

Photoelektrochemische Untersuchungen  
von binären und ternären  
 $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleitern

Vom Fachbereich Chemie der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von

**Dipl. Chem. Christian Wirts**

geboren am 19.11.64  
in Hannover.

1999

Referent: Prof. Dr. J. Heidberg  
Korreferent: Prof. Dr. R. Memming

Tag der Promotion: 2. Februar, 1999  
Datum der Veröffentlichung: 15. Oktober, 1999

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das photoelektrochemische Verhalten von Cd-Chalkogenid-Elektroden untersucht. Messungen an einkristallinen CdSe- und CdTe-Elektroden wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis des Ladungstransfers zu erhalten. Die hieraus gewonnenen Erkenntnisse wurden auf polykristalline  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter übertragen. Zur Verwendung kam dabei sowohl das Polysulfid- als auch das Hexacyanoferrat-Redoxsystem. Für letzteres Redoxsystem wurde dabei eingehend der Effekt zusätzlichen Cyanids untersucht.

Die Photoelektrochemie der Cd-Chalkogenide zeugt von starken Wechselwirkungen der Halbleiteroberfläche mit dem Redoxsystem. Bezogen auf den Wert in alkalischen Elektrolyten (ohne zusätzliches Redoxsystem) wird sowohl in Polysulfid als auch in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt eine starke negative Verschiebung des Flachbandpotentials beobachtet.

Die CdSe-Halbleiter in Polysulfid-Elektrolyt zeichnen sich durch hohe stabile Photoströme aus. Selbst bei Stromdichten von  $40 \text{ mA/cm}^2$  werden noch keine Flachbandpotentialverschiebungen beobachtet. Die Langzeitstabilität dieser photoelektrochemischen Zelle wird hauptsächlich durch die Zersetzung des Elektrolyten begrenzt.

Anders ist die Situation für die belichtete CdTe-Elektrode. Hier sind schon bei niedrigen Stromdichten Verschiebungen des Flachbandpotentials in positive Potentialrichtung zu beobachten, so daß auf eine stärker gehemmte Oxidationsreaktion geschlossen werden kann. Das  $\text{CdTe//S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ -System ist also nicht stabil.

Aufgrund des positiver liegenden Redoxpotentials werden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt erheblich größere Leerlaufspannungen gemessen. Die Stabilität des  $\text{CdSe}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  Systems ist allerdings wesentlich niedriger als im Fall des Polysulfidelektrolyten. Die Zugabe von Cyanid führt nur zu einer geringen Erhöhung der maximalen Photostromdichte. Anhand von Elektrolumineszenzuntersuchungen kann gezeigt werden, daß es sich bei der Reduktion des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  um eine Valenzbandreaktion handelt. Wird die Elektrode nicht in Vorwärtsrichtung polarisiert, führt die Injektion von Löchern zur Korrosion des Halbleiters. Die Zugabe von freiem Cyanid verstärkt diesen Prozeß durch die Komplexbildung der Korrosionsprodukte und führt im Fall der CdTe-Elektrode zu einer diffusionskontrollierten Korrosionsreaktion.

Das photoelektrochemische Verhalten der ternären  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden ähnelt je nach Tellurgehalt der des CdSe bzw. CdTe. Zeigen die polykristallinen CdSe-Elektroden noch ähnlich hohe Photoströme wie die Einkristalle, so nimmt die Quantenausbeute mit steigendem Tellurgehalt ab. Der Sinterungsprozeß führt bei den tellurreicheren Materialien zu weniger perfekten Elektroden mit höherer Fehlstellendichte.

Die Bandlückenenergie der ternären  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden ändert sich nicht linear mit  $x$ , sondern es wird ein Minimum bei einem Selengehalt von  $x = 0.4$  erhalten. Die minimale Bandlücke von ca.  $1.36 \text{ eV}$  liegt dabei im optimalen Bereich der photoelektrischen Umwandlung von Sonnenlicht und verspricht hohe solare Wirkungsgrade.

Mit steigendem Tellurgehalt nimmt die Leitfähigkeit der ternären Halbleitermaterialien aufgrund sinkender Neigung zur Eigendotierung ab. Damit besteht die Chance, daß – wie im Fall des CdTe – auch p-dotiertes  $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  herstellbar ist.

## Abstract

In this study the photoelectrochemical behaviour of Cd-chalcogenide electrodes is investigated. For a better understanding of the charge transfer mechanism measurements with monocrystalline materials were performed. In a second step the results of this investigations were applied to polycrystalline  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -semiconductor. This investigations were performed as well in polysulfide and ferro/ferricyanide electrolyte. For the latter electrolyte the effect of added free cyanide was studied.

The sensitive photoelectrochemical behaviour of Cd-chalcogenide electrodes demonstrate the strong interaction between the electrolyte and the surface of the semiconductor. Comparing to the flatband potentials in alkaline electrolytes (without added redox species) one obtain a strong negative shift of the flatband potential in the presence of free cyanide or in polysulfide-electrolyte.

Photoelectrochemical cells on the base of CdSe-semiconductors and polysulfide electrolyte are favoured photoelectrochemical systems because of high photocurrents. Even at photocurrents of  $40 \text{ mA/cm}^2$  no flatband-shift is observed. The long-time stability of this photoelectrochemical system is mainly limited by the decomposition of the polysulfide electrolyte.

The behaviour of the illuminated CdTe-electrodes in polysulfide electrolyte is different. By illuminating with low light intensities (low photocurrents) a positive flatband shift is observed. Obviously the photoinduced oxidation reaction is inhibited. So the photoelectrochemical  $\text{CdTe}/\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ -system is not stable.

According to the more positive redox potential of ferro/ferricyanide higher open circuit voltages were obtained. In contrast to the better voltage output the long-time stability of the  $\text{CdSe}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  system is reduced. With added free cyanide the maximum photocurrent increases only insignificantly. By electroluminescent measurements it is shown that the reduction of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  takes place via the valence band. Polarising the electrode to more positive potentials (rectifying region), the injection of holes leads to the corrosion of the semiconductor electrode. The addition of free cyanide intensify this process by complexation of corrosion products. In the case of  $\text{CdTe}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  this corrosion reaction is only limited by the diffusion of reactant species.

Corresponding to the concentration of tellurium the photoelectrochemical behaviour of the ternary  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -electrodes is comparable to that of CdSe or CdTe. While the photocurrents of the polycrystalline CdSe-electrodes are quite similar to that of single crystalline material, the quantum yield decreases with rising Te-concentration. The less perfect sintering process results in higher concentrations of impurities.

The bandgap-energy of the ternary  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -semiconductors doesn't change linear with  $x$ , and a minimum bandgap of 1.36 eV is obtained for  $x=0.4$ . This bandgap-energy lies in the optimal range for the conversion of solar irradiation and promises high solar efficiencies.

The sinking tendency of self-doping (intrinsic defects) with rising tellurium-concentration leads to decreasing conductivity of the ternary semiconductor materials. So there exist the chance of producing p-doped  $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ .

