Messkurven vorgestellt. Die roten Graphen zeigen die Quantenausbeute und die Mikrowellenreflexion für den Fall, dass kein Redoxsystem im Elektrolyten vorhanden war. Der vorhandene geringe Photostrom ist auf die Restspuren von Wasser zurückzuführen, das bei höheren anodischen Potentialen immer schneller an die Grenzschicht diffundiert. Ab 0,5 V steigt die Mikrowellenreflexion rapide an und die Quantenausbeute wächst annähernd linear mit angelegter Spannung. Verwendet man eine 0,1/0,001 M Iodid/Iod Redoxelektrolytlösung, so setzt der Photostrom wesentlich früher ein und steigt auf einen Wert von 0,6 in der Quantenausbeute, wobei die Mikrowellenreflexion wesentlich langsamer ansteigt als ohne Redoxsystem. Die Überschussladungsträger werden in den Elektrolyten abgeführt und können sich nicht mehr so stark akkumulieren wie im ersten Fall. Steigert man die Konzentration der Donatoren im Redoxsystem weiter, so werden Quantenausbeuten von 0,8

erreicht und die Mikrowellenreflexion sinkt weiter ab, da mehr Überschussladungsträger abgeführt werden.

Fügt man dem Elektrolyten etwas Wasser hinzu, folgt im Fall ohne Redoxsystem ein erhöhter Photostrom, durch die verstärkte Photokorrosionsreaktion. Die dadurch erniedrigte Anzahl an Überschussladungsträger kann in der verminderten Mikrowellenreflexion beobachtet werden.

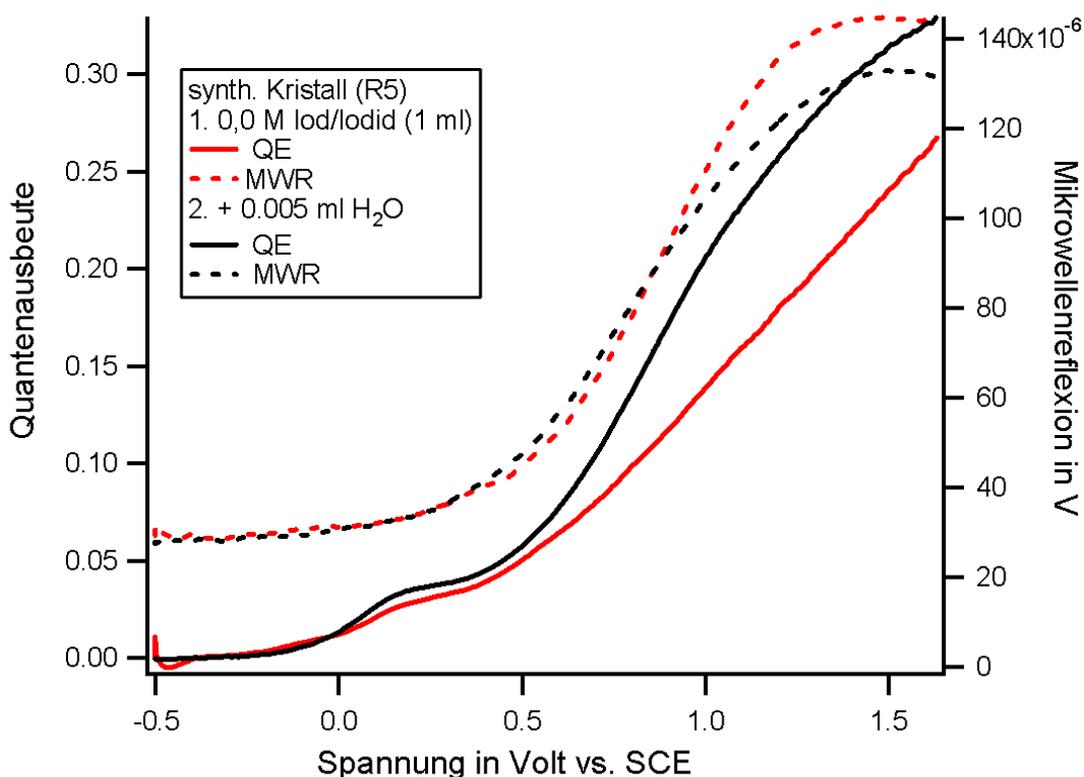


Abb. 64 Probe R5 in Acetonitril (0,1 M TBAP) mit 626 nm Anregung (1 mW/cm<sup>2</sup>) 1. Kein Redoxsystem 2. + 5µl H<sub>2</sub>O (Vorschub 30 mV/s)

Durch Zugabe von 5 µl Wasser ist die Korrosion erheblich gesteigert worden. Eine hohe Donatorenkonzentrationen ist demnach sehr wichtig, um Photokorrosion zu unterbinden. Fügt man 5 µl Wasser bei hoher Donatorenkonzentration hinzu, ist kaum eine Änderung festzustellen. Der Ladungstransfer sank sogar leicht ab, erkennbar daran, dass die Mikrowellenreflexion stieg und die Quantenausbeute sich leicht reduzierte (Abb. 65).

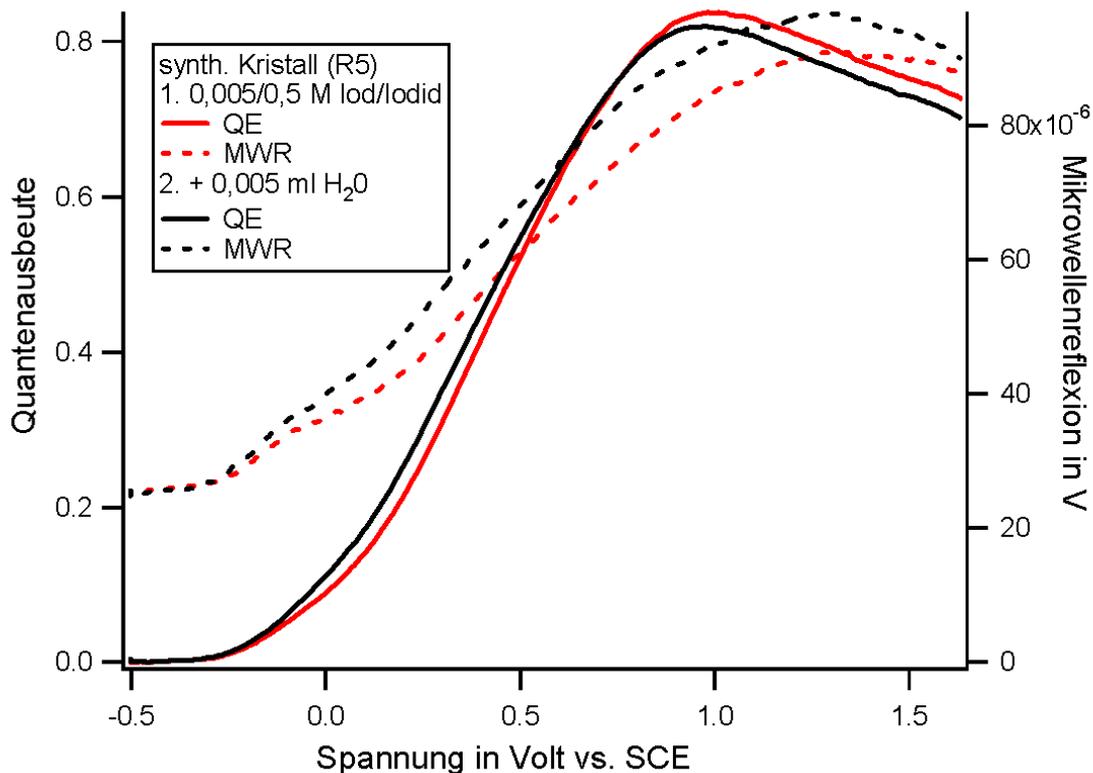


Abb. 65 Probe R5 in Acetonitril (0,1 M TBAP) mit 626 nm  
 Anregung (0,9 mW/cm<sup>2</sup>) 1. 0,005 M/0,5 M Iod/Iodid 2. + 5 $\mu$ l  
 H<sub>2</sub>O (Vorschub 30 mV/s)

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde das Verhalten von Photostrom und korrespondierender Mikrowellenreflexion an Schichtgitterverbindungen beschrieben, wenn Änderungen am Elektrolyten vorgenommen wurden. Es offenbarte sich, wie empfindlich das Zusammenspiel zwischen Überschussladungsträgerkonzentration an der Oberfläche, Korrosion, Ladungstransfer und Rekombination ist. Als schwierig erwies sich immer wieder eine Vergleichbarkeit zwischen den Messungen der unterschiedlichen Oberflächen herzustellen. Der entscheidende Faktor neben dem Herstellungsprozess, die Van-der-Waals-Oberfläche, war sehr schwierig zu reproduzieren. Dies bezieht sich nicht nur auf die verschiedenen Kristallchargen oder Kristalle gleicher Chargen untereinander. Selbst der gleiche Kristall konnte große Differenzen sowohl in der Quantenausbeute, wie auch in der Mikrowellenreflexion aufweisen. Da es neben dem einfachen Abziehen der obersten gealterten Van-der-Waals-Schichten bisher kein anderes Verfahren gibt, sollten Überlegungen auch dahin gehen, wie eine solche standardisierte Behandlungsprozedur ablaufen könnte.

Sollten Photoätzexperimenten in diesem Prozess eine Rolle spielen, so konnte hier gezeigt werden, dass die Messung der photoinduzierten Mikrowellenreflexion dabei von großem Nutzen ist. Mit Hilfe dieser Technik ist es möglich, Photoätzprozess gezielt zu überwachen.

Bestimmte Redoxsysteme können durch diese Technik auf ihre Wirksamkeit überprüft werden. Mit Hilfe der Mikrowellenreflexion kann überprüft werden, welche Konzentrationen nötig sind, um Überschussladungsträgeranreicherungen an der Oberfläche zu verhindern und gleichzeitig so die Photodegradation zu minimieren. In den hier verwendeten System zeigten sich Iod/ Iodid für n-Leiter und Eisen(II)/(III) für die p-Leiter als effektivste Redoxpaare in wässrigen Lösungen.

