

**Abb. 9.16:** Für Oberflächenbehandlungen von  $p$ - $WSe_2$ -Kristallen in dieser Arbeit eingesetzte Substanzen:

a) Tween80, ein Polyethoxysorbitanoleat ( $w + x + y + z = 20$ ) [62];

b) Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) in einem Metall-Chelatkomplex [166].

## 9.10 Chemische Oberflächenbehandlungen von $WSe_2$

In der Literatur sind Verbesserungen der Photoaktivität von Schichtgitterhalbleiterelektroden nach chemischen Oberflächenbehandlungen bekannt. Ein Literaturüberblick dazu wird auf S.93 gegeben.

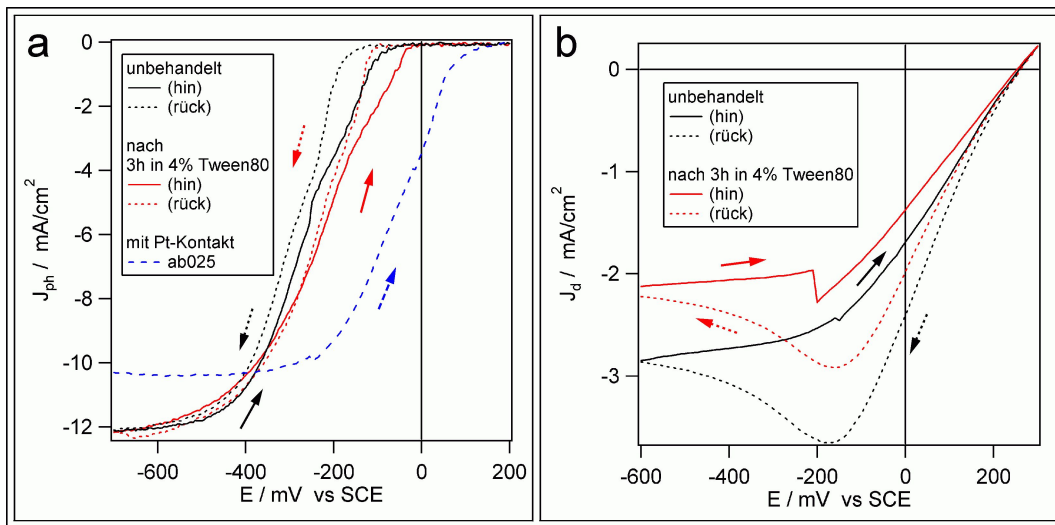
Besonders die Adsorption von Substanzen, die mit Metallkationen Chelatkomplexe bilden, wird als vielversprechend angesehen. Es wird angenommen, daß sie besonders an Bruchkanten und Kristallstufen adsorbieren, an denen angrenzende Metallatome mit sogenannten „dangling bonds“ Oberflächenzustände bilden [11, 93, 94, 138]. Durch die Adsorption sollen diese als Rekombinationszentren wirkenden Oberflächenzustände passiviert werden.

Es wurden Versuche mit Schichtgitterhalbleitermaterialien beschrieben, bei denen mit Nitrilotriessigsäure (NTA) [138], verschiedenen Pyridinderivaten [137, 138], Cyclohexandiamintetraessigsäure (CDTA) [138] und vor allem Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) [109, 138–140] Verbesserungen der Photoaktivität erreicht wurden.

Für Untersuchungen der Wirkung von chemischen Oberflächenbehandlungen wurden in dieser Arbeit Tween80<sup>21</sup>, ein Polyethoxy[20]-sorbitanoleat, und das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure<sup>22</sup> (EDTA) eingesetzt. Ihre Strukturformeln sind in Abb.9.16 dargestellt. Beide können stabile Chelatkomplexe mit Metallkationen bilden, wie es für EDTA in Abb.9.16 b gezeigt ist.

<sup>21</sup>Tween80; Fluka Biochemika, Sigma-Aldrich, Saint-Louis, MO, USA.

