

5 Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zuerst einige grundlegende Untersuchungen an den Schichtgitterverbindungen Molybdändisulfid und Wolframdiselenid durchgeführt. Ohmsche Rückkontakte, die einem Bardeen-Kontakt entsprechen zu scheinen, konnten trotz großer Differenz der Austrittsarbeiten mit mehreren Materialien (Silber, Indium Gallium Eutektikum und Platin) gefertigt werden. Die Zusammensetzung einzelner Kristallchargen wurde mit Hilfe von ERDA ermittelt und zeigte sowohl für natürliche wie auch synthetische Einkristalle stöchiometrische Verhältnisse von Molybdän zu Schwefel (1:2) mit Verunreinigungen im Bereich von ein bis zwei Prozent. Für die Halbleitertechnik sind Verunreinigungen im Prozentbereich allerdings schon immens und legen nahe, dass diese auch der Grund für die starken Unterschiede einzelner Kristallchargen in der Literatur sind. Durch Hall- und Leitfähigkeitsmessungen konnten die Dotierungen und die Beweglichkeiten der Majoritätsladungsträger bestimmt werden. Auffällig dabei war die höhere Beweglichkeit der Löcher gegenüber der Beweglichkeit der Elektronen. Durch die elektrochemischen Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie wurden elektrochemisch aktive Zersetzungsprodukte unter neutralen und sauren Bedingungen in elektrochemisch inertem Elektrolyt bestimmt. Erstmals wurden an Molybdändisulfid DEMS Messungen durchgeführt, um gasförmigen Zersetzungsprodukte nachweisen zu können. Molybdändisulfid zeichnete sich bei diesen Untersuchungen durch eine hohe chemische Stabilität gegenüber strukturisomeren Disulfiden von Tantal und Titan aus, die vermutlich auf den geringen Einfluss der p-Orbitale des Schwefels an der Valenzbandbandkante bei MoS_2 zurückzuführen sind. Bei den Zersetzungsprodukten handelte es sich allgemein neben Sulfat um Oxomolybdate. Schwefel und Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff konnten unter den hier angewandten Bedingungen nicht nachgewiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die Technik der kombinierten Photostrom- und Mikrowellereflexionsmessung sich auch auf ein weniger bekanntes und komplexeres System als Silizium anwenden lässt, um Aussagen über die Überschussladungsträger, die im Halbleiter verblieben sind, treffen zu können. Durch Messung der Mikrowellenreflexion wird hier ein „überwachter“ Photoätzprozess an

der Molybdändisulfidoberfläche vorgestellt. Dies kann bei der späteren Konditionierung der Oberfläche sehr von Nutzen sein, den Ätzprozess zum bestmöglichen Zeitpunkt zu stoppen.

Durch die Modifikation mit EDTA, Tween 80 und Cystein konnte der Einfluss dieser Substanzen auf die Abflussprozesse der Überschussladungsträger im Halbleiter wie Rekombination und Ladungstransfer direkt mittels photoelektrochemischer Mikrowellenreflexion beobachtet werden. Tween 80 zeigte dabei eine starke Reduzierung der Dunkel- und Photokorrosion. Die Einlagerung der aliphatischen Ketten von Tween 80 zwischen den Van-der-Waals-Schichten konnte erstmals mittels Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen nachgewiesen werden. Neben der Adsorption des polaren Restes an den Kristallkanten bildet die Intercalation durch die aliphatischen Seitenketten des Tween-80-Moleküls die Grundlage für die lange Stabilität dieser Modifikation. Diese positiven Effekte auf Korrosion und Photostrom konnten bei EDTA ebenfalls beobachtet werden, waren jedoch nicht so effektiv. Wurde den Überschussladungsträgern die Möglichkeit geboten, durch ein Redoxsystem in den Elektrolyten überzutreten, so beobachtete man in beiden Fällen durch die verminderte Oberflächenrekombination einen erhöhten Photostrom nach der Modifikation. Die Adsorption der Aminosäure Cystein an Molybdändisulfid wird hier erstmals präsentiert und systematisch untersucht. Bei Cystein zeigte sich im Falle eines elektrochemisch inerten Elektrolyten ein Löschung von Überschussladungsträgern im Halbleiter, obwohl der Photokorrosionsstrom geringer war als ohne Modifikation. Wurde ein Redoxsystem hinzugefügt, war ein erhöhter Photostrom und eine erhöhte Mikrowellenreflexion zu beobachten. Dies lässt den Schluss zu, dass Cystein neben der Adsorption an den Kristallkanten mit der Van-der-Waals-Oberfläche wechselwirkt. Die Valenzbandkante von MoS_2 wird durch das $4d_{z^2}$ Orbital gebildet. Dieses ragt parallel zur c-Achse weit in die Van-der-Waals-Oberfläche hinein. Cystein lagert sich an diesem Orbital an und extrahiert die Minoritätsladungsträger (Löcher) aus dem Valenzband, wenn keine Donatoren im Elektrolyten vorhanden sind. Es wirkt durch die Ionisierung als effektives Rekombinationszentrum an der Oberfläche. Ist ein Redoxsystem vorhanden, wird die ionisierte Aminosäure ausreichend schnell wieder reduziert, um eine Rekombination