#### 4.5.2 Adsorption von Molekülen an Schichtgitterhalbleitern

##### 4.5.2.1 Tween 80

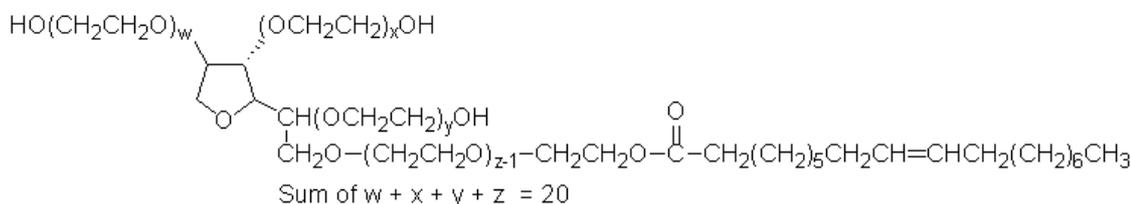


Abb. 66 Tween 80

In XRD Messungen (Abb. 67 und Abb. 68) konnte beobachtet werden, dass sich die aliphatischen Ketten von Tween 80 an den Kristallkanten entlang der c-Achse zwischen die einzelnen Van-der-Waals-Lagen einbetten und die Gitterkonstante der Kristallite aufweiten. Dies korreliert mit den AFM Aufnahmen (Abb. 44), bei denen sich ergab, dass Tween 80 an den Kanten der Schichtgitterverbindungen gut adsorbiert. Bei dieser Verbindung bewirkten die Polyoxogruppen eine Wechselwirkung mit den ungesättigten Bindungen am Kristall und die aliphatischen Seitenketten werden durch die wässrige Lösung in die Zwischenebenen der Van-der-Waals-Flächen gedrängt. Dies geht für die Moleküle, die eine einfache aliphatische Seitenkette besitzen (Tween 80 und Tween 20) leichter als mit Molekülen mit drei

aliphatischen Seitenketten (Tween 85), da alle drei an einem tertiären C-Atom gebunden und somit sterisch sehr anspruchsvoll sind (Tab. 6).

	synth. Kristall R12 [Å]	amorphes MoS <sub>2</sub> Pulver [Å]
unbehandelt	6,10295	6,12026
Tween 20	6,11603	6,13270
Tween 80	6,11629	6,13217
Tween 85	6,1132	6,12221

Tab. 6 Änderung der Gitterkonstanten c durch die semi-Intercalation von Tween 20, Tween 80 und Tween 85.

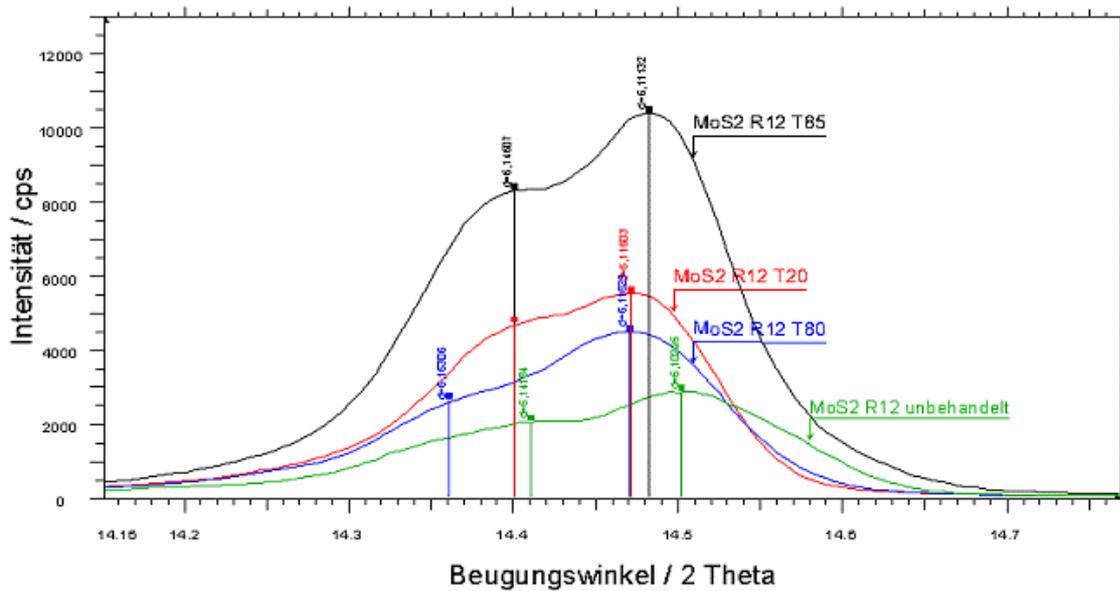


Abb. 67 XRD von Kristalliten der Charge R12, die mit verschiedenen Tween Verbindungen modifiziert wurden ([001] Reflex).

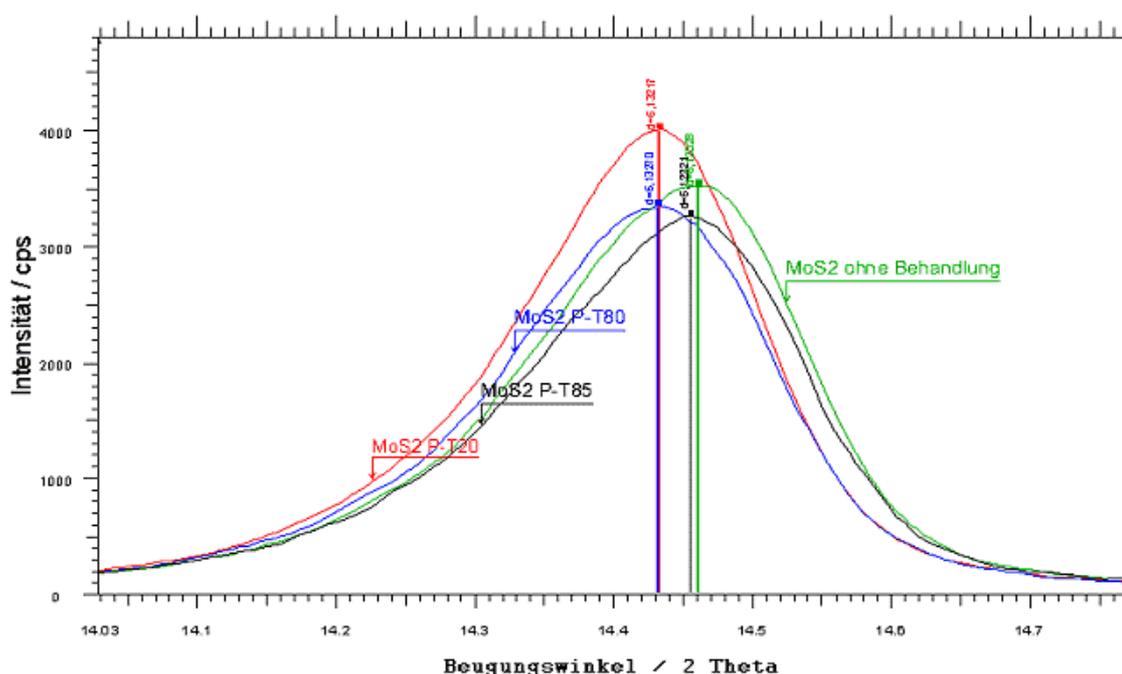


Abb. 68 XRD von modifiziertem mikrokristallinem Molybdändisulfid ([001] Reflex).

Die Auswirkungen durch die Adsorption auf den Dunkelstrom waren bei diesen Verbindungen gut reproduzierbar und zeigten alle einen zu höheren anodischen Potentialen verschobenen Korrosionsstrom (Abb. 69, Abb. 70). Bei Proben, bei denen nur die Fläche parallel zu der c-Achse dem Elektrolyten exponiert war (sich an der Oberfläche also nur ungesättigte Bindungen befinden), war der Effekt sehr gut zu beobachten (Abb. 69). Diese Abbildung stellt einen natürlichen Kristall vor, der zuerst 16 Stunden in einer 5 % (wt) Lösung von Tween 80 und nach Aufnahme der Dunkelstromkurve noch einmal mit Tween 20 modifiziert wurde (11 Tage). Der Effekt der unterdrückten Korrosion wurde um so stärker, je länger diesen Verbindungen Zeit gegeben wurde mit der Halbleiteroberfläche zu interagieren. Anhand der Dunkelstromkurven wird deutlich, dass die Korrosionsströme stark unterdrückt werden.

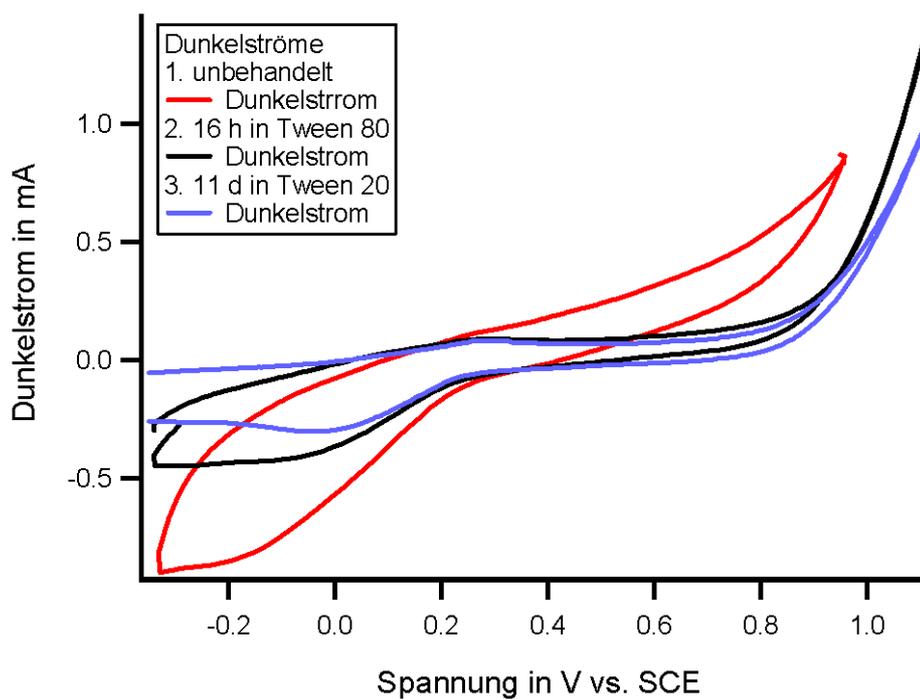


Abb. 69 Ein natürlicher Kristall (Australien) wurde zuerst mit Tween 80 und anschließend mit Tween 20 modifiziert. (Fläche parallel zur c-Achse 12 mm<sup>2</sup>, in 0,5 M Kaliumsulfat, Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s)

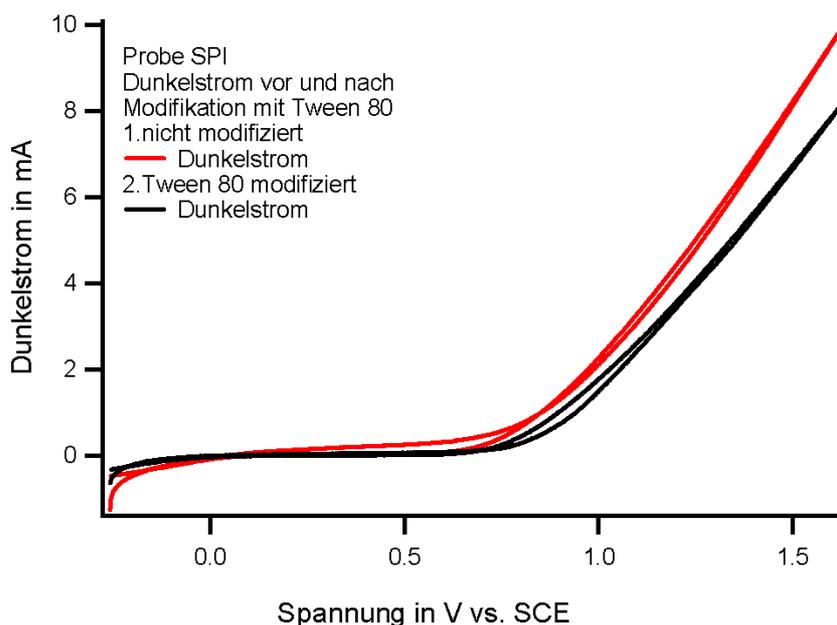


Abb. 70 Dunkelstrom eines natürlichen Kristalls (SPI), der mit Tween 80 modifiziert wurde (0,5 M Kaliumsulfatlösung, Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s bei einer Oberfläche von 25 mm<sup>2</sup>)