<sup>22</sup>Titriplex III-Lösung 0,1 mol/l; Merck KGaA, Darmstadt.



**Abb. 9.17:** Behandlung einer gespaltenen  $p\text{-WSe}_2$ -Einkristallprobe mit Tween80: a) Leichte Verschiebung der Photostromkennlinie zu positiverem Potential. Beide Kennlinien sind wegen des Ag-Kontaktes stark gegenüber der einer Pt-kontaktierten Probe verschoben. (lokale Beleuchtung:  $I_{\text{Licht}} 101 \text{ mW/cm}^2$ ;  $\varnothing_{\text{spot}} 99 \mu\text{m}$ ); b) Abnahme des kathodischen Dunkelstroms nach der Behandlung ( $A = 4,7 \text{ mm}^2$ ); (Probe ab010;  $p\text{-WSe}_2$  (abm005);  $0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$ ; Ag-Kontakt.)

### 9.10.1 Chemische Behandlung von $\text{WSe}_2$ mit Tween80

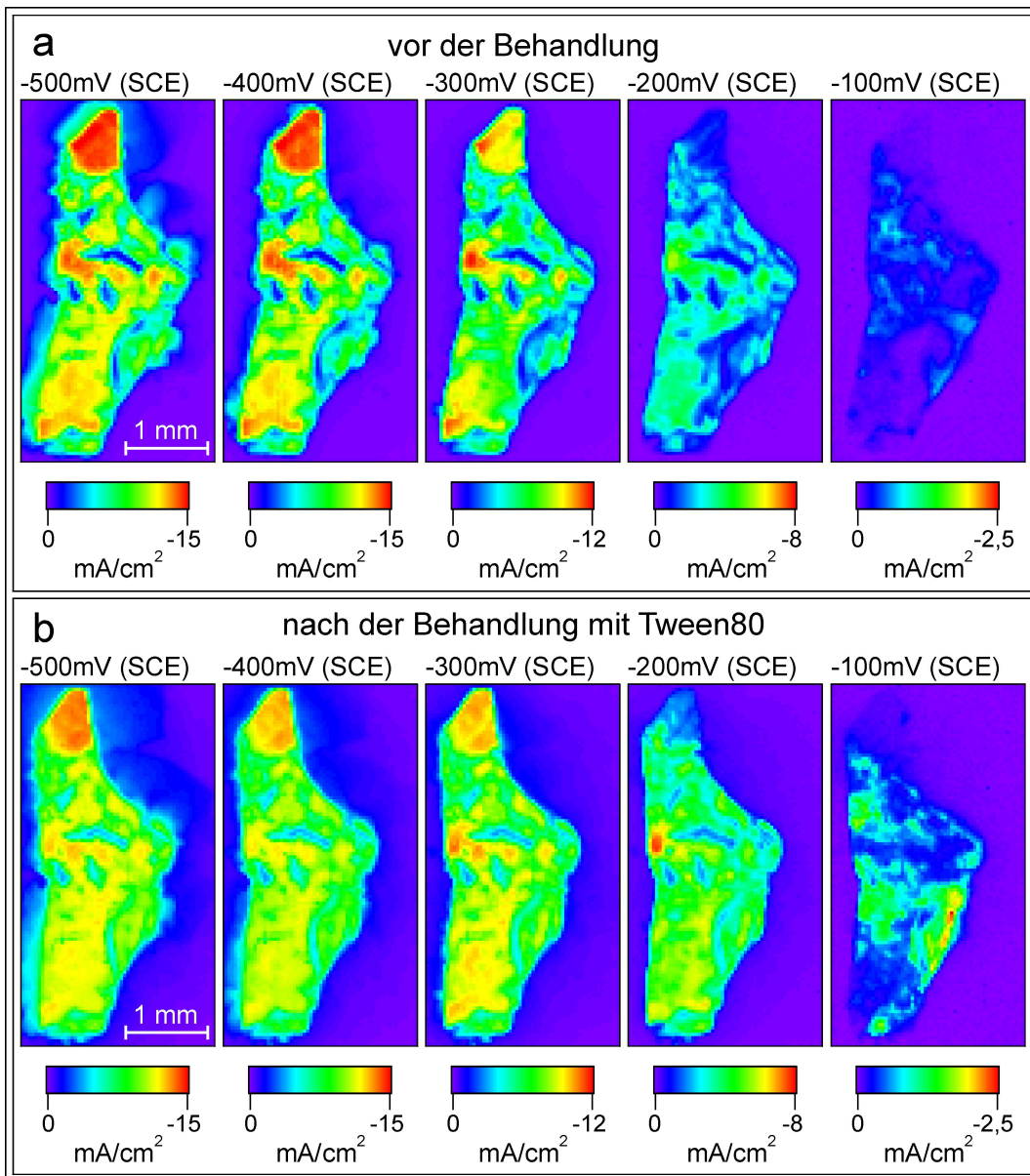
In einem ersten Experiment zur Untersuchung von Oberflächenbehandlungen mit Tween80 wurde eine gespaltene  $p\text{-WSe}_2$ -Kristallprobe verwendet. Dieses Material besitzt eine im Probenvergleich mittlere Ladungsträgerkonzentration von  $p = (2,4 \pm 0,9) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und einen verhältnismäßig niedrigen spezifischen Widerstand von  $\rho = (11 \pm 4) \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ . Die Mobilität der Löcher ist mit  $\mu = 245 \pm 130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  relativ hoch. Als geeignetes Kontaktmaterial wurde Platin ermittelt.