Schlagworte:

- Photoelektrochemische Solarzelle
- CdSe, CdTe
- Halbleiterelektroden

Keywords:

- photoelectrochemical solar cell
- CdSe, CdTe
- semiconductor electrode

## Inhaltsverzeichnis

Danksagung	
Symbole und Abkürzungen	
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Theorie</b> .....	<b>5</b>
2.1 Das Strom/Spannungsverhalten von Halbleiterelektroden.....	5
2.2 Der Ladungstransfer am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt.....	7
2.3 Bestimmung der Bandposition .....	10
2.4 Die Raumladungskapazität in Anwesenheit tiefer Störstellen .....	12
2.5 Die Raumladungskapazität tiefer Störstellen unter Belichtung .....	18
2.6 Elektrolumineszenz am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt .....	21
<b>3 Experimentelles</b> .....	<b>23</b>
3.1 Präparation der Elektroden.....	23
3.2 Ätzverfahren .....	24
3.3 Chemikalien und Herstellung der Elektrolyte .....	25
3.4 Photoelektrochemische Meßaufbauten.....	26
3.5 Weitere Geräte.....	29
<b>4 Untersuchungen an Einkristallelektroden</b> .....	<b>30</b>
4.1 Präparation der Einkristall-Elektroden .....	30
4.2 CdSe in Polysulfid-Elektrolyt .....	36
4.3 Die Korrosion von CdSe in alkalischen Elektrolyten .....	40
4.4 CdSe in Hexacyanoferrat-Elektrolyt .....	49
4.4.1 Messungen unter Belichtung .....	50
4.4.2 Messungen unter Vorwärtspolarisation .....	58
4.4.3 Elektrolumineszenzmessungen an CdSe-Elektroden.....	62
4.5 Stationäre Impedanzmessungen .....	68
4.6 Photokapazitätsmessungen .....	72
4.7 CdTe-Elektroden in Polysulfid.....	76
4.8 CdTe-Elektroden in Hexacyanoferrat .....	83
4.8.1 Strom/Spannungsverhalten von CdTe .....	83
4.8.2 Elektrolumineszenzmessungen an CdTe-Elektroden .....	87
<b>5 Diskussion der Messungen an Einkristallelektroden</b> .....	<b>93</b>
5.1 Einfluß der Präparation auf das elektrochemische Verhalten .....	93

---

5.2 CdSe-Elektroden in Polysulfid-Elektrolyt.....	98
5.2.1 Strom/Spannungskennlinien .....	98
5.2.2 Flachbandpotentiale .....	101
5.3 CdSe-Elektroden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt .....	103
5.3.1 Kennlinien unter Belichtung .....	103
5.3.2 Einfluß des Cyanids .....	109
5.3.3 Korrosion und Kennlinien unter kathodischer Vorwärtspolarisation ...	114
5.3.4 Elektrolumineszenzmessungen .....	121
5.4 Störstellen in CdSe-Halbleitern .....	125
5.5 CdTe in Polysulfid-Elektrolyt .....	135
5.6 CdTe in Hexacyanoferrat-Elektrolyt .....	139
<b>6 Untersuchungen an polykristallinen CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>-Elektroden.....</b>	<b>145</b>
6.1 Herstellung der ternären Cd-Chalkogenid-Elektroden .....	145
6.2 U/I-Kennlinien der polykristallinen Elektroden .....	147
6.3 Dynamische Impedanzmessungen .....	151
6.4 Photostromspektren .....	154
6.5 Einfluß der Dotierungskonzentration .....	156
6.6 Verhalten der polykristallinen Elektroden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ....	160
<b>7 Diskussion der Messungen an polykristallinen Elektroden .....</b>	<b>166</b>
7.1 Die Dotierung der polykristallinen Elektroden .....	166
7.2 Die Bandlückenenergie ternärer Cd-Chalkogenide.....	169
7.3 Die Flachbandpotentiale der CdSe <sub>x</sub> Te <sub>1-x</sub> -Elektroden.....	172
7.3.1 Bandposition in Polysulfid.....	172
7.3.2 Bandposition in Hexacyanoferrat .....	176
<b>8 Zusammenfassung.....</b>	<b>180</b>
<b>9 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>183</b>
<b>Tabellarischer Lebenslauf .....</b>	<b>189</b>





## Danksagung

Zuerst möchte ich Herrn Prof. Dr. R. Memming für die Betreuung dieser Arbeit danken. Insbesondere die Vermittlung seines photoelektrochemischen Wissens die vielen wissenschaftlichen Anregungen und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes am ISFH haben diese Arbeit ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. Heidberg danke ich für seine Unterstützung und die Schaffung der Rahmenbedingungen.

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. D. Meissner für die Themenstellung die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die fachliche Unterstützung im Laufe dieser Arbeit. Durch ihn ist die Zusammenarbeit mit der Universität Tallinn geknüpft worden, die entscheidend diese Arbeit beeinflusst hat. Danken möchte ich auch für den Auslandsaufenthalt, der mir im wissenschaftlichen und außerwissenschaftlichen Bereich neue Einblicke ermöglicht hat.

Für die Herstellung der ternären Halbleitermaterialien möchte ich mich ganz herzlich bei den Kollegen der Technischen Universität Tallinn bedanken. Für die freundschaftliche Atmosphäre während meines Aufenthaltes und die gute wissenschaftliche Zusammenarbeit sei hier Mare, Malle, Tiit und Enn gedankt.

Bei Herrn Dr. R. Reineke-Koch möchte ich mich für die Überlassung der Berechnungen bezüglich tiefer Störstellen und die hilfreichen Diskussionen bedanken.

Für die nette Atmosphäre, den interdisziplinäre Wissensaustausch, die fachliche und persönliche Unterstützung aller Kollegen und Kolleginnen im ISFH sei herzlich gedankt. Besonders danke ich Boris, Andreas M., Andreas B., Christina, Karsten, Joachim, Ingo und Martin.

Besonderer Dank gebührt Kerstin, die gerade in der Endphase dieser Arbeit immer für Diskussionen zur Verfügung stand und entscheidende Anregungen zum Verständnis der Ergebnisse gegeben hat.

Meinen Eltern danke ich für die mentale und finanzielle Unterstützung in allen Phasen dieser Arbeit. Ganz besonders möchte ich Babsi danken, die mir während der langen Zeit meiner Promotion immer stützend zur Seite gestanden hat. Und schließlich danke ich Ronja für die Aufmunterung in der letzten Zeit des Zusammenschreibens.

## Symbole und Abkürzungen

$A_F$	Fläche der Kontakte
$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$b$	Bowing-Parameter
$c$	Konzentration
$c_{OFZ^*}$	Konzentration der Oberflächenzustände
$c_{Ox, Red}$	Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Komponente
$c_{c,v}$	Geschwindigkeitskonstanten für den Einfangprozeß von Elektronen aus dem Leitungs- bzw. Valenzband
$Cd_i$	Cd-Atom auf Zwischengitterplatz
$Cl_{Se}$	Cl-Atom auf Selenplatz
$C_{ill}$	Kapazität unter Belichtung
$C_{sc}$	Raumladungskapazität
$C_T$	Kapazität der Haftstellen (Traps)
$d$	Dicke der Raumladungszone
$d(N_D)$	Dicke der Raumladungszone ohne Traps
$d(N_D+N_T)$	Dicke der Raumladungszone bei Anwesenheit von Traps
$d_T$	Dicke der Schicht in der die Traps ionisiert sind
$d_{T^*}$	Dicke der Schicht unter Belichtung in der die Traps ionisiert sind
$D$	Diffusionskoeffizient
$D_{Ox,Red}$	Zustandsdichte der oxidierten bzw. reduzierten Form des Redoxsystems
$e$	Elementarladung
$e_{c,v}$	Geschwindigkeitskonstante für die Emission von Elektronen in das Valenz- bzw. Leitungsband
$E_{c,v}$	Energie der oberen Leitungs- bzw. unteren Valenzbandkante
$E_c^o$	Energie der unteren Leitungsbandkante im Innern des Halbleiters
$E_c^s$	Energie der unteren Leitungsbandkante an der Oberfläche des Halbleiters
$E_F$	Ferminiveau
$E_g$	Bandlückenenergie
$\epsilon_o$	Dielektrizitätskonstante im Vakuum
$\epsilon_s$	materialspezifische Dielektrizitätskonstante
$E_{Ph}$	Photonenenergie
$E_T$	Energie der Haftstellen (Traps)
$F$	Faradaykonstante
$FF$	Füllfaktor
$F_{Ph}$	Photonenfluß
$f$	Verhältnis zwischen Konzentration der Traps und der flachen Störstellen (Dotierung): $N_T/N_D$