Auf die Photoströme hatte die Adsorption von Tween 80 ebenfalls positive Auswirkungen. Wurde eine Probe in 0,5 M Kaliumsulfatlösung nach der Adsorption von Tween 80 vermessen, so war nach der Modifikation eine Verschiebung des Einsatzpotentials der Photokorrosion (Abb. 71 unter 8,7 mW/cm<sup>2</sup> Anregungsdichte Halogen) sowie eine Reduktion (30 %) der Photokorrosionsströme selber zu beobachten. Die lichtinduzierte Auflösung des Kristalls wird durch die Isolierung der Kristallkanten vom Elektrolyten unterdrückt. Die korrespondierende Mikrowellenreflexion zeigt zu Beginn der Messungen bei kleinen Potentialen nur ein leicht erhöhtes Signal nach der Modifikation. Bei Erreichen des Korrosionssättigungsstromes aber ist die Mikrowellenreflexion um 70 % höher als ohne Modifikation. Durch diese effektive Unterdrückung der Korrosionsreaktion stauen sich die unverbrauchten Minoritätsladungsträger an der Oberfläche des Kristalls und bewirken die erhöhte Mikrowellenreflexion.

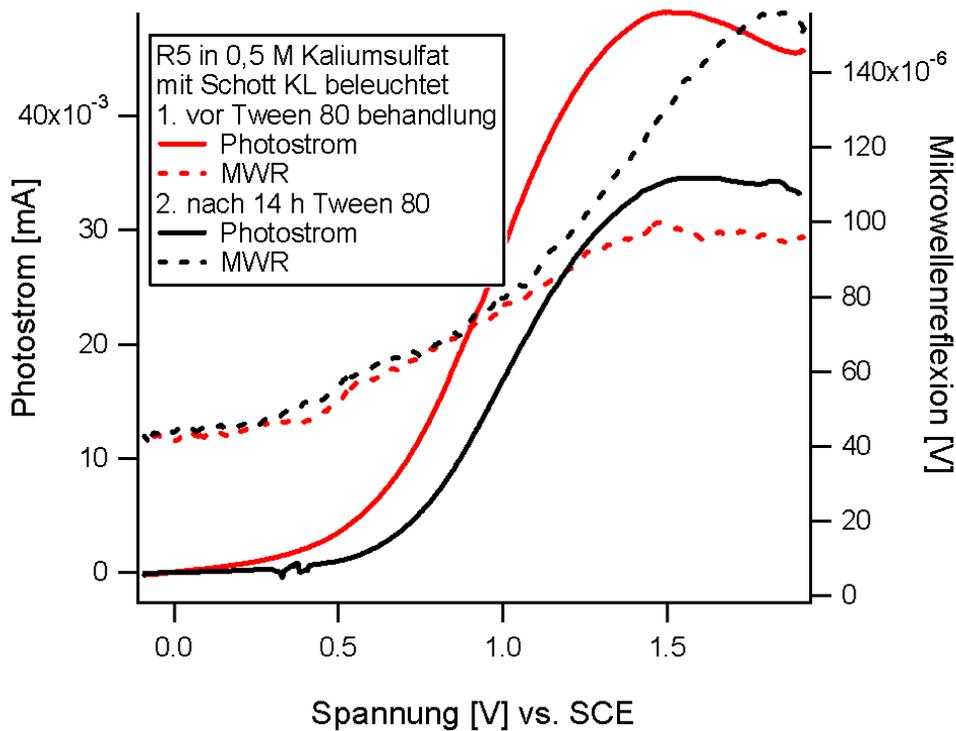


Abb. 71 Photostrom und Mikrowellenreflexion von R5 in 0,5 M Kaliumsulfat nach Modifikation mit Tween 80 unter Halogenbeleuchtung ( $8,7 \text{ mW/cm}^2$ ) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von  $15 \text{ mV/s}$  und einer Probenoberfläche von  $14 \text{ mm}^2$ .

Sowohl die Dunkel- wie auch die Photokorrosion werden also durch die Adsorption von Tween 80 reduziert. Wurden modifizierte Kristalle mit Redoxsystem im Elektrolyten vermessen, so ergab sich durch die Adsorption von Tween 80 ein höherer Photostrom. Sogar bei Proben mit bereits hohen Stromdichten konnten diese noch weiter gesteigert werden (Abb. 72). Wie in dieser Abbildung zu sehen, beginnt der Photostrom um ca. 40 bis 50 mV früher zu steigen, was auf eine geringere Oberflächenrekombination hindeutet, und erreicht einen ca. 30 % höheren Grenzstrom als im unmodifizierten Fall. Die Mikrowellenreflexion steigt ebenfalls früher an und ist ein weiterer Beweis für eine erniedrigte Oberflächenrekombination. Im Bereich des stationären Photostromes ist die Mikrowellenreflexion des modifizierten Kristalls immer noch größer.

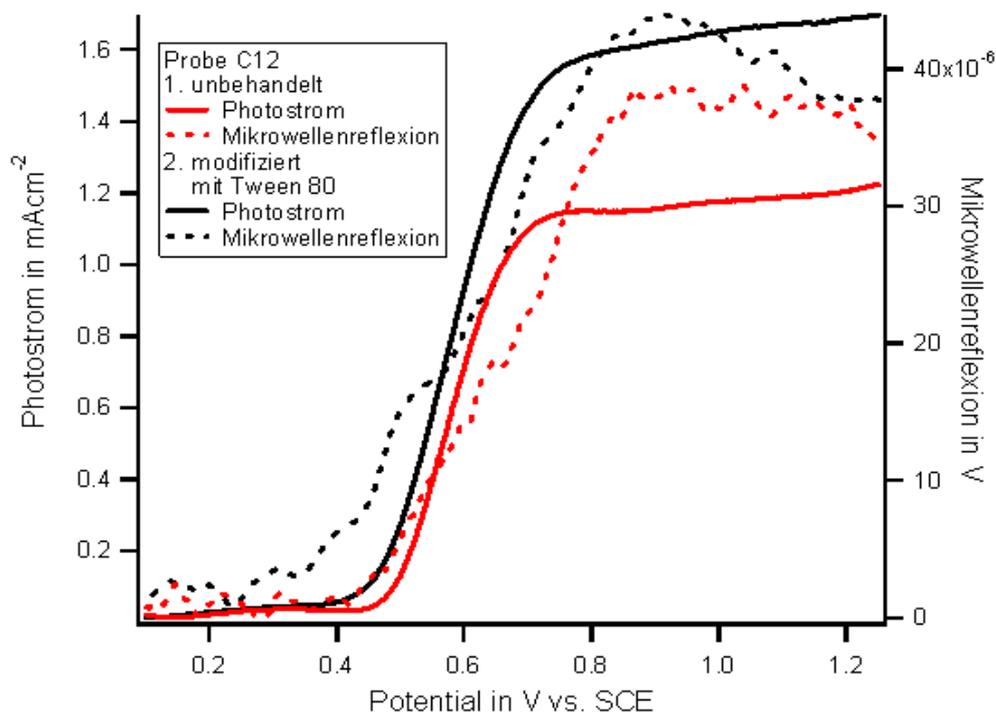


Abb. 72 Kristall c12 nach Modifikation mit Tween 80 (15h) unter Halogenbeleuchtung (8,7 mW/cm<sup>2</sup>) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s in 0,2 M Hexacyanoferratlösung.

Allgemein werden die Korrosionsströme (Dunkel- wie auch Photokorrosionsstrom) durch die Adsorption von Tween 80 und verwandten Verbindungen stark reduziert, mehr als bei allen anderen hier untersuchten Adsorbaten. Die Photokorrosionsströme wurden je nach Güte der Oberfläche um bis zu 35 % reduziert. Die Photoströme mit Redoxelektrolyt ließen sich bis zu 40 % steigern. Dies ist allerdings auch stark von der ursprünglichen Kristalloberfläche selber abhängig. Waren die Quantenausbeuten vor der Modifikation schon groß, so änderten sich diese durch die Adsorption von Tween 80 nur wenig.

#### 4.5.2.2 EDTA

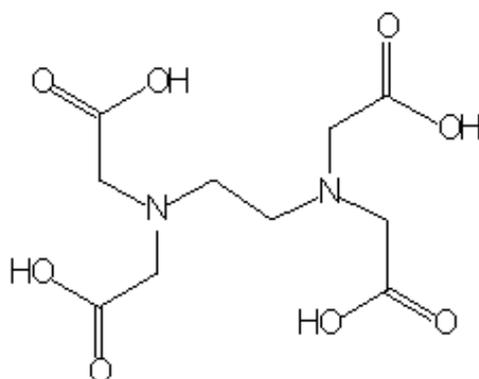


Abb. 73 Ethylendiamintetraessigsäure

Bei EDTA und strukturell ähnlichen Komplexierungsmitteln ergaben die Auswirkungen der Adsorption eine Reduktion der Dunkelströme. Diese war weniger effizient und langzeitstabil als jene durch Tween 80. In Abb. 74 wird eine Dunkelstromkurve direkt nach der Modifikation (schwarzer Graph) und nach 15 Strom/Spannungszyklen (blauer Graph) gezeigt.

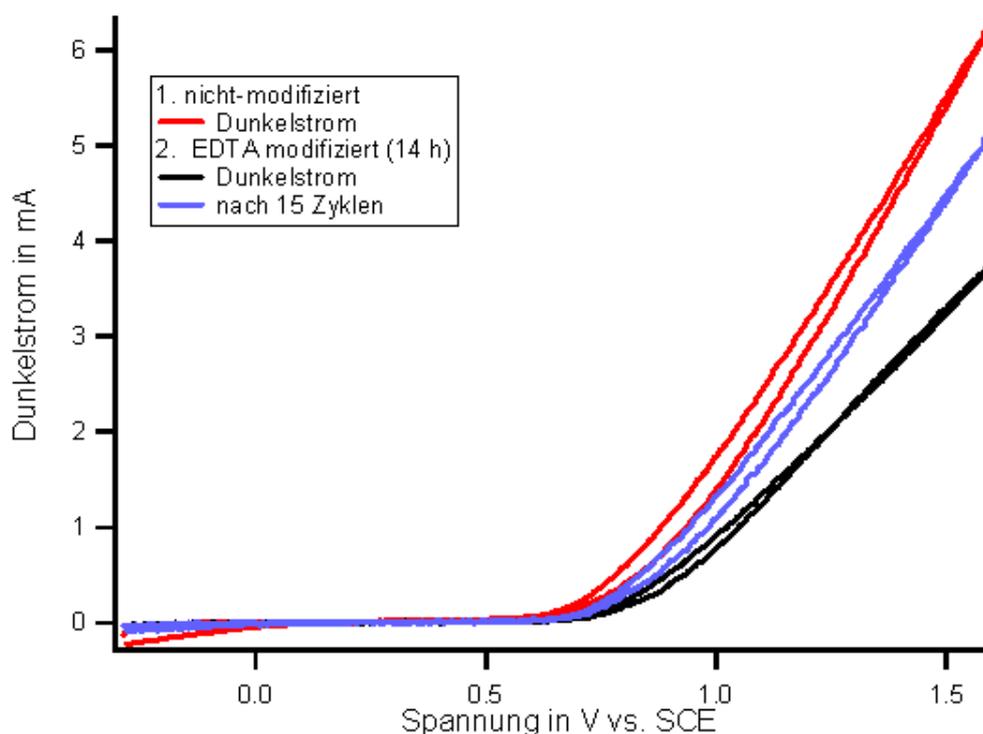


Abb. 74 Dunkelströme nach Adsorption von EDTA (14 h) an einem natürlichen Kristall (SPI) in 0,5 M Kaliumsulfat (Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s bei einer Oberfläche von 25 mm<sup>2</sup>).