zu verhindern. Die Überschussladungsträgerlebensdauer an der Oberfläche wird erhöht. Bei allen diesen Modifikationen waren die Effekte nicht langzeitstabil. Gerade im Fall von Messungen ohne Redoxsystem wurden die Adsorbate selber nach mehreren Potenzialzyklen zersetzt bzw. die Effekte waren nicht mehr messbar und die Messkurven der Proben näherten sich wieder den ursprünglichen Werten an. Trotzdem ist die Wechselwirkung gerade im Fall des Cysteins mit einer solchen Oberfläche sehr interessant. Untersuchungen mittels der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexion an reaktiveren Halbleiteroberflächen, an denen Cystein stärker adsorbiert, sind aber zwingend notwendig, um die Effekte auf den Ladungstransfer über längere Zeiträume studieren zu können. In dieser Arbeit wird mit Hilfe der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexion ein Weg aufgezeigt, wie solche Kopplungen zwischen einem anorganischen Halbleiter und einer organischen bzw. einer sensorischen Adsorbatschicht direkt untersucht und interpretiert werden können. Auf dem Feld der Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen bzw. der künstlichen Sensorik bietet sich die photoelektrochemische Mikrowellenreflexion also als eine leistungsstarke Untersuchungsmethode an. Davon wird bisher noch nicht in der Literatur berichtet.

Es ergeben sich weiterführende Ideen, wie die Halbleiteroberfläche von Molybdändisulfid behandelt werden kann, um eine chemisch stabile Van-der-Waals-Oberfläche und effektive Langzeitmodifikation herzustellen. Für die Konditionierung der Oberfläche von MoS₂ für Solarmodule sollten mehrere Prozesse durchgeführt werden. Ein kontrollierter Ätzprozess sollte dabei an erster Stelle stehen, um eine weitgehend homogene Van-der-Waals-Oberfläche zu erhalten. Die starke Inhibierung der Auflösungsreaktion durch Tween 80 zeigt die Bedeutung der Isolierung der verbliebenen Kristallkanten. Um die Zersetzung des Kristalls zu unterbinden und die Rekombination von lichtinduzierten Ladungsträgern an diesen zu minimieren wäre der Ansatz, der sich diesen Untersuchungen anschließt, eine elektrochemische Abscheidung einer isolierenden, chemisch inerten Verbindung, die einen möglichst polaren, polymerisationsfähigen Rest und aliphatische Seitenketten besitzt. Zuerst müsste diese Verbindung in wässriger Lösung adsorbiert werden, um die Intercalation des unpolaren Restes zwischen die Van-der-Waals-Schichten

durchzuführen. Im anschließenden Schritt, nachdem die aliphatischen Seitenketten zwischen die Van-der-Waals-Schichten an den Kristallkanten intercaliert haben, sollte sich eine potentialgesteuert, elektrochemische Polymerisation anschließen. Da die Dunkelströme bevorzugt über die Oberflächenzustände fließen, würde eine elektrochemische Polymerisation zuerst an den Kanten stattfinden. Solche Versuche zur Förderung der Stabilität sind bereits mit Polymeren an Metallpigmenten durchgeführt worden [112].

Die Messmethode der photoelektrochemischen Mikrowellenreflexion wurde erstmals systematisch auf das System von Schichtgitterhalbleitern/Elektrolyt angewandt. Dabei zeigten sich durch die Unterschiede dieser Materialien zu Silizium, an dem diese Technik entwickelt und theoretisch unterlegt wurde, zum Teil anders geartete Mikrowellenreflexionen. Trotzdem war es möglich, zunächst qualitative Aussagen über das Zusammenspiel von Ladungstransfer und Oberflächenrekombination zu treffen. Im letzten Teil wurde gezeigt, inwieweit diese Messungen bzw. die Ratenparameter der Abflusskanäle für Überschussladungsträger quantifiziert werden können. Es wurde ein Durchtrittskonstante ($\approx 500 \text{ cm/s}$ für $\Delta U > 0,6 \text{ V}$) bzw. eine Ladungstransferkonstante ($8,3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^4/\text{s}$ für $\Delta U > 0,6 \text{ V}$) für den Fall eines moderaten Ladungstransfers bestimmt. Um die Bestimmung der Ladungstransferkonstante genauer durchzuführen, müssen aber 1. die Materialparameter genauer bekannt sein und 2. die Messungen bei nicht zu unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten durchgeführt werden. Damit bietet sich neben der qualitativen Interpretation der Mikrowellenreflexion die Möglichkeit die Änderung der Ladungstransferkonstante zu quantifizieren.

Abschließend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit zum ersten mal systematische Untersuchungen an Schichtgitterhalbleitern mittels photoelektrochemische Mikrowellenreflexion durchgeführt wurden. Dadurch wurden tiefere Einblicke in das Verhalten der Überschussladungsträger an der Grenzfläche zwischen Halbleiter/Elektrolyt ermöglicht. Es gelang durch vergleichende Untersuchungen an p- und n-leitenden Schichtgitterhalbleitern die über Mikrowellenreflexionsmessungen erschlossenen Ergebnisse nahtlos in die Vorstellung der Halbleiter/Elektrolyt Kontakte einzufügen.