Da es sich um ein Experiment vom Beginn dieser Arbeit handelt, als die Apparatur für Hall- und Leitfähigkeitsmessungen zur Charakterisierung der Schichtgitterhalbbleitermaterialien noch nicht repariert und wieder in Betrieb genommen worden war, wurde diese Probe mit einem weniger geeigneten Silberleitkleber kontaktiert. Es ist anzunehmen, daß damit ein Schottky-artiger Rückkontakt vorliegt, der unter Umständen strombegrenzend wirken kann.

Die gespaltene Probe wurde für 3 h in einer 4%igen, praktisch konzentrierten, wäßrigen Lösung von Tween80 behandelt.

Jeweils vor und nach der chemischen Oberflächenbehandlung wurden Photostrom- und Dunkelkennlinien sowie ortsaufgelöste Photostromabbildungen der Probenoberfläche gemessen.

In der lokal mit Laserspotbeleuchtung gemessenen Photostromkennlinie in Abb.9.17 a fällt das für  $p\text{-WSe}_2$ -Proben sehr späte Einsetzen des Photostroms erst ab



**Abb. 9.18:** Behandlung einer gespaltenen  $p$ - $WSe_2$ -Einkristallprobe mit Tween80: Erhöhung des Photostroms bei  $-100$  mV und  $-200$  mV (SCE) und generell in Bereichen niedriger Photoaktivität nach der Behandlung, Abnahme des maximalen Photostroms um ca. 7%. Beide Meßreihen mit gleichen Meßbedingungen.

a) frisch gespaltene  $p$ - $WSe_2$ -Einkristallprobe vor der Behandlung

b) nach der dreistündigen Behandlung in 4%iger wäßriger Tween80-Lösung

(Probe ab010;  $p$ - $WSe_2$  (abm005);  $I_{Licht}$   $101$  mW/cm<sup>2</sup>;  $\varnothing_{spot}$   $99$   $\mu$ m;  $l_{step}$   $40$   $\mu$ m;  $0,05$  M  $I_2$  /  $1$  M  $I^-$ ; Pt-Kontakt.)

ca.  $-100\text{ mV}$  vs. SCE auf. Zum Vergleich ist eine gleichartig gemessene Photostromkennlinie blau eingezeichnet, die an einer anderen Probe (ab025) desselben Materials, aber mit einem Platinrückkontakt gemessen wurde. Die Verschiebung der Photostromkurven um ca.  $200\text{ mV}$  zu negativeren Potentialen kann somit als ein Effekt des nicht-ohmschen Kontaktes bei Kontaktierung mit Silber erkannt werden.