Gut zu sehen ist die Abnahme der inhibierenden Wirkung von EDTA auf den Zersetzungsprozess. Nach 15 durchlaufenen Zyklen ist der Effekt der unterdrückten Korrosion von EDTA nur noch zu ca. 50 % vorhanden und der Dunkelstrom hat sich wieder an seine ursprünglichen Dunkelkennlinie angenähert. Bei dieser Verbindung waren aber schon kurze Adsorptionszeiten ausreichend (2 bis 3 h), um die Effekte der Adsorption hervortreten zu lassen. In inertem Elektrolyten wurde der Photokorrosionsstrom ebenfalls reduziert (Abb. 75).

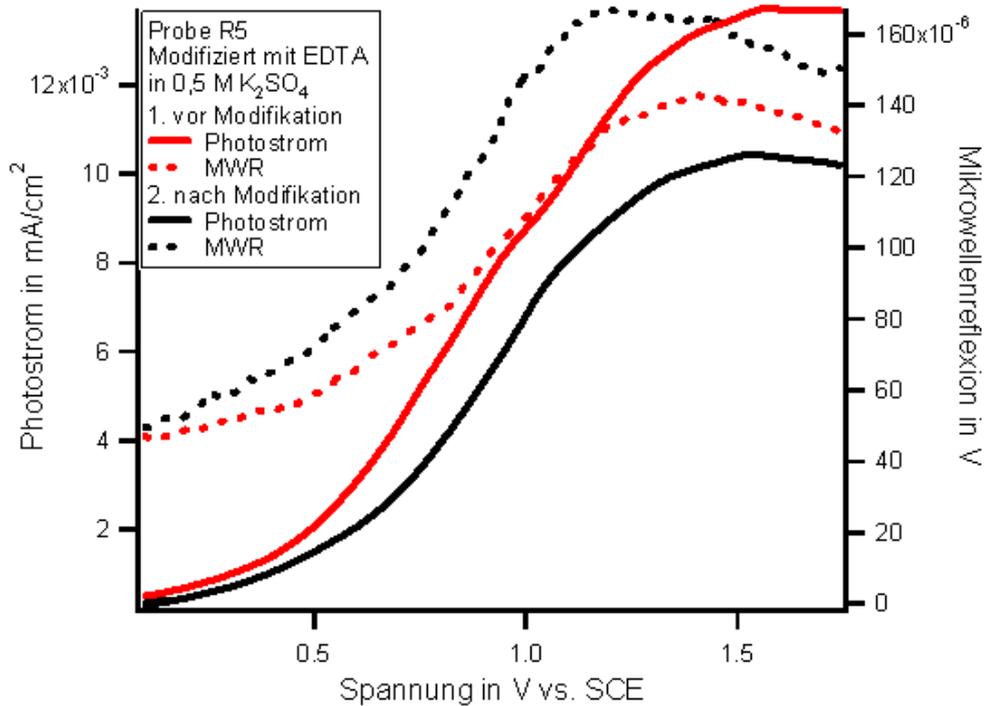


Abb. 75 R5 in 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nach der Modifikation mit EDTA (12 h) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s und 626 nm Beleuchtung (0,8 mW/cm<sup>2</sup>).

Das Einsatzpotential der Photokorrosion ist im Gegensatz zu Tween 80 nur wenig zu höheren anodischen Potentialen verschoben. Die Korrosion im stationären Photoanodenbereich ließ sich trotzdem effektiv reduzieren (bei dieser Messung um 35 %). Die bei der gehemmten Korrosion nicht umgesetzten Überschussladungsträger sind gut in der Mikrowellenreflexion zu verfolgen. Bei Zugabe eines Redoxsystems konnte eine Steigerung des Photoanodenstromes nach der Adsorption von EDTA beobachtet werden (Abb. 76).

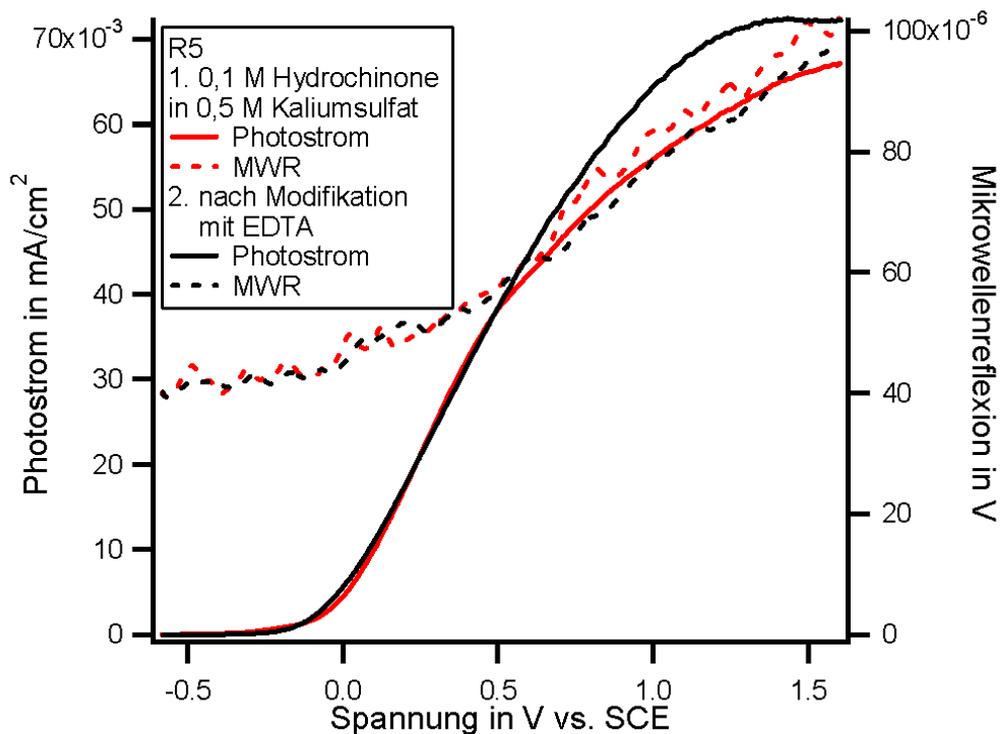


Abb. 76 Probe eines synthetischen Kristalls mit EDTA modifiziert (12 h) mit 0,1 M Hydrochinone in 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s und 626 nm Beleuchtung (1 mW/cm<sup>2</sup>).

Wie aus dieser Abbildung ersichtlich, wurden dabei durch die Oberflächenmodifikation geringere Verbesserungen als bei Tween 80 erreicht. Diese bewegten sich in Bereichen von bis zu 20 % je nach behandelte Oberfläche.

#### 4.5.2.3 Cystein

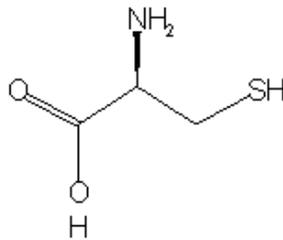


Abb. 77 L-Cystein

Wie bereits erwähnt, ist Cystein eine Ladungstransferbrücke in der Natur und in künstlichen Systemen (SAM's). Es bietet sich also mit dieser Verbindung die Möglichkeit, den Einfluss einer Substanz zu studieren, die in den Ladungstransfer selber eingreifen kann. Als erstes wurden auch hier die Auswirkungen von Cystein auf die Dunkelstromkennlinie untersucht. Dabei offenbarte sich eine Reduktion des Dunkelstromes (Abb. 78). Die Korrosion im Anodischen wird durch Cystein ebenso vermindert wie die Wasserstoffbildung im Kathodischen. Cystein muss demnach an den ungesättigten Bindungen des Kristalls adsorbiert sein. Dieser Effekt war auch hier mit abnehmender Qualität der Kristalloberfläche stärker.

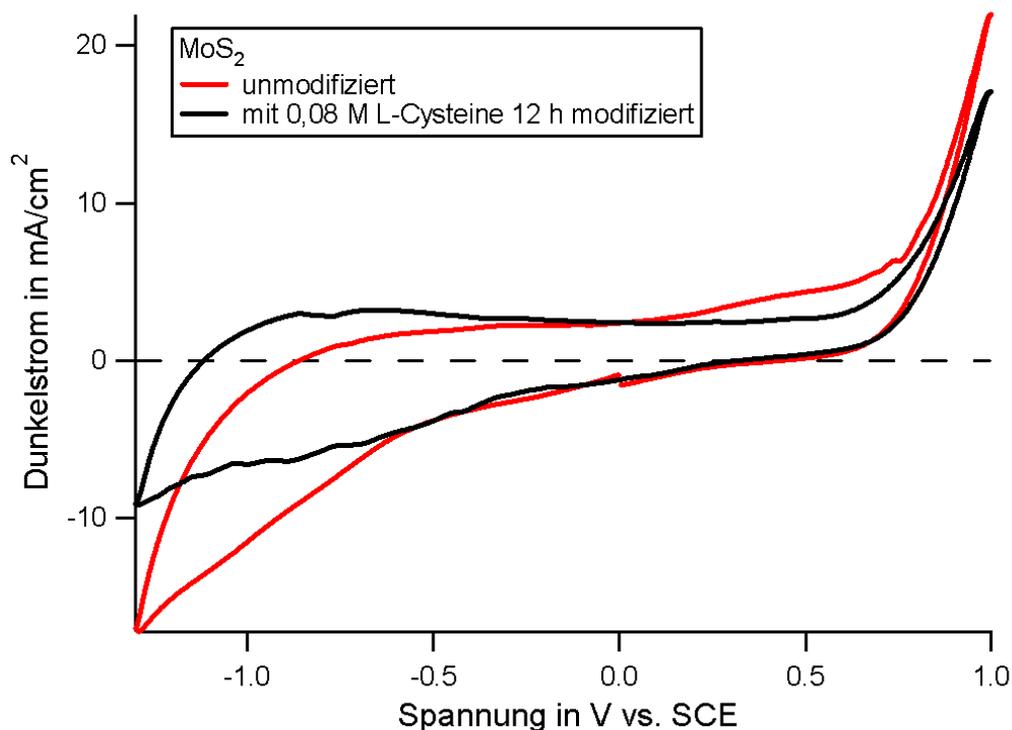


Abb. 78 Dunkelstromkennlinie eines natürlichen Kristalls in 0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei dem nur die Fläche parallel zu der c-Achse den Elektrolyten exponiert wurde (Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s).