$\phi$	Quantenausbeute
$\phi_f$	Austrittsarbeit
$\Delta G$	Gibbsenergie
$h$	Plancksche Konstante
$h^+$	Defektelektron (Loch)
$h\nu$	"Photon"
$I$	absorbierte Lichtintensität
$I^\circ$	Lichtintensität
$I_{Lum}$	Lumineszenzintensität
$j$	Stromdichte
$j_o$	Austauschstromdichte
$j_c^-$	kathodische Teilstromdichte über das Leitungsband
$j_v^+$	anodische Teilstromdichte über das Valenzband
$j_d$	Stromdichte im Dunkeln
$j_{ill}$	Stromdichte unter Belichtung
$j_{ph}$	Photostromdichte
$j_{red, lim}$	Diffusionsgrenzstromdichte der Reduktion
$j_{sc}$	Kurzschlußstromdichte
$\varphi$	Potential
$\varphi_o$	Standardelektrodenpotential
$\varphi(d_T)$	Potential an der Stelle $x=d_T$
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante der Ionisation
$k_r$	Geschwindigkeitskonstante der Rekombination
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$K$	(Gleichgewichts-) Konstante
$\lambda$	Wellenlänge
$m$	Steigung der Mott-Schottky-Geraden
$m^*$	reduzierte Masse
$\mu_n$	Mobilität der Elektronen
$n$	Konzentration der Elektronen
$n_s$	Elektronenkonzentration an der Oberfläche
$n_o$	Elektronenkonzentration im Innern des Halbleiters
$N_{c,v}$	effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes bzw. Valenzbandes
$N_D$	Donorkonzentration
$N_T$	Konzentration der Haftstellen (Traps)
$n_{T^*}$	Konzentration ionisierter Haftstellen (Traps)
$\nu$	kinematische Viskosität
$p_s$	Löcherdichte an der Oberfläche
$p_x$	Löcherdichte an der Stelle $x$
$p_o$	Löcherdichte im Innern
$r$	Korrelationskoeffizient

---

$R_2$	Widerstand aus Zweipunktmessungen
$R$	Widerstand
$R_p$	Parallelwiderstand
$R_s$	Serienwiderstand
$R_T$	Widerstand des Ladungstransfers über Traps
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\sigma_{c,v}^o$	Absorptionsquerschnitte (optisch)
$\sigma_{c,v}^t$	Einfangquerschnitt (thermisch)
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$U$	Spannung
$U_{Ag/AgCl}$	Potential relativ zur Silber/Silberchloridelektrode ( $197 \text{ mV}_{NHE}$ )
$U_{fb}$	Flachbandpotential
$\Delta U_{fb}$	Flachbandpotentialverschiebung
$U_{oc}$	Leerlaufspannung
$U_{sc}$	Bandverbiegung, $U - U_{fb}$ bzw. $(U + \xi) - E_c^s/e$
$U_T^*$	Traptiefe
$V_{Cd}$	Cd-Vakanz
$V_{Cd}^-$	1-fach negativ geladene Cd-Vakanz
$V_{Se}^+$	Se-Vakanz, 1-fach positiv aufgeladen
$v_t$	mittlere thermische Geschwindigkeit des Elektrons: $(8kT/\pi m^*)^{1/2}$
$\omega$	Kreisfrequenz, bzw. Winkelgeschwindigkeit
$x$	Ostskoordinate
$\xi$	Abstand zwischen $E_F$ und der Leitungsbandkante $E_c^s$ in [V]
$\psi_o$	Stromausbeute
$Z'$	Realteil der Impedanz
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz

**Abkürzungen**

Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode
CPE	Constant Phase Element
DLTS	Deep Level Transient Spectroscopy
NHE	Normal Hydrogen Electrode
OD	Optical Density
OFS	Ober-Flächen-Schicht
OFZ	Ober-Flächen-Zustände
PEC	Photo Electrochemical Cell
PC	Photo Capacitance
SEM	Scanning Electron Microscope
SCE	Standard Calomel Electrode, 241 mV <sub>NHE</sub>
UPD	Under Potential Deposition
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy



## 1 Einleitung

Nicht nur ökologische Aspekte sondern auch die zukünftige Verknappung fossiler Brennstoffe werfen die Frage nach alternativen Energiequellen auf. Neben der stärkeren Nutzung von solaren Sekundärenergien wie Wind-, Bio- und Gezeitenenergie ist vor allen Dingen die direkte Umwandlung der solaren Strahlung sinnvoll. Hier sei neben der Solarthermie vor allen Dingen die Photovoltaik genannt. Letztere Technik ist ein besonders eleganter Prozeß, weil er die direkte Umwandlung von Strahlungsenergie (Photonen) in elektrische Energie zuläßt, ohne daß eine mehrfache Energieumwandlung erfolgen muß. Als Beispiel sei hier nur die Atomkraft genannt, die Strahlungsenergie über Wärme- und kinetische in elektrische Energie umwandelt.

Allerdings schränken die tageszeitabhängige Verfügbarkeit und die hohen Investitionskosten die Verbreitung der solaren Energiewandlung bisher ein. Während für ersteren Punkt die Frage der effizienten Speicherung von elektrischer Energie gelöst werden muß, sind die hohen Kosten der Photovoltaik nur durch die rapide Senkung des Materialverbrauchs bzw. der Materialqualität zu erzielen. Neue binäre und ternäre Halbleitmaterialien versuchen dabei als Dünnschichtszellmaterialien mit dem Halbleiter Silizium, der trotz seiner schlechten Absorptionseigenschaften das Solarzellenmaterial Nummer 1 ist, zu konkurrieren. Die Cd-Chalkogenide (CdS, CdSe, CdTe) stehen dabei im näheren Interesse und empfehlen sich aufgrund ihrer leichten Herstellbarkeit und der günstigen Bandlückenenergie. Speziell CdSe und CdTe liegen mit ihrer Bandlückenenergie von 1.72 bzw. 1.48 eV im günstigen Bereich für solare Anwendungen und versprechen hohe Wirkungsgrade.

Neben der Dünnschichttechnologie auf Basis eines Festkörperkontaktes stellt die Photoelektrochemie einen interessanten Forschungszweig dar. Im Gegensatz zu einem Festkörperkontakt wird bei einer "Photoelektrochemischen Zelle" (Photo-Electrochemical Cell) der aktive Kontakt an der Phasengrenze fest/flüssig erzeugt. Das Energieschema läßt sich ähnlich dem eines Metall/Halbleiter-Kontaktes (Schottky-Diode) beschreiben. Für die Ausbildung des elektrischen Feldes ist dann allerdings die Potentialdifferenz zwischen dem Fermi-niveau des Halbleiters und dem Redoxpotential entscheidend.

Bei den photoelektrochemischen Solarzellen unterscheidet man zwei unterschiedliche Systeme:

- (1) Die Photoelektrolysezelle dient zu Erzeugung von Brennstoffen, die aus der Zelle entfernt und gespeichert werden. Das große Interesse an der Herstellung des Energieträgers Wasserstoff hat dabei gerade die Elektrolyse von Wasser in den Vordergrund gerückt. Im Zusammenhang mit der Veröffentlichung von Fujishima und Honda [1], die die Wasserspaltung an Titandioxid-Elektroden unter geringer Polarisierung der Elektroden beobachteten, ist diesem Gebiet großes Interesse gewidmet worden. Die Komplexität der Wasserspaltung hat das Forschungsinteresse ein wenig verebben lassen, zumal aufgrund der großen Überspannung der

Wasserspaltung nur Halbleiter mit großer Bandlücke verwendet werden können (z.B.:  $\text{TiO}_2$ ,  $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ). Diese Halbleiter absorbieren nur noch sehr energiereiche Photonen ( $<400 \text{ nm}$  für  $\text{TiO}_2$ ) und die Effizienz bei solarer Bestrahlung ist nur gering.

(2) Bei Regenerativen Zellen verbleibt der Redoxpartner dagegen im Elektrolyten und wird an der Gegenelektrode (meist Metall) wieder regeneriert. Das Redoxsystem steht also in einem geschlossenen Kreislauf. Dieses Zellsystem dient allein dazu, elektrische Energie zu gewinnen, und ist einer photovoltaischen Festkörperzelle gleichzusetzen.