Nach der Tween80-Behandlung erscheint die Photostromkennlinie vom Einsetzen des Photostroms bis zu  $-0,3\text{ V}$  vs. SCE um etwa  $50\text{ mV}$  zu positiven Potentialen verschoben, was mit einer Verbesserung der Photoaktivität der Probe in diesem Potentialbereich einhergeht.

Im Vergleich der Dunkelstromkennlinien in Abb.9.17 b fällt ein deutlicher Rückgang des kathodischen Dunkelstroms um etwa  $26\%$  auf. Der Sättigungsstrom, der vor der Behandlung im Bereich von  $3\text{ mA/cm}^2$  und unterhalb  $-0,6\text{ V}$  vs. SCE liegen dürfte, geht deutlich zurück und sollte nach der Behandlung nur noch etwa  $2,3\text{ mA/cm}^2$  betragen.

Die orts aufgelösten Photostromabbildungen in Abb.9.18 zeigen starke lokale Veränderungen nach der dreistündigen Behandlung mit Tween80.

In der zuvor aufgenommenen Meßreihe (siehe Abb.9.18 a), die im Potentialbereich vom Einsetzen des kathodischen Photostroms bei  $-100\text{ mV}$  vs. SCE bis fast zum Erreichen des Sättigungsstroms bei  $-500\text{ mV}$  vs. SCE erhalten wurde, sind besonders bei den negativeren Potentialen einzelne Bereiche besonders hoher Photoaktivität zu erkennen. Daneben finden sich auch einzelne, meist längliche Zonen, in denen fast keine Photostromdichte gemessen wurde.

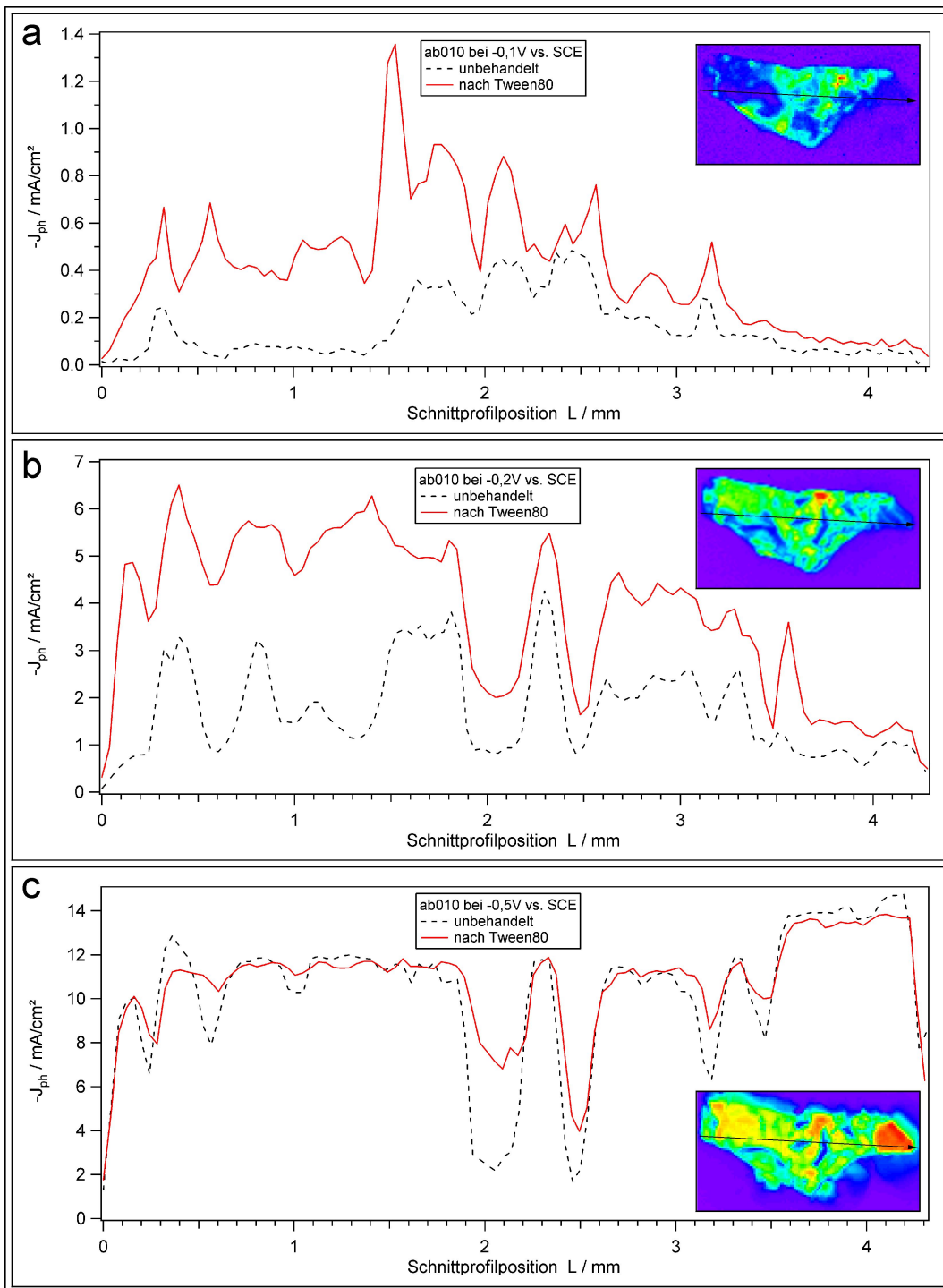
Die nach dem dreistündigen Einwirken von Tween80 im gleichen Potentialbereich wie zuvor gemessenen Photostromaufnahmen zeigen gerade in den vorher inaktiven Zonen erhebliche Steigerungen der Photoaktivität. Besonders deutlich wird die Steigerung im Vergleich der beiden bei  $-0,1\text{ V}$  vs. SCE gemessenen Photostrombilder. Es wird aber auch eine leichte Abnahme der Photostromdichte von ca.  $7\%$  in den aktivsten Bereichen, besonders in der oberen Ecke des Kristalls, beobachtet.