In der Literatur wurde von der Adsorption von Thiolen an zwei verschiedenen Bindungsplätzen des Molybdändisulfids berichtet, die sehr unterschiedliche Bindungsenergien besitzen [85,86]. Dies kann als eine Adsorption an den ungesättigten Molybdänatomen an Kristallkanten so wie eine Adsorption an der Van-der-Waals-Oberfläche, die eine deutlich geringere Bindungsenergie besitzt, interpretiert werden. Im einen Falle liegt eine Chemisorption, im anderen Fall eine Physisorption vor. Die Adsorption von Cystein allgemein ließ sich direkt mittels XPS nachweisen. Da sich die 2p Peaks des Schwefels vom Cystein und Molybdändisulfid überlagern, wurde diese XPS Messung an der von strukturellen und chemischen Eigenschaften her ähnlichen halbleitenden Schichtgitterverbindung n-Molybdänditellurid durchgeführt. Dort kann nach der Modifikationsbehandlung ein kleiner Peak des 2p Orbitals des sulfidischen Schwefels vom Cystein (Abb. 79) beobachtet werden.

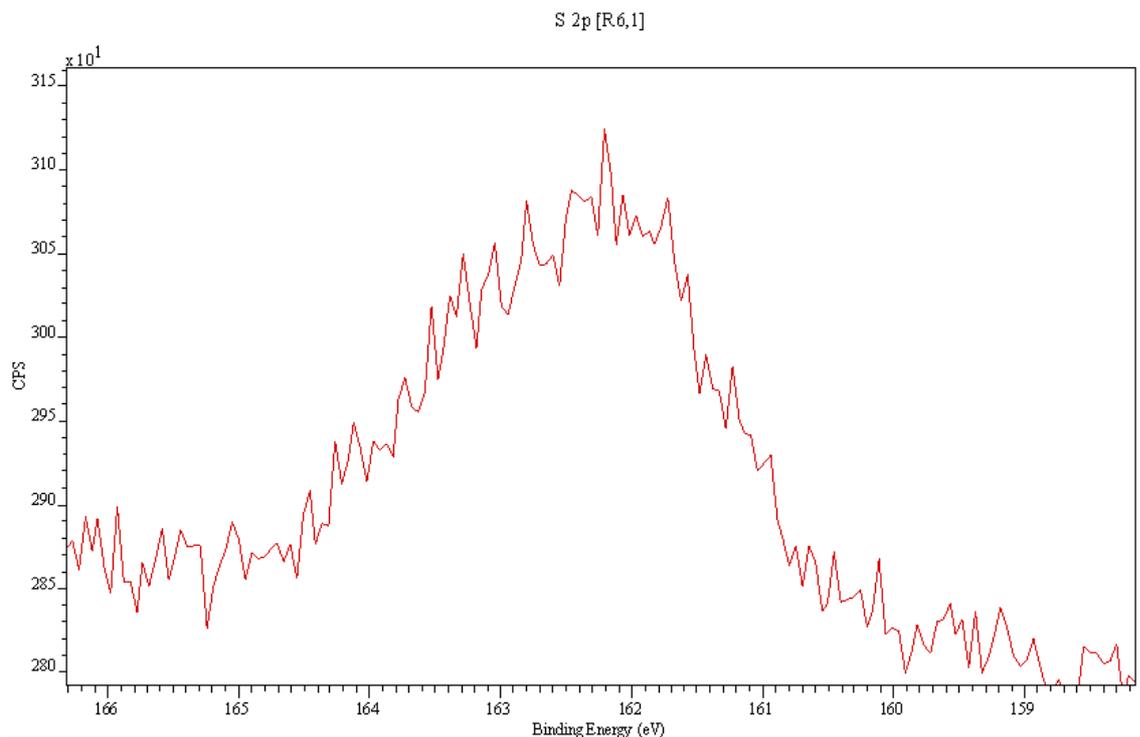


Abb. 79 XPS des 2p Schwefelpeaks von Cystein auf n-Molybdänditellurid.

Ein indirekter Beweis der Adsorption von Cystein konnte über Photospannungsmessungen erbracht werden. Dort ließ sich eine Löschung von Photospannungen, die im sub-Bandlückenbereich auftreten, wenn Oberflächenzustände durch Photonenanregung besetzt werden, beobachten (Abb. 80). In dieser Abbildung ist auch zu sehen, dass bei höheren Anregungsenergien die sich aufbauenden Spannungen niedriger sind, wenn Cystein adsorbiert wurde. Dies bedeutet, dass die Ladungen schneller wieder rekombinieren. Dieses Phänomen zeigte sich auch in den folgenden kombinierten Photostrom und Mikrowellenreflexionsmessungen ohne Redoxsystem.

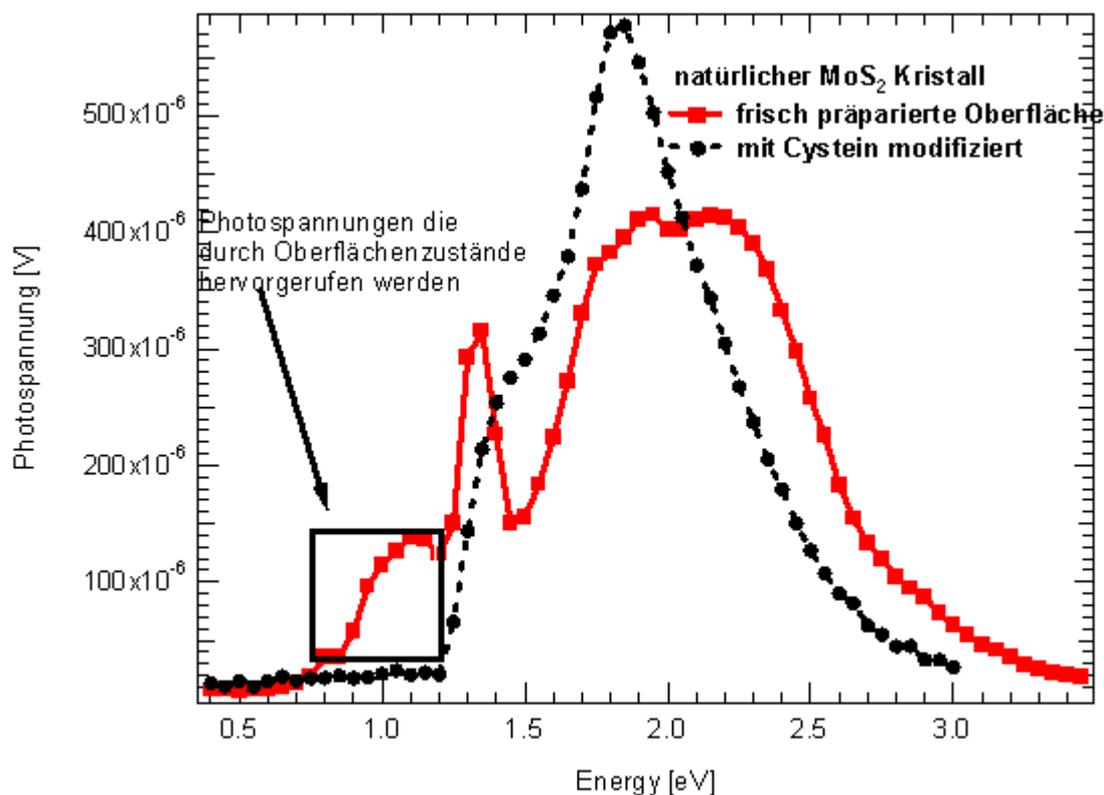


Abb. 80 Photospannungsmessung eines natürlichen Kristalls vor und nach der Modifikation mit Cystein.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Cystein an Titandioxid adsorbiert. Dort ist es in der Lage Überschussladungsträger zu extrahieren und zu stabilisieren. Die aufgenommene Ladung kann zwischen den drei funktionellen Gruppen (Carbonyl-, Amino- und Thiolgruppe) ausgetauscht werden [83,84]. In den photoelektrochemischen Mikrowellenreflexionsmessungen zeigte sich nach der Adsorption von Cystein eine Reduktion des Photostromes wenn kein Redoxsystem im Elektrolyten vorhanden war (Abb. 81). Dies kann wie in den vorhergegangenen Fällen von EDTA und Tween 80 als Inhibierung der Auflösungsreaktion interpretiert werden. Der Beginn der Photokorrosion ist zu leicht höheren anodischen Potentialen verschoben. In der Mikrowellenreflexion zeigte sich jedoch nicht wie erwartet eine Erhöhung der Überschussladungsträgerkonzentration im Halbleiter. Die Mikrowellenreflexion sank ebenso wie der Photokorrosionsstrom nach der Modifikation mit Cystein. Dies bedeutet, dass weniger Überschussladungsträger in der Summe aus Photostrom und Mikrowellenreflexion detektiert werden. Der einzige

Kanal, durch den diese Ladungsträger abfließen können, ist durch Rekombination „in“ der Aminosäure. Das  $4d_{z^2}$  des  $\text{MoS}_2$  ragt weit in die Van-der-Waals-Oberfläche dieser Verbindung hinein [53]. Dort befindet sich eine Möglichkeit der Überlappung des Schwefel Orbitals des Cysteins mit den  $4d_{z^2}$  Orbital vom  $\text{MoS}_2$  (Abb. 82).

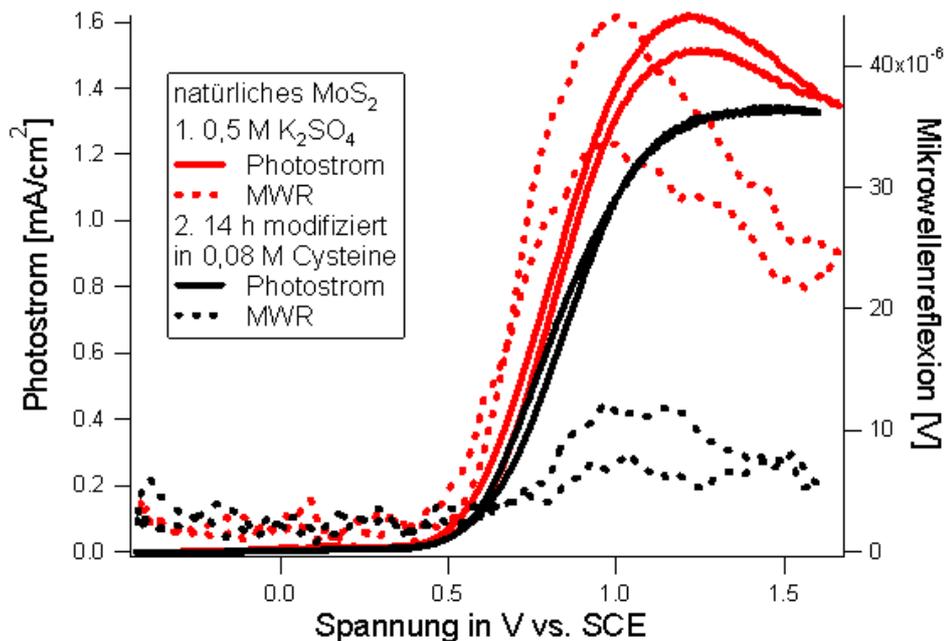


Abb. 81 natürlicher  $\text{MoS}_2$  Kristall (SPI) der 14 h mit Cystein modifiziert wurde. Messung in 0,5 M Kaliumsulfatlösung mit 0,005 M Schwefelsäure. Vorschubgeschwindigkeit 20 mV/s bei einer Anregungsdichte von 8,7 mW/cm<sup>2</sup> mit Halogen Weisslicht.

