

9.15 Zusammenfassung

Es wurden photoelektrochemische Messungen an einer Vielzahl von Schichtgitterhalbleiterproben (WSe_2 , WS_2 , MoS_2 , $MoSe_2$) mit dem neu aufgebauten SMSC und dafür entwickelten Substraten und Probenhalterungen, in der Regel in Iod/Iodid-Lösung, durchgeführt.

Die eingesetzten Schichtgitterhalbleitermaterialien wurden, soweit dies möglich war, zuvor mit Hall- und Leitfähigkeitmessungen auf neuentwickelten Substraten charakterisiert.

In orts aufgelösten Photostromabbildungen unter lokaler Laserspotbelichtung der Probenoberflächen wurden als Rekombinationszentren für Elektron-Loch-Paare wirkende Bruchkanten und Kristallstufen abgebildet. Diese verursachten meist auch an optisch relativ homogen erscheinenden Probenoberflächen eine stark anisotrope Photoaktivität.

Im verwendeten Iod/Iodid-Elektrolyten wurden auch nach vier Wochen weder Korrosion der WSe_2 -Probe, noch Zerstörung der Epoxidversiegelung beobachtet. Es wurden aber Veränderungen der lokalen Photoaktivität festgestellt. Sie zeigen sich im Potentialbereich nahe dem Einsetzen des Photostroms in einer Abnahme der Photoaktivität von ca. 23 % besonders in den aktiveren Bereichen der Probenoberfläche und in Nähe des Sättigungsstroms in einer Steigerung um ca. 11 % in den weniger aktiven Oberflächenbereichen.

Bei lokaler Druckbelastung verschwand im zuvor belasteten Bereich die beobachtbare Photoaktivität völlig, was auf neue, mikroskopisch kleine, als Rekombinationszone wirkende Brüche zurückgeführt wird.

Eine natürliche n- MoS_2 -Kristallprobe zeigte eine starke, potentialabhängige Anisotropie der lokal meßbaren Photostromdichten, für die es im Vergleich mit der Oberflächenmorphologie keine Erklärung gibt. Lokale Inhomogenitäten der Ladungsträgerkonzentration, der chemischen Zusammensetzung und das Vorhandensein von Verunreinigungen werden als Ursache angenommen.

In bildgebenden Photostrommessungen mit Mikrometerauflösung konnten die Kristallstufen eines WSe_2 -Kristallites als Zonen niedrigerer Photostromdichte scharf abgebildet werden. Die sehr hohen gemessenen Photostromdichten werden als eine Folge zumindest teilweise hemisphärischer Diffusion analog zu Ultramikroelektroden und von Minoritätsladungsträgerdiffusion in der Kristallschicht beschrieben. Dabei wurde eine potentialabhängige Kontrastverminderung der Photostromabbildungen in negativer Potentialrichtung gefunden, die mit einer Verstärkung der Minoritätsladungsträgerdiffusion in der Halbleiterschicht erklärt wird. Diese wird durch eine höhere Ladungsträgerlebensdauer hervorgerufen, die durch eine Verminderung des lokalen Ladungstransfers zum Redoxelektrolyten bewirkt wird. Als Ursache dafür wird die Diffusionsbegrenzung des Transportes der an der Elektrode umgesetzten Triiodidionen angenommen.

Es wurden chemische Oberflächenbehandlungen zur Untersuchung Hemmung der Oberflächenrekombination bei Schichtgitterkristallproben durchgeführt. Die resultierende Steigerung der Photoaktivität konnte in Photostromabbildungen mit dem SMSC

orts aufgelöst dargestellt werden. Dabei wird aufgrund von Literaturangaben davon ausgegangen, daß oberflächenaktive Substanzen, etwa Chelatkomplexbildner, durch Adsorption Rekombinationsbereiche inhibieren können.

Tween80, ein Polyethoxysorbitanoleat, zeigte sich besonders wirkungsvoll. An einer p-leitenden Kristallprobe mit besonders anisotroper Photoaktivität waren nach der Behandlung bis zu achtfache Steigerungen der lokal meßbaren Photoströme gerade in den zuvor inaktivsten Bereichen zu beobachten. Es wurde auch eine deutliche Verminderung der kathodischen Dunkelstromdichte beobachtet.

EDTA, welche in der Literatur als oberflächenaktiv beschrieben wurde, zeigte sich in lokalen Photostromabbildungen weit weniger wirksam als Tween80. Es wurden zwar wieder starke Verminderungen des kathodischen Dunkelstroms in Sperrichtung gemessen. Trotzdem wurde in Photostromabbildungen der Stufen eines Kristallites mit Mikrometerauflösung nur eine Nivellierung der Photoaktivitätsunterschiede zwischen glatten van der Waalschen Flächen mit höherer Photoaktivität und Kristallstufen gefunden. Dies kann als eine Folge der Adsorption von EDTA an den Kristallstufen angesehen werden. Aber zugleich ging die zuvor hohe Photoaktivität im Bereich des Kristallites stärker zurück, als sie im Bereich der Stufen ansteigen konnte. Ein ähnlicher Effekt wurde auch allein durch wochenlange Einwirkung des Iod/Iodid-Elektrolyten beobachtet. Dagegen stiegen die meßbaren Photostromdichten in wenig photoaktiven Randbereichen des Kristallites nach der EDTA-Behandlung um ein Mehrfaches. Sie blieben aber, verglichen mit der Aktivität der Kristallitfläche und im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Behandlung mit Tween80, immer noch sehr gering.