Gegenüber den beobachteten starken Zunahmen in den inaktiveren Bereichen ist diese Abnahme als eher gering einzustufen. Da die Probe zwischen den beiden Meßreihen neu justiert werden mußte, könnte dies auch auf einen leicht veränderten Laserspotdurchmesser zurückzuführen sein. Die eingestrahelte Lichtintensität sollte aber praktisch dieselbe geblieben sein.

Um die Veränderungen, die durch die Oberflächenbehandlung hervorgerufen wurden besser veranschaulichen zu können, wurden Photostromprofile aus den in Abb.9.18 gezeigten Aufnahmen bei  $-500\text{ mV}$ ,  $-200\text{ mV}$  und  $-100\text{ mV}$  aus jeweils beiden Meßreihen ausgelesen und in Abb.9.19 aufgetragen. Bei allen gezeigten Schnitten wurden die Photostromprofile entlang derselben Linie etwa längs durch die Probenmitte ausgelesen.

Die genauen Schnittpositionen sind jeweils für die drei Teilbilder in einer eingesetzten Photostromaufnahme vor der Behandlung gezeigt, für die ein maximaler Farbkontrast eingestellt wurde.

Am stärksten sind die Folgen der Tween80-Einwirkung bei einem Potential von  $0,1\text{ V}$  vs. SCE in Abb.9.19 a. In den zuvor schon aktiveren Bereichen wird die Photo-



**Abb. 9.19:** Behandlung einer gespaltenen  $p$ - $WSe_2$ -Einkristallprobe mit Tween80: Starke Erhöhung des Photostroms bei  $-100$  mV und  $-200$  mV (SCE) und generell in Bereichen niedriger Photoaktivität nach Behandlung für 3 h in 4%iger Tween80-Lösung. Leichte Abnahme ( $\approx 7\%$ ) in den photoaktivsten Bereichen bei  $-0,5$  V (SCE). a) bei  $-0,1$  V vs. SCE; b) bei  $-0,2$  V vs. SCE; c) bei  $-0,5$  V vs. SCE; (Probe ab010;  $p$ - $WSe_2$  (abm005);  $I_{Licht}$   $101$  mW/cm<sup>2</sup>;  $\varnothing_{spot}$   $99$   $\mu$ m;  $l_{step}$   $40$   $\mu$ m;  $0,05$  M  $I_2$  /  $1$  M  $\Gamma^-$ ; Ag-Kontakt.)

stromdichte etwa verdoppelt und in den zuvor weniger aktiven Bereichen (z.B. nach 1,2 mm) um den Faktor 6-8 angehoben.