Da es sich hier um eine schwache Wechselwirkung der Orbitale handelt, ist die Energie dieser Bindung gering. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Mauge et. al [85,86], dass es eine starke Bindung und eine schwache Bindung von Thiolen an  $\text{MoS}_2$  gibt. Cystein extrahiert über diese Wechselwirkung Löcher aus dem Valenzband und dadurch befindet sich eine reaktive positive Ladung am Cystein an der Oberfläche des Kristalls. Das Cysteinradikal stellt ein gutes Rekombinationszentrum für Ladungsträger aus dem Leitungsband dar, wodurch sich die geringen Überschussladungsträgerkonzentrationen, die sich in Photostrom und Mikrowellenreflexion zeigen, erklären lassen.

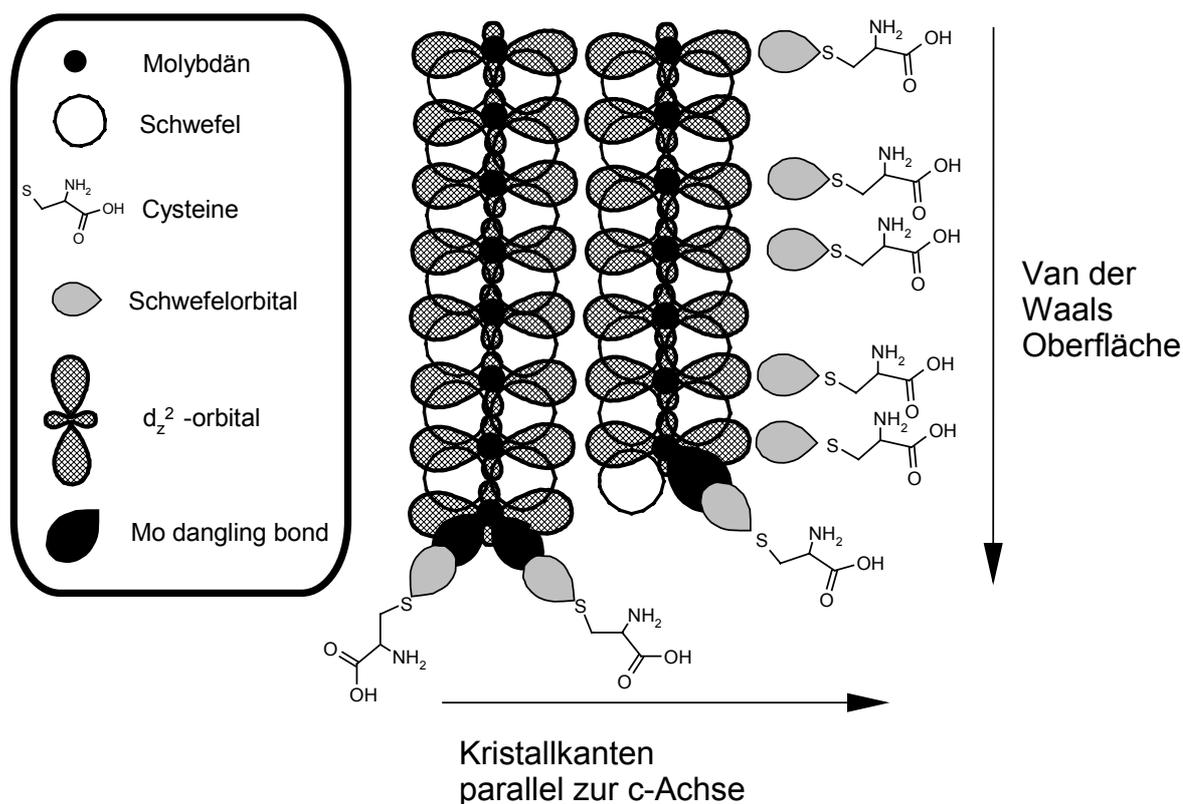


Abb. 82 Wechselwirkungsmöglichkeiten von Cystein an Molybdändisulfid.

Fügte man dem Elektrolyten ein Redoxsystem hinzu, stieg der Photostrom und die Mikrowellenreflexion. Am Cystein finden nun zwei konkurrierende Reaktionen um die Reduktion der positiven Ladung statt. Da durch Elektronen aus den Donatoren des Redoxsystems die positive Ladung am Cystein gelöscht wird, ist die Rekombination mit den Elektronen aus dem Kristall wieder stark vermindert, so dass sich nun eine erhöhte Quantenausbeute und eine gesteigerte Mikrowellenreflexion beobachten lässt (Abb. 83).

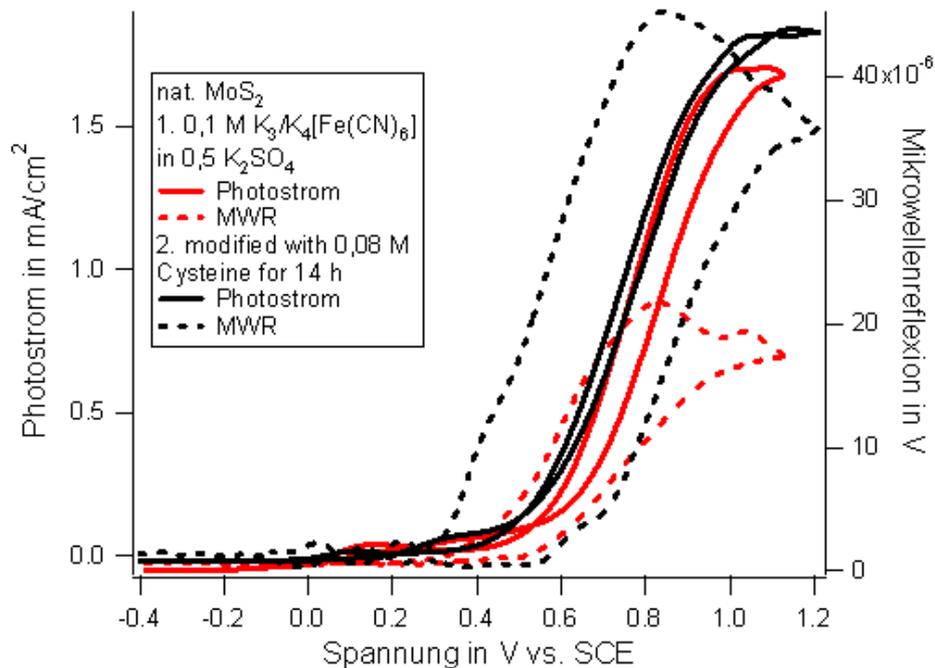


Abb. 83 Photostrom und Mikrowellenreflexion eines natürlichen Kristalls (SPI)  $0,1 \text{ M K}_3/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$  (Vorschub  $20 \text{ mV/s}$ , Xenon Lampe)

Wie diese Messungen verdeutlichen, zeigt Cystein eine sehr interessante Wechselwirkung mit der Halbleiteroberfläche. Die Eigenschaft dieser Aminosäure, Ladungen aufzunehmen und zu transferieren, konnte hier gezeigt werden. Leider ist auch hier die Wechselwirkung zeitlich eingegrenzt. Nach wenigen Zyklen, je nach angelegtem Potential, Vorschubgeschwindigkeit und eingestrahlt Photonendichte, ist der Effekt von Cystein kaum noch messbar. Dies liegt vermutlich an der hohen photochemischen Belastung, gerade für den Fall das kein Redoxsystem im Elektrolyten vorhanden ist.

#### 4.5.3 Bestimmung des Sensitivitätsfaktors und der Geschwindigkeitskonstante bei einem moderaten Ladungstransfer

Ein weitere Möglichkeit das Verhalten dieser Kristalle zu studieren, lag in der Änderung der Wellenlänge. Wie aus Abb. 22 hervorgeht, kann durch die stark unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen das Verhalten der Überschussladungsträger eher im Volumen oder eher in der

Raumladungszone beobachtet werden. Für 875 nm liegt der Absorptionskoeffizient (je nach Literaturstelle [47,48]) zwischen  $400$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und für  $626 \text{ nm}$  bei  $\approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Die Photonen dringen also in einen Fall ( $875 \text{ nm}$ ) bis zu  $15 \mu\text{m}$  in den Kristall ein. Im anderen Fall ( $626 \text{ nm}$ ) liegt die Eindringtiefe deutlich unter einem  $\mu\text{m}$  (im Bereich um  $100 \text{ nm}$ ). Die Eindringtiefen sind also bei  $875 \text{ nm}$  50 bis 150fach größer als bei  $626 \text{ nm}$ . Dies hat zur Folge, dass bei  $626 \text{ nm}$  fast alle Überschussladungsträger in der Raumladungszone generiert werden. Bei  $875 \text{ nm}$  müssen diese erst aus dem Volumen in die Raumladungszone diffundieren. Dadurch ist der Photostrom in diesem Fall durch die Andiffusion der Überschussladungsträger bestimmt. Da die Lebensdauer im Volumen unabhängig von der Oberflächenrekombination ist, wird die Mikrowellenreflexion durch die Überschussladungsträger im Volumen dominiert. Dies ist der Grund warum bei  $875 \text{ nm}$  Beleuchtungswellenlänge schon ein Signal im Vorflachbandbereich detektiert wird.