Die Auswahl an unterschiedlichen regenerativen Solarzellen ist groß. In *Tabelle 1.0.1* sind einige photoelektrochemische Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad aufgelistet. Neben Solarzellensystemen in wässrigem Medium kommen auch organische Lösungsmittel mit hoher Polarität zum Einsatz (*Tab. 1.0.1*, letzten 4 Zeilen). Die Wirkungsgrade liegen häufig über 10%, und es wird sogar über stabile Zellen mit Wirkungsgraden bis zu 16.4% berichtet [38]. Neben den vielversprechenden Wirkungsgraden, die mit Festkörperzellen konkurrieren können, ist das Problem der Langzeitstabilität noch nicht gelöst. Selbst die größte berichtete Arbeitsdauer liegt bei weniger als 1 Jahr [14, 11].

Halbleiter	Lösung	Redoxsystem	$\eta$ [%]	Ref.
n-CdSe	KOH, KCN	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$	16.4	[50]
n-CdSe	KOH	$\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$	8	[65]
n-CdSe <sub>0.63</sub> Te <sub>0.37</sub>	KOH	$\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$	12.7	[2]
n-GaAs	KOH	$\text{Se}^{2-}/\text{Se}_x^{2-}$	12.0	[3]
p-InP	HCl	$\text{V}^{2+/3+}$	11.5	[4]
n-CuInSe <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$\text{I}^-/\text{I}_3^-$ , $\text{Cu}^+$	9.5	[5]
n-WSe <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	$\text{I}^-/\text{I}_3^-$	10.2	[6]
n-GaAs	CH <sub>3</sub> CN	$\text{Fe}(\text{Cp})_2^{/+}$	10	[8]
p-Si	CH <sub>3</sub> CN	$\text{Co}(\text{Cp})_2^{/+}$	10.5	[7]
n-Si	CH <sub>3</sub> OH	$\text{Fe}(\text{Cp-etOH})_2^{/+}$	10.1	[9]
n-Si	CH <sub>3</sub> OH	$\text{Fe}(\text{Cp-Me}_2)_2^{/+}$	14	[10]

*Tabelle 1.0.1: Wirkungsgrade verschiedener regenerativer Zellen. Neben wässrigen Lösungsmitteln kommen auch organische Lösungsmittel mit hoher Polarität zum Einsatz. (Cp = Cyclopentadienyl)*



Die Ursache für die mangelnde Stabilität ist vor allen Dingen in der Korrosion des Halbleiters zu sehen, die in Konkurrenz zur Umsetzung des Redoxsystems steht [13]. Daneben spielt aber auch die Zersetzung des Redoxsystems eine Rolle [42].

Für die Stabilisierung eines n-Halbleiters ist die Unterdrückung der anodischen Korrosion von entscheidender Bedeutung. Gerade in wässrigen Medien ist dies schwierig, da die hohe Polarität des Wassers und deren Dissoziationsprodukte starke Wechselwirkungen mit der Halbleiteroberfläche bedeuten. Entsprechend bilden sich oft Oxid-, Hydroxid- oder Hydridverbindungen an der Oberfläche.

Betrachtet man die verschiedenen photoelektrochemischen Solarzellensysteme, die in der Literatur als stabil bezeichnet werden, so arbeitet die Mehrzahl der Zellen mit Redoxsystemen, die zu Komplexbildung neigen. So wird über stabile Zellen in der Literatur berichtet, die mit dem Jod/Jodid-Redoxsystem ( $I/I_3^-$ ) [5, 6], Polysulfid [65, 2] oder Polyselenid [3, 64] arbeiten. Alle diese Redoxpaare neigen zu starker Kettenbildung und bilden häufig schlecht lösliche Schwermetallverbindungen ( $PbI_2$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ , etc.). Es liegt also die Vermutung nahe, daß die Stabilisierung verstärkt auf die Bildung unlöslicher Korrosionsprodukte zu schieben ist. Diese dürfen den Ladungstransfer dann aber nicht behindern und müssen entweder sehr dünn oder halbleitend sein. Im Falle des  $CdSe/S^{2-}/S_x^{2-}$ -Systems konnte eine dünne  $CdS$ -Schicht nach Belichtung sogar nachgewiesen werden [65]. Eine Ausnahme bildet hier das  $InP/V^{2+/3+}$ -System und die Zellen in organischen Elektrolyten (auf das  $CdSe/[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ -System wird in dieser Arbeit noch genauer eingegangen). Gerade das p- $InP/V^{2+/3+}$ -System nimmt eine besondere Stellung ein, da es in einem hochgradig instabilen Elektrolyten (5 M  $HCl$ , [4]) arbeitet. Nur durch eine extrem schnelle Reaktion mit dem Redoxsystem ist hier eine Stabilisierung möglich.

Aufgrund der Stoffumsätze im Redoxsystem sind photoelektrochemische Solarzellen dazu prädestiniert, speicherbare Verbindungen zu erzeugen. Hierfür ist es nur notwendig, die beiden Halbzellenräume voneinander zu trennen, damit die Rückreaktion der entstehenden Produkte vermieden wird. Dieses Konzept wurde schon 1977 von Memming und Giessler [12] entwickelt. Man bezeichnet derartige Systeme als Solarbatterien oder PESC (**Photo-Electrochemical Storage Cell**). Die Trennung der beiden Elektrodenräume erfolgt mittels einer Membran. Die bisher beste Umsetzung dieses Systems ist von Licht et al. mittels einer  $CdSe_{0,63}Te_{0,37}$ //Polysulfid-Zelle erhalten worden [15]. Sie berichten von einem Gesamtwirkungsgrad von bis zu 11.3%.

Ausgehend von einer derartigen Solarbatterie zeigte sich sehr schnell, daß nicht die Ankoppelung einer Speicherzelle sondern die Photoelektrochemie der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche Probleme aufwirft. Deswegen konzentriert sich diese Arbeit ausschließlich auf den Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt. Ausgangspunkt ist aber die in [36, 43, 44, 64, 65, 68] beschriebene  $CdSe$ //Polysulfid-Zelle.

An einkristallinem CdSe bzw. CdTe werden Untersuchungen mit relativ bekannten Redoxsystemen durchgeführt, die speziell die energetischen Verhältnisse an der Grenzfläche aufklären sollen. Trotz eingehender Forschung sind hier immer noch fundamentale Effekte, die den Ladungstransfer an den Cd-Chalkogenid-Halbleitern betreffen, ungelöst. Gerade im Zusammenhang mit der sich rasch entwickelnden Impedanzspektroskopie sind deswegen ergänzende und neue Ergebnisse möglich, die zu einem besseren Verständnis der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche führen sollen. Deswegen wird besonderer Wert auf die Lage der Bänder relativ zum Redoxpotential Wert gelegt. Weiterhin soll die Frage geklärt werden, welche Bänder am Ladungstransfer im Dunkeln und unter Belichtung beteiligt sind. Da im Fall der Se-haltigen Cd-Chalkogenide kein p-Material herstellbar ist, wird hierzu die Technik der Elektrolumineszenz zu Hilfe genommen.

Die Untersuchung ternärer Cd-Chalkogenid-Halbleiter ist ein weiteres Forschungsziel. Für die Messungen werden polykristalline Materialien verwendet, deren Zusammensetzung in einem weiten Bereich variiert worden ist. Die eher mechanistisch orientierten Untersuchungen der einkristallinen Elektroden CdSe und CdTe dienen dabei als Anhaltspunkt für das Verständnis der schlechter charakterisierten  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden. Deswegen beschäftigt sich der 2. Teil dieser Arbeit verstärkt mit den materialspezifischen Eigenschaften der ternären Halbleiter.

## 2 Theorie

Die Beschreibung des Ladungstransfers an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche ist komplex und aufgrund des Umfangs kann eine allgemeine Einführung hier nicht gegeben werden. Im Zuge dieser Arbeit werden jedoch einige besondere Techniken und Modelle verwendet, die hier genauer beschrieben werden sollen.

In *Kapitel 2.1* wird auf das ideale Strom/Spannungsverhalten des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes eingegangen, während *Kapitel 2.2* die ablaufenden Prozesse und deren Kinetik genauer beschreibt.