Schon bei -0,2 V vs. SCE in Abb.9.19 b liegt der Faktor der Photostromerhöhung nur noch im Bereich von 2-4. Besonders groß ist er nach wie vor in den zuvor weniger aktiven Bereichen der Probe.

In Abb.9.19 c schließlich ist eine wesentliche Verbesserung der Photoaktivität nur noch in den zuvor weniger aktiven Bereichen festzustellen, wo sie aber immer noch zu einer Verdreifachung führen kann. Die zuvor angesprochenen Photoaktivitätsabnahmen von ca. 7% in den aktivsten Bereichen nach der Behandlung sind rechts bei einer Profilposition von etwa 4 mm zu erkennen und fallen im Vergleich kaum noch ins Gewicht.

## Ergebnis

Eine dreistündige Behandlung einer gespaltenen p-WSe<sub>2</sub>-Probe ließ die Photoaktivität besonders in zuvor fast inaktiven Probenbereichen und bei Potentialen nahe am Einsetzen des kathodischen Photostroms um ein Vielfaches (bis ca. 8×) ansteigen. Der gemessene kathodische Dunkelstrom (Sperrstrom) sank nach der Behandlung um 26%.

### 9.10.2 Chemische Behandlung von WSe<sub>2</sub> mit EDTA

Bei ersten Messungen an einer p-WSe<sub>2</sub>-Probe, die nur für wenige Minuten mit Ethylendiamintetraessigsäure<sup>23</sup> (EDTA) behandelt wurde, zeigten sich in ortsaufgelösten Messungen Erhöhungen des Photostroms von wenigen Prozent. Dieser Befund lag aber noch innerhalb der Fehlergrenzen, da die Probe für die Behandlung aus dem Elektrolytgefäß entnommen wurde, und durch die Neujustierung zur anschließenden Messung Fehler des Laserspotdurchmessers auftraten.

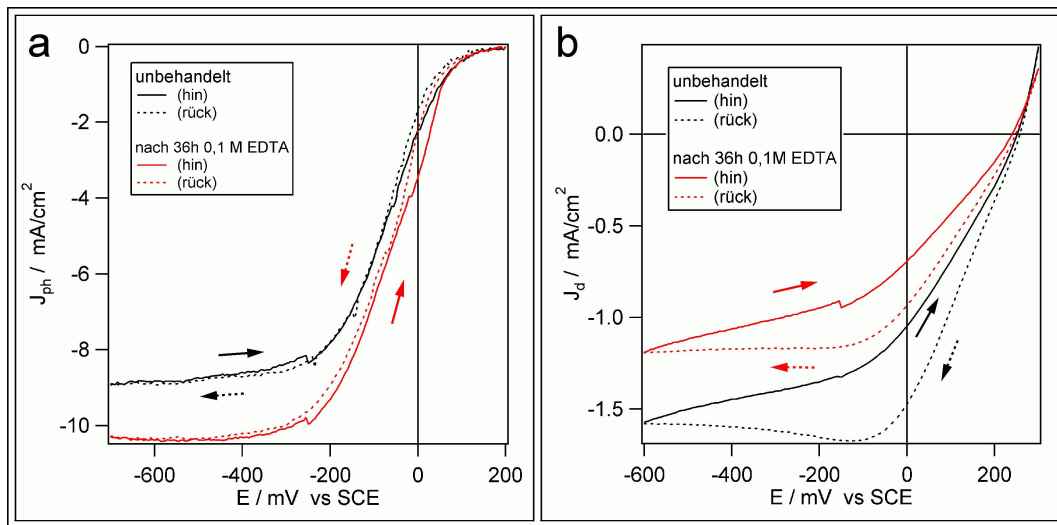
Auch bei einer weiteren, wieder nur kurz und diesmal nur halbseitig behandelten Probe, war kein eindeutiges Ergebnis einer Veränderung der Photoaktivität feststellbar. Erschwerend dabei war die wieder sehr anisotrope Photoaktivität.