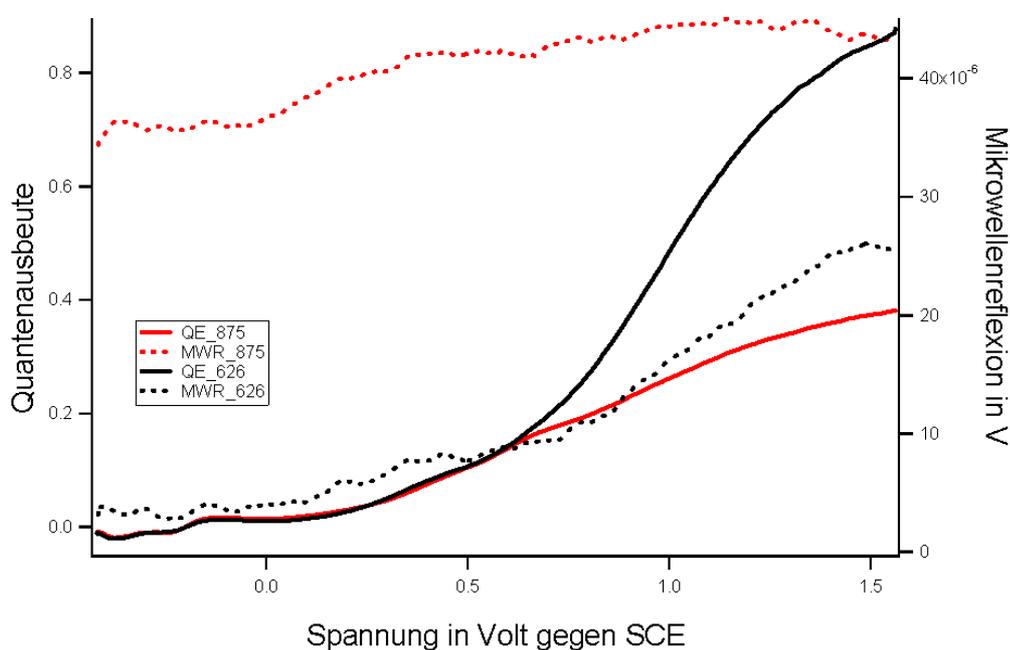


Abb. 84 Quantenausbeute bei  $875 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge ( $0,9 \text{ mW/ cm}^2$ ) bzw. bei  $626 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge ( $0,9 \text{ mW/ cm}^2$ ) mit  $0,25 \text{ M Eisen(II)/Eisen(III)}$  in  $0,5 \text{ M Schwefelsäure}$  und einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV/s}$ .

Betrachtet man Abb. 84, ist bei  $626 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge (schwarze Graphen) und niedrigen Potentialen eine geringe Mikrowellenreflexion erkennbar, die erst

steigt, wenn die Bandverbiegung für eine Ladungstrennung ausreicht. Die Mikrowellenreflexion bei 875 nm (rot in der Abbildung) ist dagegen im Vorflachbandbereich wesentlich höher. Betrachtet man (II.49), so sollte sich über Grenzquotienten für den Fall der hohen und der niedrigen Oberflächenrekombination bei 875 nm die Diffusionslänge bei gehemmten Ladungstransfer ermitteln lassen. Da die Diffusionslänge bei den Kristallen sehr klein ist ( $L$  ist dem Bereich einiger  $\mu\text{m}$ ) ergibt sich aber nur ein sehr kleiner Grenzquotient nach (II.49). Deshalb wird die Diffusionslänge über den Photostrom bzw. die Quantenausbeute selber abgeschätzt. Für einen guten Ladungstransfer (dies ist in diesem Fall eine wichtige Bedingung für die Bestimmung von  $L$  aus der Quantenausbeute) kann die Diffusionslänge anhand von [IV.4] berechnet werden [43]:

$$\frac{1}{QE} = \frac{1}{\alpha L} + 1 \quad \text{[IV.4]}$$

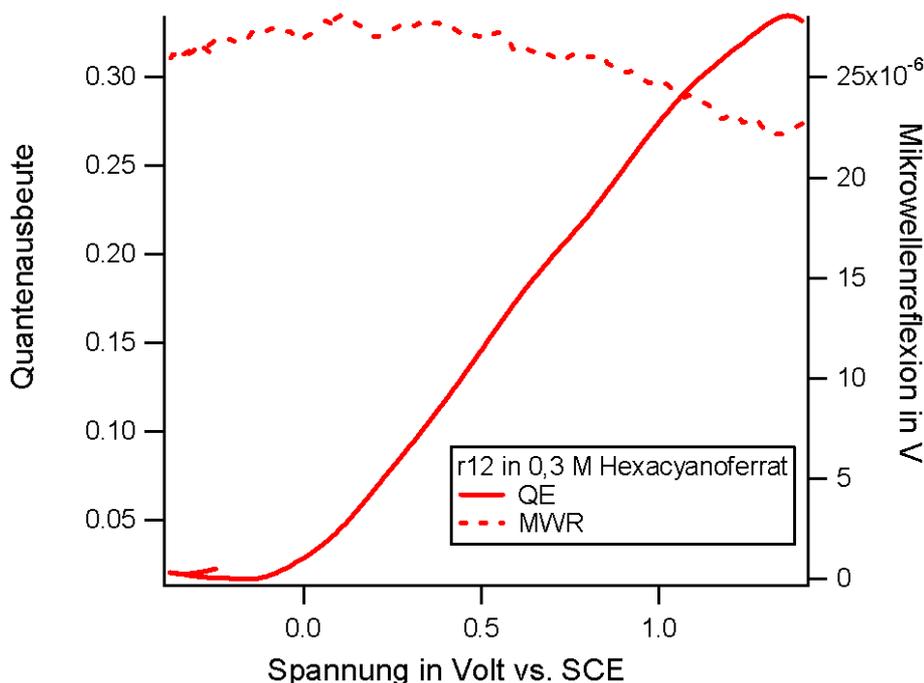


Abb. 85 R12 in 0,5 M Kaliumsulfatlösung mit 0,3 M Hexacyanoferrat. 875 nm mit einer Intensität  $0,88 \text{ mW/cm}^2$  ( $2,7 \cdot 10^{15}$ ) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s.

Als Diffusionslänge für die Löcher in Abb. 85 ergibt sich nach [IV.4]  $L \approx 8 \mu\text{m}$ . Nimmt man die Beweglichkeiten der Löcher eines p-MoS<sub>2</sub> aus den Hall-Messungen (dieser

Wert ist für Löcher als Majoritätsladungsträger gemessen, was einen Fehler birgt da es sich hier um einen n-Leiter handelt), kann der Diffusionskoeffizient und die Lebensdauer der Ladungsträger im Volumen berechnet werden.

$$L = \sqrt{D_h \tau} \quad [\text{IV.5}]$$

Für  $\tau$  ergibt sich ein Wert von 0,6  $\mu\text{s}$ .

Um aus diesen Messungen den Empfindlichkeitsfaktor S bestimmen zu können, wird zunächst folgende Formel benutzt (in vereinfachter Form kann auch (II.57) herangezogen werden):

$$\ln(MWR) = -\alpha L_d \sqrt{2q/kT} \sqrt{U - U_{FB}} + \ln\left(\frac{SI_{\text{Phot}} L^2}{D_h (1 + L\alpha)} \left(1 - \frac{e^{-\alpha d} + e^{-\alpha d - d/L} + L\alpha(e^{-\alpha d} - 2e^{-d/L} - e^{-\alpha d - d/L})}{(1 - L\alpha)(1 + e^{-d/L})}\right)\right) \quad (\text{IV.6})$$

Trägt man den natürlichen Logarithmus des Mikrowellensignals gegen das Potential auf, so kann eine Ausgleichsfunktion in den Graphen gelegt werden. Diese besitzt die Form  $\ln(MW) = k_1 + k_2 (U - U_{FB})^{1/2}$ .

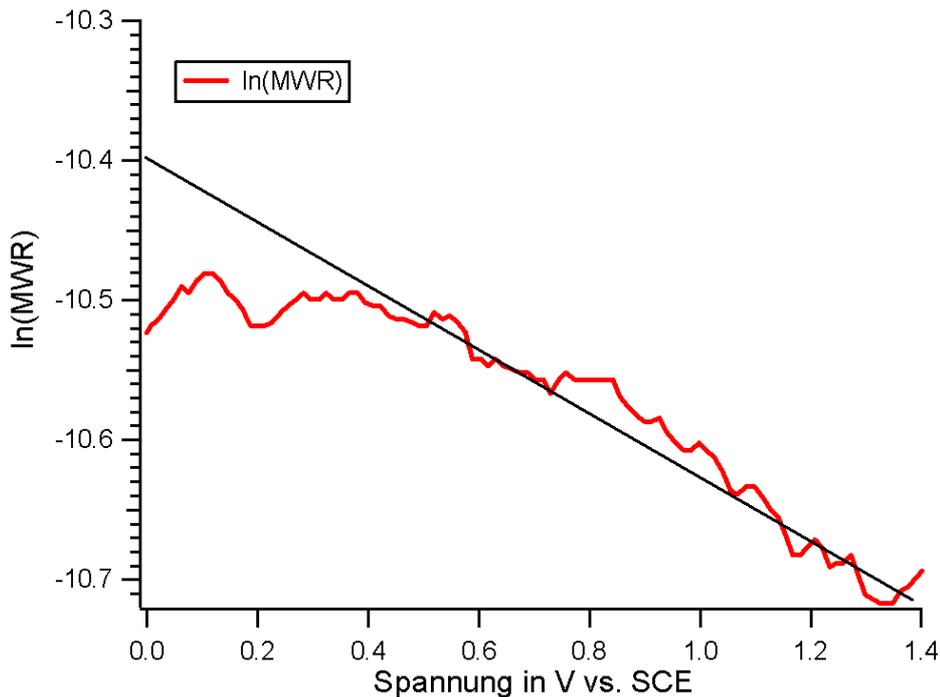


Abb. 86 Natürlicher Logarithmus der Mikrowellenreflexion aus Abb. 85.

Der Achsenabschnitt  $k_1$  ist  $-10,4 \text{ V}^{-1}$ .  $k_2$ , die Steigung der Geraden, liegt bei einem Flachbandpotential von ca.  $0 \text{ V vs. SCE}$  (dies wurde als der Startpunkt aus Photostrommessungen bei  $626 \text{ nm}$  angenommen) bei  $-0,215 \text{ V}^{-1}$ .

$$S = e^{k_1} D(1 + L\alpha) / I_{\text{Phot}} L^2 \left( 1 - \frac{e^{-\alpha d} + e^{-\alpha d - d/L} + L\alpha(e^{-\alpha d} - 2e^{-d/L} - e^{-\alpha d - d/L})}{(1 - L\alpha)(1 + e^{-d/L})} \right) \quad [\text{IV.7}]$$

Nun sind alle Größen aus [IV.7] bekannt und setzt man diese ein ( $L=0,0008 \text{ cm}$ ,  $D_h = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $I_{\text{Phot}} = 2,7 \cdot 10^{15}$ ,  $k_1 = -10,4$ ,  $\alpha = 700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d = 0,01 \text{ cm}$ ), erhält man für der Empfindlichkeitsfaktor  $S = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \mu\text{V}$ . Dieser berechnete Empfindlichkeitsfaktor  $S$  besitzt noch eine hohe Ungenauigkeit, da die Diffusionslänge der Löcher hier über den Photostrom und der Diffusionskoeffizient der Löcher über p-leitende  $\text{MoS}_2$  Proben ermittelt wurde. Er soll hier nur aufzeigen, das es möglich sein kann diesen auch für das hier angewandte System zu bestimmen.

Wendet man diese Berechnungen auf einen Fall an, bei dem bei  $875 \text{ nm}$  Anregungswellenlänge kein Stau in der Mikrowellenreflexion zu beobachten ist, und

im anderen Fall bei 626 nm ein Stau auftritt, so kann die Geschwindigkeitskonstante für den Ladungsdurchtritt und den Ladungstransfer bei 626 nm ausgerechnet werden (Abb. 87).