Auf die Technik der dynamischen Impedanzmessungen, die zur Bestimmung der Bandposition des Halbleiters an der Grenzfläche zum Elektrolyten (bzw. Flachbandpotential) dient, wird in *Kapitel 2.3* näher eingegangen. Dieses Meßverfahren wird auch als Kapazitätsmessung bezeichnet.

Die Anwesenheit von tiefen Störstellen führt zu einer Veränderung der dynamischen Impedanzmessungen, so daß in der  $(\omega Z'')^2$ /Potential-Auftragung keine Geraden mehr erhalten werden. In *Kapitel 2.4* wird in Anlehnung an die Berechnungen von R. Reineke-Koch [123] ein Modell vorgestellt, das die Modifizierung des Wechselstromverhaltens bei der Anwesenheit derartiger Störstellen beschreibt. Während *Kapitel 2.4* die Situation im Dunkeln darstellt, wird in *Kapitel 2.5* das Modell für den Fall der belichteten Halbleiterelektrode erweitert.

In *Kapitel 2.6* wird auf ein Modell, das die Elektrolumineszenz am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt beschreibt, näher eingegangen.

### **2.1 Das Strom/Spannungsverhalten von Halbleiterelektroden**

Entgegen der Beschreibung von Metall-Elektroden, bei denen die Variation der Elektrodenspannung zu einer Änderung des Potentialabfalls über die Helmholtz-Doppelschicht führt, ändert sich bei Halbleiter-Elektroden der Potentialabfall in der Raumladungszone. Die Strom/Spannungskennlinie zeigt deswegen ein Diodenverhalten und läßt sich im Idealfall durch folgende Gleichung beschreiben (n-Halbleiter).

$$j = -j_o \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{e\eta}{kT}\right) \right] \quad \text{Gl. 2.1.1}$$

mit:  $j_o$  : Austauschstromdichte.

Unter Belichtung erhält man einen zusätzlichen Photostrom ( $j_{ph}$ ), der sich proportional zur Lichtintensität verhält, wodurch *Gleichung 2.1.1* in *Gleichung 2.1.2* übergeht.

$$j = -j_o \cdot \left[ 1 - \exp\left(-\frac{e\eta}{kT}\right) \right] + j_{ph}. \quad \text{Gl. 2.1.2}$$

Ein derartiges additives Verhalten von Photostrom und Dunkelkurve wird in *Abbildung 2.1.1* gezeigt. Real wird aber meist kein solches ideales Verhalten erhalten, da Rekombinationseffekte an der Oberfläche und im Innern des Halbleiters den Photostrom verringern, so daß die belichteten Strom/Spannungskennlinien flacher sind. Eine einfache logarithmische Auftragung der belichteten Kennlinien führt deswegen nur selten zu einem einheitlichen Bild.

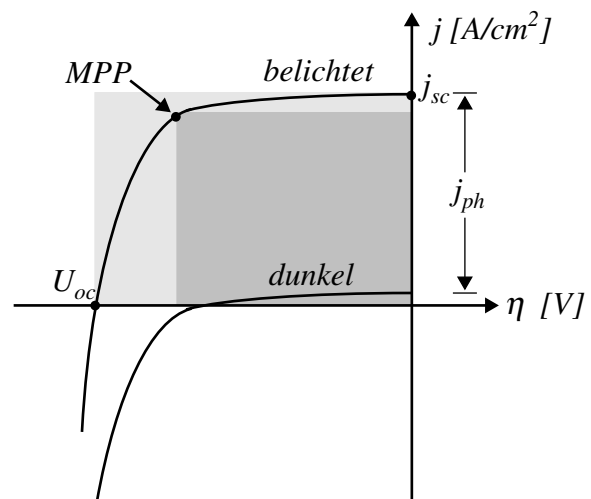
Für die Nutzung einer photoelektrochemischen Solarzelle ist die elektrische Leistung am Arbeitspunkt ein entscheidender Parameter. Der Punkt maximaler Leistung (**Maximum Power Point**) liegt je nach Steilheit der Kennlinie verschoben zur Leerlaufspannung ( $U_{oc}$ ). Die Qualität einer Solarzelle spiegelt sich in der Steilheit der Kennlinie wieder, die durch den Füllfaktor (FF) beschrieben wird:

$$FF = \frac{P_{MPP}}{j_{sc} \cdot U_{oc}} \quad \text{Gl. 2.1.3}$$

mit:  $j_{sc}$  : Kurzschlußstrom  
 $U_{oc}$  : Leerlaufspannung  
 $P_{MPP}$ : Leistung am Maximum Power Point.

Der Füllfaktor gibt das Verhältnis der maximal nutzbaren elektrischen Leistung (*Abb. 2.1.1*, dunkelgrau) zur theoretisch möglichen Leistung an, die durch die Leerlaufspannung und den Kurzschlußstrom gegeben ist (hellgrau). Zu berücksichtigen ist, daß der Füllfaktor entscheidend von den Werten  $j_{sc}$  und  $U_{oc}$  beeinflusst wird. Eine vergleichende Aussage bezüglich der Qualität von Solarzellen ist also nur für Zellen gleichen Typs mit ähnlichen Eckwerten möglich. Für gute photovoltaische Solarzellen sind Füllfaktoren bis über 85% gemessen worden (GaAs).

*Abb. 2.1.1: Ideale Strom/Spannungskennlinien für einen Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt. Dargestellt sind die Dunkel- und Hellkurve. Im Fall der belichteten Kennlinie ist zusätzlich noch der Punkt maximaler Leistung (MPP), der Kurzschlußstrom ( $j_{sc}$ ) und die Leerlaufspannung ( $U_{oc}$ ) eingezeichnet.*



Bei photoelektrochemischen Halbleiter/Elektrolyt-Kontakten ist zu berücksichtigen, daß die Potentialmessung an der Halbleiter-Elektrode zumeist gegen eine Referenzelektrode erfolgt. Je nach Redoxsystem und Referenzelektrode kann die aufgetragene Potentialdifferenz von der tatsächlichen nutzbaren Spannung der photoelektrochemischen Zelle abweichen. Deswegen wird in dieser Arbeit häufig eine Auftragung gegen das Redoxpotential gewählt. Unter Vernachlässigung etwaiger Überspannungen an der Metall-Gegenelektrode läßt sich die nutzbare elektrische Leistung dann direkt ablesen.

## 2.2 Der Ladungstransfer am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Der Ladungstransfer an Elektroden wird im allgemeinen durch das Marcus-Gerischer-Modell [111] beschrieben. An Halbleiterelektroden ist zu berücksichtigen, daß sowohl