Eine weitere Probe (ab025) wurde nun für längere Zeit (36 h) mit 0,1 M EDTA behandelt. Während der ortsaufgelösten Photostromaufnahmen nach der Behandlung wurde die Probe aber zerstört, möglicherweise durch einen Kontakt des Elektrolyten zum Rückkontakt oder eine defekte Referenzelektrode.

Die zuvor gemessenen Strom-Spannungskennlinien dieser Probe in Abb.9.20 können aber zur Auswertung herangezogen werden. Die Photostromkennlinien (siehe Abb.9.20 a) zeigen vor und nach der Behandlung einen ganz ähnlichen Verlauf. Anhand der Kurven scheint die erreichbare Grenzstromdichte nach der EDTA-Behandlung anzuwachsen. Da diese Messung aber unter nur lokaler Belichtung mit einem Laserspot durchgeführt wurde, wobei bei der folgenden Messung nach der EDTA-Behandlung nicht exakt dieselbe Probenposition getroffen worden sein muß, kann dieser

---

<sup>23</sup>EDTA-Dinatriumsalz, Titriplex III-Lösung 0,1 mol/l; Merck KGaA, Darmstadt.



**Abb. 9.20:** Kennlinien einer für 36 h ganzflächig mit 0,5 M EDTA behandelten p-WSe<sub>2</sub>-Kristallprobe:

- a) Photostromkennlinie mit Anstieg der kathodischen Photostromdichte im Sättigungsbereich. Als Ursache sind wegen Punktbeleuchtung lokale Photoaktivitätsunterschiede nicht auszuschließen. ( $I_{\text{Licht}} 102 \text{ mW/cm}^2$ ,  $\lambda 632,8 \text{ nm}$ ,  $\varnothing_{\text{spot}} 96 \mu\text{m}$ )
- b) Dunkelstromkennlinie mit deutlichem Rückgang des kathodischen Dunkelstroms. (Probe ab025; p-WSe<sub>2</sub> (abm005); A 5,6 mm<sup>2</sup>; 0,05 M I<sub>2</sub> / 1 M I<sup>-</sup>; Pt-Kontakt.)

Effekt auch von lokalen Photoaktivitätsunterschieden der Probe herrühren. Vor der EDTA-Behandlung und der Zerstörung der Probe aufgenommene Photostromaufnahmen zeigen auch eine anisotrope Verteilung der Photoaktivität bei dieser Probe.

Aussagekräftiger sind dagegen die Dunkelstrommessungen in Abb.9.20 b, in denen ein Rückgang des gemessenen kathodischen Dunkelstroms um ca. 23% nach der EDTA-Behandlung festzustellen ist.

## 9.11 Bildgebende Messungen mit $\mu\text{m}$ -Auflösung an Kristallstufen einer p-WSe<sub>2</sub>-Probe vor und nach EDTA-Behandlung

Aufgrund in der Literatur beschriebener Messungen [11, 93, 94, 139] konnte davon ausgegangen werden, daß Kristallstufen als Rekombinationszentren wirken. Sie sollten sich daher in orts aufgelösten Messungen mit dem SMSC als Bereiche geringerer Photostromdichte abbilden lassen.