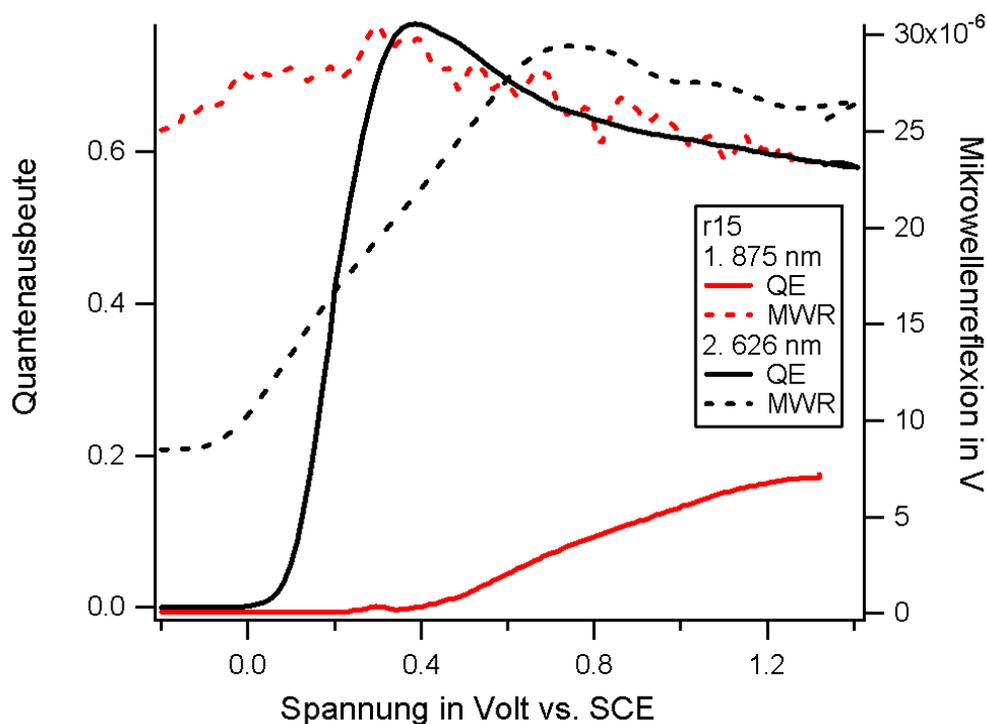


Abb. 87 synthetische Kristall r15 bei 875 nm in 0,5 M Kaliumsulfat mit 0,001/0,1 M Iod/Iodid (0,4 mW/cm<sup>2</sup> bei 20 mV/s Vorschub) und r15 bei 626 nm in 0,5 M Kaliumsulfat mit 0,0005/0,05 M Iod/Iodid (0,8 mW/cm<sup>2</sup>).

Dazu wird analog dem vorigen Abschnitt vorgegangen. Zuerst wird der Empfindlichkeitsfaktor ermittelt. Für diesen ergibt sich nach der Bestimmung von  $k_1$  (-10,33 pro Volt, Abb. 88).

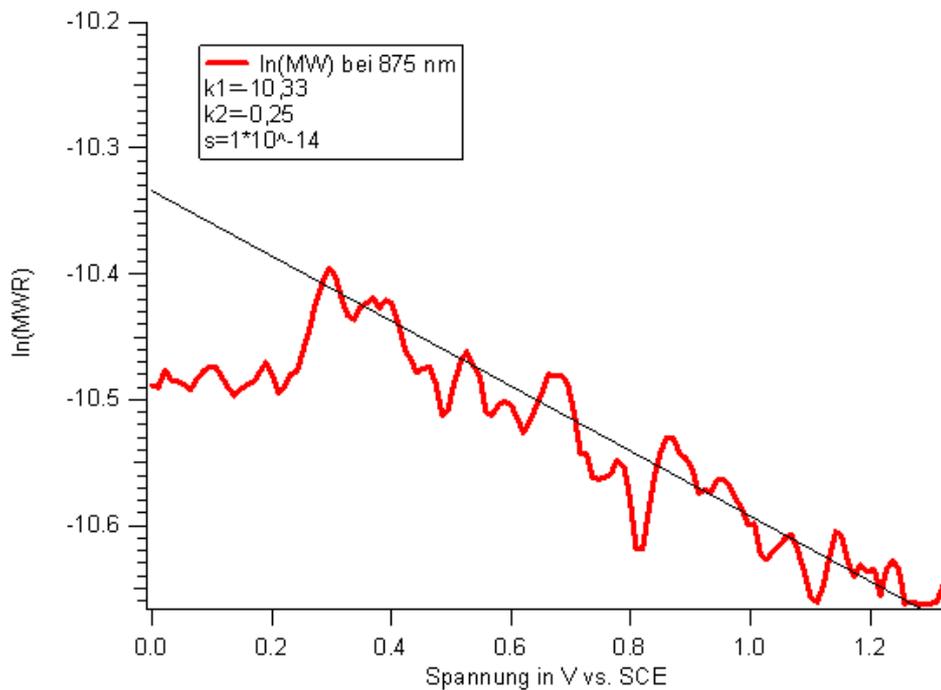


Abb. 88 Natürlicher Logarithmus der Mikrowellenreflexion aus  
Abb. 87

Mit den Parametern  $L=1,6 \mu\text{m}$  (nach [IV.4]),  $D_h=1 \text{ cm/s}$ ,  $I_{\text{Phot}}= 1,5 \cdot 10^{15}$ ,  $k_1= -10,33$ ,  $\alpha=700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $d=0,01 \text{ cm}$  ergibt sich für  $S \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \mu\text{V}$ . Will man diesen Empfindlichkeitsfaktor mit der Mikrowellenreflexion bei 626 nm in Bezug setzen, muss der oberflächenkonzentrationsabhängige Teil des Mikrowellensignals bei 626 nm ( $MWR_{626}$ ) errechnet und der Anteil aus dem Volumen abgezogen werden:

$$MWR^* = MWR_{626} - 9 \cdot 10^{-6} * e^{-k_2 \sqrt{\Delta U}} \quad (\text{IV.8})$$

Der Faktor  $9 \cdot 10^{-6} \text{ V}$  ist die Mikrowellenreflexion aus dem Vorflachbandbereich bei 626 nm.  $MWR^*$  ist proportional der Oberflächenkonzentration  $\Delta p(w)$  an Minoritätsladungsträgern (bei schlechtem Ladungstransfer):

$$\Delta p(w) = \frac{MWR^*}{S \sqrt{2} L_d \phi(\Delta U)} \quad (\text{IV.9})$$

Bei einer Dotierung von  $N_D=3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich eine Debye-Länge von ca.  $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ .

Für die Funktion von  $\phi(\Delta U) = e^{-\Delta U q / kt} \int_0^{\sqrt{-\Delta U q / kt}} e^{m^2} dm$  kann eine genäherte Lösung angegeben werden ( $0,0816 \cdot \Delta U^{-0,509}$ ), so dass nun  $\Delta p(w)$  direkt berechnet werden kann (Abb. 89). Die Oberflächenkonzentration an Minoritätsladungsträgern ist in Abb. 89 über dem Potential aufgetragen (roter Graph).

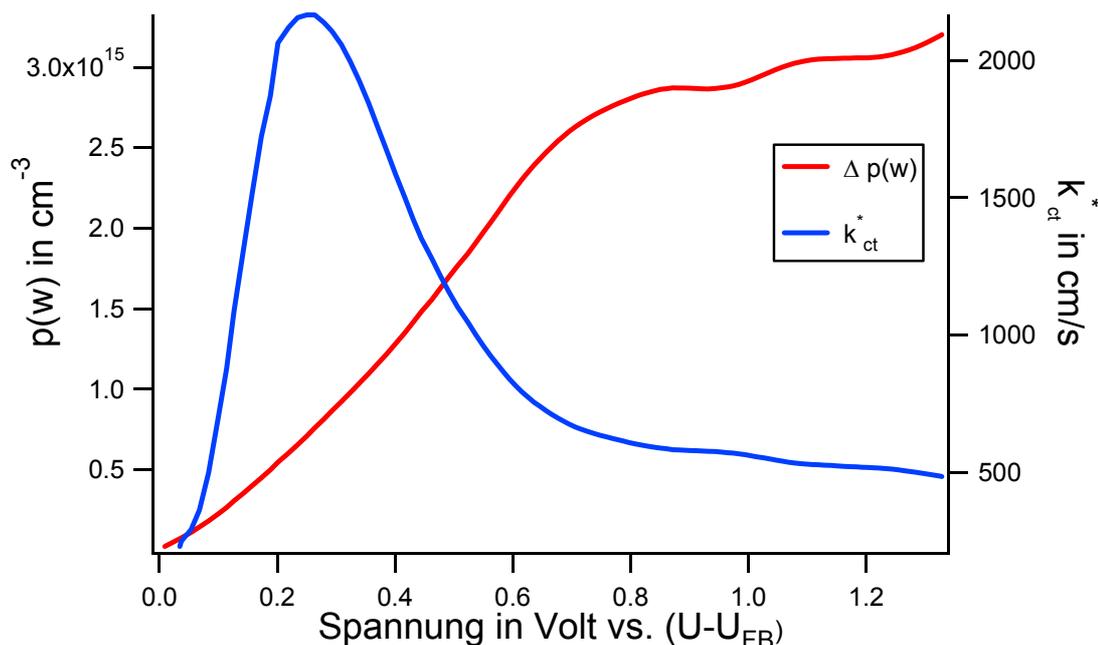


Abb. 89 Berechnete Oberflächenkonzentration der Minoritätsladungsträger und Ladungstransferkonstante für Abb. 87

Nun besitzt man einen Wert für die Oberflächenkonzentration der Minoritätsladungsträger, aus der sich die Geschwindigkeitskonstante des Ladungsdurchtritts  $k_{ct}^*$  berechnen lässt:

$$\frac{\partial \Delta p(w)}{\partial t} = -k_{ct}^* q \Delta p(w) \quad (IV.10)$$

Das Ergebnis ist in Abb. 87 dargestellt. Für diese ergibt sich ein Wert im höheren Potentialbereich um 500 cm/s. Um diese Geschwindigkeitskonstante  $k_{ct}^*$  des Ladungsdurchtritts in einer Ladungstransferkonstante im herkömmlichen Sinne anzugeben, wird  $k_{ct}^*$  noch in Bezug zu der Konzentration im Elektrolyten gesetzt:

$$\frac{\partial \Delta p(w)}{\partial t} = -k_{ct} q \Delta p(w) c_{red} \quad (\text{IV.11})$$

Die Konzentration von Iodid in der Lösung betrug 0,1 Mol. Auf die Anzahl an Spezies in einem Milliliter umgerechnet, ergibt sich für  $c_{red}$  ein Wert von  $6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Durch Einsetzen in (IV.11) kann die Ladungstransferkonstante für diesen Fall des moderaten Ladungstransfers errechnet werden. Diese liegt bei  $8,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^4/\text{s}$ . Ladungstransferkonstanten an Silizium bei ungehemmten Ladungstransfer bewegen sich in Größenordnungen von  $10^{-17} \text{ cm}^4/\text{s}$  je nach untersuchtem System [111].