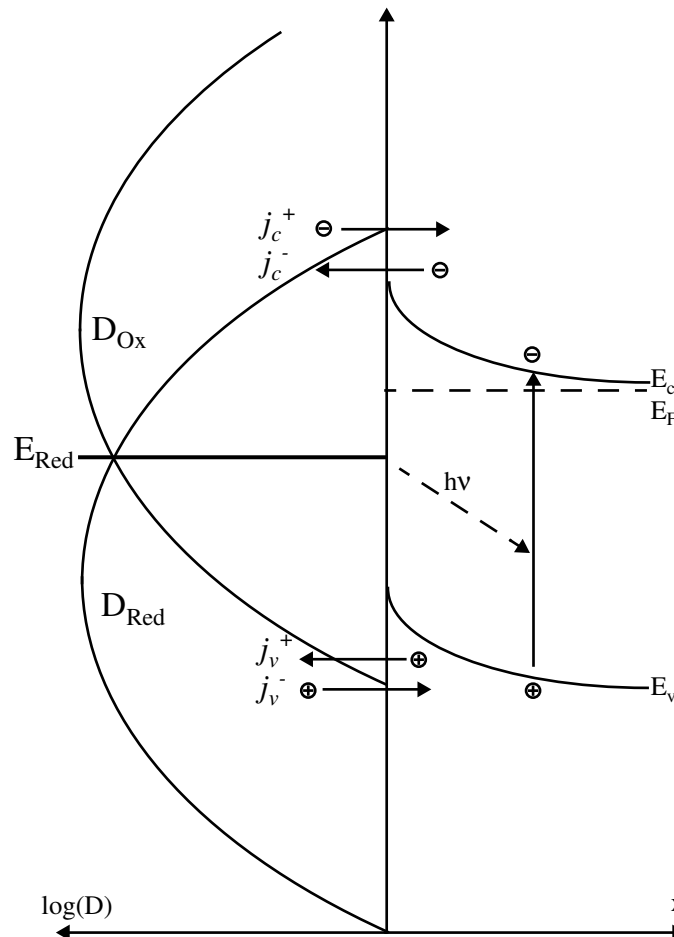


Abb. 2.2.1: Modell für den Ladungstransfer an Halbleiterelektroden. Exemplarisch ist die Situation eines *n*-Halbleiters skizziert, bei dem die Bandlücke im Verhältnis klein zur Reorientierungsenergie  $\lambda$  ist.  $D_{ox}$  und  $D_{Red}$  bezeichnen die Zustandsdichten der oxidierten bzw. reduzierten Form des Redoxsystems. Die anodischen bzw. kathodischen Teilstromdichten des Leitungsbandprozesses werden mit  $j_c^+$  bzw.  $j_c^-$ , die Teilstromdichten des Valenzbandprozesses mit  $j_v^+$  und  $j_v^-$  bezeichnet.

das Leitungsband als auch das Valenzband mit dem Elektrolyten wechselwirken (Abb. 2.2.1). Als Ladungstransferprozesse sind dann sowohl die anodischen ( $j_{c,v}^+$ ) als auch die kathodischen Teilstromdichten ( $j_{c,v}^-$ ) zu berücksichtigen. Für eine Leitungsbandreaktion entspricht ersterer Prozeß der Injektion von Elektronen ins Leitungsband ( $j_c^+$ ), während die kathodische Reaktion die Übertragung eines Elektrons vom Halbleiter zum Redoxsystem ( $j_c^-$ ) bedeutet. Entsprechend wird die Injektion eines Loches in das Valenzband mit ( $j_v^-$ ) und die Übertragung vom Valenzband zum Redoxsystem mit ( $j_v^+$ ) bezeichnet (Abb. 2.2.1).

Die Teilstromdichten der Ladungstransferprozesse werden nach Memming [11] dann wie folgt definiert:

Die Injektion von Elektronen ins Leitungsband führt zu einem anodischen Strom.

$$j_c^+ = e \cdot k_c^+ \cdot N_c \cdot c_{red} \quad \text{Gl. 2.2.1}$$

mit:  $N_c$  : effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes  
 $c_{red}$  : Konzentration der reduzierten Form des Redoxsystems  
 $k_c$  : Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung, [ $\text{cm}^4/\text{s}$ ].

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_c^+$  ist eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung. Aus Gl. 2.2.2 geht die Abhängigkeit von der Zustandsdichte der reduzierten Form des Redoxsystems hervor:

$$k_c^+ = k_{c,max}^+ \cdot D_{red}(E_c^s) = k_{c,max}^+ \cdot \exp\left(-\frac{(E_c^s - E_{Red} - \lambda)^2}{4kT\lambda}\right) \quad \text{Gl. 2.2.2}$$

mit:  $D_{red}$  : Zustandsdichte der reduzierten Form des Redoxsystems  
 $\lambda$  : Reorientierungsenergie  
 $E_c^s$  : Energie der unteren Leitungsbandkante an der Oberfläche  
 $E_{Red}$  : Redoxenergie  
 $k_{c,max}^+$  : maximale Geschwindigkeitskonstante der Injektion.

Die Injektionsrate ist also unabhängig vom angelegten Potential, sofern  $E_c^s$  sich nicht verändert, d.h. keine Flachbandpotentialverschiebung auftritt.

Der kathodische Teilstrom über das Leitungsband ergibt sich nach Gl. 2.2.3 zu:

$$j_c^- = e \cdot k_c^- \cdot n_s \cdot c_{ox} \quad \text{Gl. 2.2.3}$$

mit:  $n_s$  : Elektronenkonzentration an der Oberfläche ( $n_s = n_0 \cdot \exp[-eU_{sc}/kT]$ ).

Da die Elektronenkonzentration an der Oberfläche ( $n_s$ ) von der Bandverbiegung ( $U_{sc}$ ) abhängt, ist der kathodische Vorwärtsstrom im Falle des n-Halbleiters potentialabhängig. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich wiederum in Abhängigkeit der Zustands-

dichte des Redoxsystems ausdrücken, wobei hier die oxidierte Form berücksichtigt werden muß:

$$k_c^- = k_{c,max}^- \cdot D_{ox}(E_c^s) = k_{c,max}^- \cdot \exp\left(-\frac{(E_c^s - E_{Red} + \lambda)^2}{4kT\lambda}\right). \quad \text{Gl. 2.2.4}$$

Die analogen Gleichungen für die Valenzbandprozesse, also die Übertragung eines Loches aus dem Valenzband in den Elektrolyten ( $j_v^+$ ) und die Injektion von Löchern ins Valenzband ( $j_v^-$ ), sind in Gl. 2.2.5 und Gl. 2.2.6 dargestellt.

$$j_v^+ = e \cdot k_v^+ \cdot p_s \cdot c_{red} = e \cdot k_{v,max}^+ \cdot D_{Red}(E_v^s) \cdot p_s \cdot c_{red} \quad \text{Gl. 2.2.5}$$

mit:  $p_s$  : Löcherkonzentration an der Oberfläche

$$j_v^- = e \cdot k_v^- \cdot N_v \cdot c_{ox} = e \cdot k_{v,max}^- \cdot D_{ox}(E_v^s) \cdot N_v \cdot c_{ox} \quad \text{Gl. 2.2.6}$$

mit:  $N_v$  : effektive Zustandsdichte des Valenzbandes.

Im Falle eines n-Halbleiters ist die Elektronenkonzentration aufgrund der Dotierung groß, so daß mit  $p \cdot n = n_i^2$  ( $n_i$  = intrinsische Ladungsträgerkonzentration) die Löcherkonzentration im Gleichgewichtsfall sehr klein ist. Erst unter Belichtung steigt die Löcherkonzentration an und es fließt ein anodischer Strom über das Valenzband (siehe Abb. 2.2.1).

Eine quantitative Überprüfung dieser Gleichungen ist allerdings schwierig, weil die experimentelle Bestimmung der Reorientierungsenergie  $\lambda$  bisher kaum möglich ist. Nach obenstehenden Gleichungen müßte die maximale Stromdichte sinken, wenn bei negativer Polarisation das Fermi-niveau der Elektronen (für Metallelektroden) bzw. die Bandkante an der Oberfläche (für Halbleiterelektroden) das Maximum von  $D_{ox}$  überschreitet. Dies wurde von Marcus [117, 110] auch für homogene Reaktionen vorhergesagt. Tatsächlich sind derartige Messungen weder an Metall- noch an Halbleiterelektroden durchführbar, weil schon vor dem Erreichen einer entsprechend großen Überspannung die Ströme durch die Diffusion begrenzt werden. Ein Ansatz zur Bestimmung von Reorientierungsenergien ist lediglich durch Belegung der Elektrode mit isolierenden Schichten möglich, die die Ladungstransferkinetik deutlich verlangsamen [16, 94].

Ist die Kinetik, wie sie durch die Gl. 2.2.1-2.2.6 beschrieben worden ist, sehr schnell, so wird der Ladungstransport über die Barriere begrenzend. Für die Auswertung experimenteller Daten wird dieses Modell, das für den Halbleiter/Metall-Kontakt (Schottky-Diode) entwickelt worden ist, gerne als Grenzfall herangezogen. Das sogenannte thermionische Emissionsmodell (siehe [25, 23]) beschreibt den Vorwärtsstrom vom Halbleiter zum Metall durch die mittlere thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger

( $\bar{v}_{th}$ ) und deren Konzentration an der Oberfläche. Unter Vernachlässigung der Rückreaktion (vom Metall zum Halbleiter) und einer Übergangswahrscheinlichkeit von 1, erhält man für einen n-Halbleiter die folgende *Gleichung 2.2.7*:

$$j_{th}^- = \frac{1}{4} \cdot \bar{v}_{th} \cdot n_s \cdot e \quad \text{Gl. 2.2.7}$$

mit:  $\bar{v}_{th}$  : Mittlere thermische Geschwindigkeit der Elektronen im Halbleiter  $(8kT/\pi m^*)^{1/2}$   
 $m^*$  : effektive Masse der Elektronen im Halbleiter.

An Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten beobachtet man ein solches Verhalten nur bei extrem schneller Kinetik und deswegen sehr selten [11]. Informationen über die Kinetik erhält man in diesen Fällen nur bedingt. Neuere Untersuchungen zeigen, daß bei derartig schnellen Reaktionen eine Adsorption des Redoxsystems beteiligt ist. [51, 120, 100]. Der thermionische Strom ist deswegen als Grenzfall für den maximal möglichen Vorwärtsstrom eines Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes zu verstehen.

### 2.3 Bestimmung der Bandposition

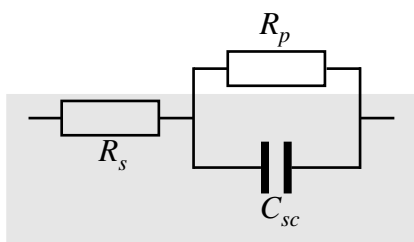


Abb. 2.3.1: Ersatzschaltbild für das Wechselstromverhalten eines Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes.

Die Bandposition an der Oberfläche wird im allgemeinen durch dynamische Impedanzmessungen (auch Kapazitätsmessungen) bestimmt. Dabei wird der Elektrodenpotential eine Wechselspannung mit kleiner Amplitude und einer Frequenz im Bereich von 1 kHz bis 1 MHz überlagert. Ein einfaches Ersatzschaltbild für den Ladungstransfer am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt ist in Abb. 2.3.1 skizziert. Bei hinlänglich hohen Frequenzen und Polarisation im Sperrbereich lassen sich Parallelwiderstände ( $R_p$ ), die z.B. den Faraday'schen Strom beschreiben, vernachlässigen. Das

Wechselstromverhalten läßt sich dann durch eine Serienschaltung von Widerstand ( $R_s$ ) und Raumladungskapazität ( $C_{sc}$ ) beschreiben (Abb. 2.3.1, grau schraffiert). Bezogen auf die komplexen Meßgrößen der Impedanzspektren, wobei  $Z'$  der Realteil und  $Z''$  der Imaginärteil der Impedanz ist (beide [ $\Omega$ ]), ergeben sich für die Raumladungskapazität  $C_{sc}$  bzw. den Serienwiderstand die folgenden einfachen Zusammenhänge:

$$C_{sc} = \frac{1}{\omega Z''} \quad \text{Gl. 2.3.1}$$

$$R_s = Z' \quad \text{Gl. 2.3.2}$$



mit:  $\omega$  :  $2\pi \cdot \nu$ , Frequenz der Wechselspannungsstörung  
 $Z'$  : Realteil der Impedanz, [ $\Omega$ ]  
 $Z''$  : Imaginärteil der Impedanz, [ $\Omega$ ].

Die Potentialabhängigkeit der Raumladungszonenkapazität ist durch die Mott-Schottky-Gleichung gegeben, die in Gl. 2.3.3 für den Fall eines n-Halbleiters dargestellt ist [z.B.: 25, 11].

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left( \frac{2}{e\epsilon N_D} \right) \cdot \left( (U - U_{fb}) - \frac{kT}{e} \right) = \left( \frac{2}{e\epsilon N_D} \right) \cdot \left( (U - E_c^s/e) + \xi - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{Gl. 2.3.3}$$

mit:  $\epsilon$  : Dielektrizitätskonstante des Halbleiters [ $C/Vm$ ];  $=\epsilon_s \cdot \epsilon_0$   
 $N_D$  : Dotierungskonzentration [ $m^{-3}$ ]  
 $U$  : Elektrodenpotential  
 $U_{fb}$  : Flachbandpotential  
 $E_c^s$  : Lage der Leitungsbandkante an der Oberfläche  
 $\xi$  : Potentialdifferenz zwischen  $E_c^o$  und  $E_F$ ;  $\xi = E_c^o - E_F$   
 $E_F$  : Fermienergie  
 $E_c^o$  : Energie der Leitungsbandkante im Innern des Halbleiters.

Läßt man  $1/C_{sc}^2$  gegen 0 laufen, erhält man das Flachbandpotential  $U_{fb} = U - kT/e$ . In den hier durchgeführten Impedanzmessungen wurde allerdings über einen großen Potentialbereich gemessen, so daß die Identität nach Gl. 2.3.1 nicht zwanghaft gegeben ist. Deswegen wird die Ordinate korrekterweise mit  $(\omega Z'')^2$  bezeichnet. Grundsätzlich ist jedoch die gewählte  $(\omega Z'')^2$ -Auftragung mit der  $1/C^2$ -Darstellung gleichzusetzen.

Aufgrund des Abstandes zwischen der Leitungsbandkante im Innern ( $E_c^o$ ) und dem Fermienergielevel ( $E_F$ ) ergibt sich die Lage der Leitungsbandkante an der Oberfläche durch Addition der Größe  $\xi$  (siehe auch Gl. 2.3.3). Der Abstand zwischen dem Fermienergielevel und der Leitungsbandkante im Innern ist von der Dotierungskonzentration abhängig und wird nach Gl. 2.3.4 beschrieben [23].

$$\xi \approx \frac{kT}{e} \cdot \left[ \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right) + 0,35 \cdot \frac{N_D}{N_C} \right] \quad \text{Gl. 2.3.4}$$

mit:  $N_D$  : Dotierungskonzentration [ $m^{-3}$ ]  
 $N_C$  : effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes [ $m^{-3}$ ].

Bei niedrigen Dotierungskonzentrationen ( $N_D \ll N_C$ ) liegt das Fermienergielevel unterhalb  $E_c^o$ , und  $\xi$  ist negativ. Bei hohen Konzentrationen liegt das Fermienergielevel im Leitungsband und man spricht von entarteten Halbleitern [23].

Für hinlänglich niedrige Dotierungskonzentrationen, bei denen das Fermienergielevel mehrere  $kT$  unterhalb der Leitungsbandkante liegt, ist der zweite Term in Gl. 2.3.4 zu vernachlässigen und es folgt [24]:

$$\xi = \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{N_D}{N_C}\right). \quad \text{Gl. 2.3.5}$$

Mit Gl. 2.3.4 sinkt der Abstand zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandkante um 60 mV ab, wenn sich die Dotierungskonzentration verzehnfacht.

## 2.4 Die Raumladungskapazität in Anwesenheit tiefer Störstellen

Für den Grenzfall hoher Frequenzen und vernachlässigbarer Ladungstransferprozesse läßt sich die Potentialabhängigkeit der Raumladungskapazität nach der Mott-Schottky-Gleichung [23, 25] beschreiben. Unter diesen Voraussetzungen ist die Steigung der Mott-Schottky-Geraden nach Gl. 2.3.3 umgekehrt proportional zur Konzentration an Donorniveaus  $N_D$  (n-Halbleiter, positiv geladen).