Um weitere Untersuchungen, etwa der nur lokalen chemischen Oberflächenbehandlung durchführen zu können, wurde nach neuen Probentypen gesucht, die ebene, stabile Probenschichten mit genügender Photoaktivität und möglichst isotroper Verteilung der Photoaktivität über die gesamte Oberfläche aufweisen sollten.

Schichten aus gemörserten p-WSe₂-Kristallen, die mit Platinleitkleber aufgeklebt wurden zeigten lokal hohe Photostromdichten, aber mit einer sehr anisotropen Verteilung. Das Vermischen von Halbleiterkristalliten mit Platinleitkleber vor dem Aufkleben oder die Verwendung von Graphitleitlack führten zu Proben mit schlechterer Photoaktivität, ohne ihre ungleichmäßige Verteilung zu verbessern.

Polykristalline WS₂-Filme, die während der Transportreaktion zur Kristallzüchtung auf der Ampulleninnenwand aufwuchsen, besaßen eine leicht gewölbte aber sehr glatte Oberfläche mit einer relativ hohen Photoaktivität. Wenn Kristallite senkrecht zur Filmoberfläche nach innen herausgewachsen waren, wurden an der glatten Vorderseite sehr anisotrope Photostromdichten gemessen, was auf die unterschiedliche Leitfähigkeit der Kristallite und die rückseitige Kontaktierung über Kristallitreste zurückgeführt wurde. Bei Filmen ohne die herausgewachsenen Kristallite werden relativ isotrope Photoaktivitäten mit fließenden Übergängen zwischen Bereichen mit niedriger Photoaktivität beobachtet. Dies wird mit einer durch die Wölbung bedingten eher randseitigen Rückkontaktierung in Verbindung gebracht. Wenn diese Schichten ohne Wölbung zu erhalten und ganzflächig auf der Rückseite kontaktiert wären, würden wahrscheinlich Proben mit sehr isotroper und relativ guter Photoaktivität zu

erhalten sein. Diese Proben sollten sich für Experimente lokaler chemischer Behandlungen sehr gut eignen.

Weitere untersuchte Probenotypen umfassen auf verschiedenen Substraten durch Sulfurierung hergestellte und nur schwach photoaktive Schichten.

Eine durch Sulfurieren einer Molybdänschicht auf dünnen Platin- und Chromschichten und Saphirsubstrat hergestellte MoS_2 -Dünnschicht zeigte so starke mechanische Spannungen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, daß sie während einer elektronenmikroskopischen Untersuchung spontan zersprang. Derartige MoS_2 -Proben auf Saphirsubstrat erscheinen für photoelektrochemische Messungen ungeeignet. Die Photoaktivität wurde daher nicht untersucht.

Glimmersubstrat eignete sich ebenfalls nicht sehr gut für die Sulfurierung von WO_3 zu WS_2 . Er wurde bei der Reaktionstemperatur von $900^\circ C$ brüchiger und bekam eine faltige Oberfläche. Die Photoaktivität der WS_2 -Schicht war sehr gering.

Vielversprechender erscheint die Sulfurierung von Molybdän- und Wolframblechen, die zwar nur sehr wenig photoaktive Sulfidschichten auf dem gleichzeitig als Substrat und Rückkontakt wirkenden Metallblech lieferte, die aber sehr stabile, gut handhabbare Proben mit teilweise sehr isotroper Photoaktivität bilden. Besonders an MoS_2 -Schichten wurden sehr glatte, homogene Oberflächen erhalten, während sie bei WS_2 schuppig waren und z.T. großflächig abplatzten. Die Auswirkungen eines Natriumchloridzusatzes, der während der Sulfurierung die Kristallisation beeinflussen kann, wurde getestet. Bei MoS_2 führte er möglicherweise zu einer vermehrten Bildung senkrecht zum Substrat orientierter Kristallite, bei WS_2 dagegen zu rissigeren Probenoberflächen.

Es wurden röntgendiffraktometrischen Messungen der Textur an den oben genannten durch Sulfurierung von Molybdän- und Wolframblechen hergestellten Sulfidproben durchgeführt. Bei WS_2 -Schichten wurde eine sehr starke Textur mit paralleler Ausrichtung der Kristallite zur Probenoberfläche gefunden. Die MoS_2 -Schichten bestanden dagegen weit überwiegend aus statistisch angeordneten Kristalliten. Zu einem geringeren Teil wurden auch schräg ($63 \pm 10^\circ$) zur Probenoberfläche orientierte Kristallite identifiziert, die vermutlich den bei den MoS_2 -Proben beobachteten schwarzen Belag bilden. Bei einigen dieser Proben wurden auch parallel zur Oberfläche orientierte Kristallite gefunden. Auch die als Substrate und Edukte verwendeten Molybdän- und Wolframbleche zeigen eine Textur, die auf den Walzprozeß während der Herstellung der Bleche zurückgeführt wird.