Zusätzliche Akzeptoren- bzw. Donatoren-Traps (sogenannte Haftstellen) können Veränderungen der Steigung hervorrufen. Liegen diese Haftstellen mehrere  $kT$  unterhalb des Fermi-niveaus, so ist deren thermische Anregung (bei Donatoren) bzw. Besetzung (bei Akzeptoren) gering. Je nach Lage der Traps und gewählter Bandverbiegung kreuzt das Energieniveau der Traps  $E_T$  das Fermi-niveau  $E_F$  innerhalb der Raumladungszone. Für einen Donortrap sind entsprechend alle Niveaus oberhalb des Fermi-niveaus ionisiert, während die unterhalb  $E_F$  besetzt sind (siehe Abb. 2.4.1). Im vorderen Bereich der Raumladungszone ergibt sich aufgrund der zusätzlichen Ladungen ein steilerer Feldverlauf (und damit auch ein steilerer Potentialverlauf), während sich ab  $x=d_T$  wieder die ursprüngliche Steigung proportional zu  $N_D$  ergibt. Entsprechend folgt der Potentialverlauf nicht mehr einer einfachen quadratischen Abhängigkeit, sondern ergibt sich aus der Überlagerung zweier quadratischer Terme. Bei Variation des Potentials kann man annehmen, daß sich sowohl  $d$  als auch  $d_T$  mit dem Potential ändert, wobei  $d-d_T$  bis zu einem Potential, bei dem das Fermi-niveau  $E_T$  erst an der Oberfläche schneidet, annähernd konstant bleibt. Für den Dunkelfall erhält man als Grenze zwischen ionisierten und neutralen Zuständen den Kreuzungspunkt zwischen  $E_F$  und  $E_T(x)$  an der Stelle  $x=d_T$ . Im rechten Teil der Abb. 2.4.1 sind die Potential- bzw. Energiekurven der beiden sich überlagernden Terme dargestellt. Gleichzeitig ist noch der Potentialverlauf ohne zusätzliche Traps eingezeichnet ( $d(N_D)$ ).

Anhand der Abbildung 2.4.1 ist sofort zu erkennen, daß sich im Fall tiefer Traps und starker Bandverbiegung die Dicke der Raumladungszone gegenüber dem Fall ohne Traps ( $d(N_D)$ ) verringert. Der tatsächlich zu erwartende Potentialverlauf mit der Raumladungszonendicke  $d$  liegt dabei zwischen den Kurven für den Fall ohne Traps (bzw. alle gefüllt) und dem Fall, bei dem sämtliche Traps innerhalb der Raumladungszone ionisiert sind ( $d(N_D+N_T)$ ). Letzteres gilt aber im Dunkeln nur für sehr flache Traps. Unter Anwendung der Verarmungszonennäherung [25] ergibt sich die Kapazität der Raumladungszone nach Gl. 2.4.1 und läßt sich in Abhängigkeit der Raumladungszonendicke  $d$  ausdrücken.

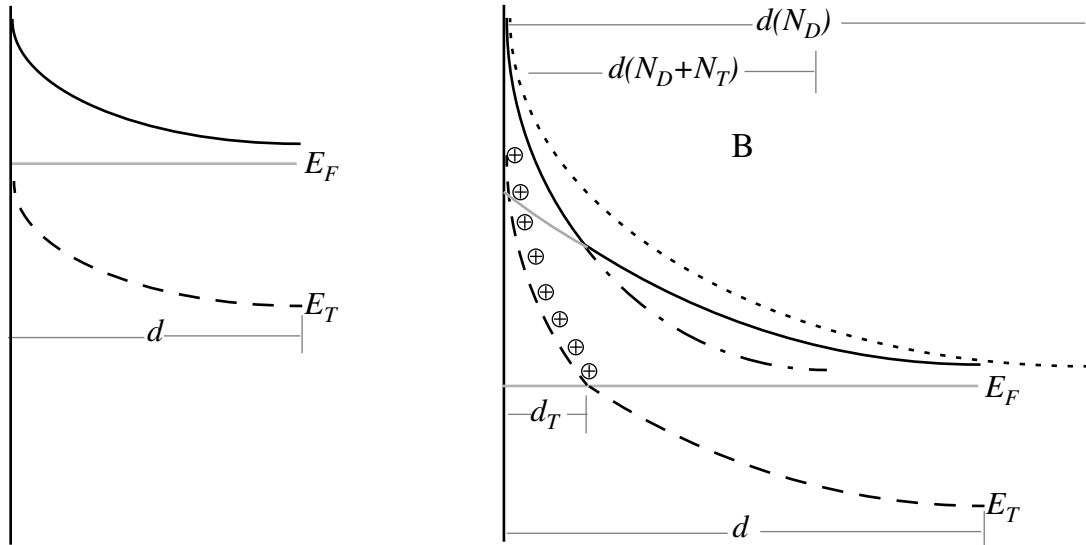


Abb. 2.4.1: Raumladungszone einer Halbleitergrenzfläche für den Fall tiefer Donortraps in der Bandlücke bei zwei unterschiedlichen Bandverbiegungen. Nur die Zustände, die sich oberhalb des Fermi-niveaus befinden, werden ionisiert. Die zusätzlichen Ladungen im vorderen Bereich der Raumladungszone führen zu einem steileren Potentialverlauf (—). Angedeutet sind die beiden sich überlagernden Potentialkurven und die Potentialverläufe für den Fall ohne Traps ( $d(N_D)$  - - -) und wenn alle Traps ionisiert sind ( $d(N_D+N_T)$  - - -). Die flachen Dotierungsniveaus sind nicht eingezeichnet.

$$C = \left( \frac{\epsilon_s \epsilon_o e N_D}{2 \cdot U_{sc}} \right)^{1/2} = \frac{\epsilon_s \epsilon_o}{d} \quad \text{Gl. 2.4.1}$$

mit:  $d$  : Dicke der Raumladungszone  
 $U_{sc}$  : Bandverbiegung.

Folglich ist eine Kapazitätsänderung gegenüber dem Fall ohne Traps zu erwarten. Exemplarisch sind in Abb. 2.4.2 die Mott-Schottky-Darstellungen für 3 verschiedene Grenzfälle skizziert. Der Fall (1) zeigt eine Gerade, wie sie ohne zusätzliche oder bei vollständig gefüllten und kapazitiv nicht umladbaren Traps erhalten wird. Bei einem n-Halbleiter ist letzterer Fall denkbar, wenn die Traps nahe der Valenzbandkante liegen und die Barrierenhöhe  $U_{sc}$  kleiner als  $(E_F - E_T)/e$  ist. Die Steigung ist dann proportional zu  $1/N_D$ . Der Fall (2) zeigt den Grenzfall für vollständig ionisierte Traps, den wir erhalten, wenn die Traps sehr flach sind also nahe an der Leitungsbandkante liegen. Die zusätzlichen Zustände werden kapazitiv erfaßt und die Steigung ist dann umgekehrt proportional zu  $1/(N_D + N_T)$ .

In (3) ist der Grenzfall für tiefer liegende Traps dargestellt, die ab dem Potential  $U_{sc} = (E_F - E_T)/e$  – also wenn das Fermi-niveau das Trapenergieniveau an der Oberfläche ( $E_T^s$ ) schneidet – umgeladen werden. D.h. auch die tiefen Störstellen tragen zur Kapazität bei. Bei schwacher Bandverbiegung, wenn das Fermi-niveau noch oberhalb des

Trapniveaus an der Oberfläche liegt ( $U_{sc} < (E_F - E_T)/e$ ), erhalten wir den gleichen Verlauf wie unter (1). Bei stärkerer Bandverbiegung dagegen erhalten wir die gleiche Steigung wie unter (2). Prinzipiell erhalten wir also einen Verlauf, wie man ihn für ein sich abrupt änderndes Dotierungsprofil erwarten würde. Diese recht einfache Betrachtungsweise berücksichtigt jedoch nicht, daß tiefe Haftstellen aufgrund ihrer niedrigeren Austauschgeschwindigkeiten eine größere Zeitkonstante aufweisen. Entsprechend muß die Auswertung des Modells für (3) mit einem komplizierteren Ersatzschaltbild erfolgen, und die einfache Beschreibung gilt nur als Grenzfall für niedrige Frequenzen. Im allgemeinen werden Kapazitätsmessungen jedoch bei hohen Frequenzen durchgeführt, um den Einfluß von Oberflächenprozessen zu eliminieren. Deswegen tragen im Grenzfall für sehr hohe Frequenzen tiefe Haftstellen selbst nicht direkt zur Kapazität bei. Jedoch verschiebt sich mit der Variation der Gleichspannung nicht nur die Gesamtdicke der Raumladungszone, sondern auch  $d_T$ , so daß sich der reale Verlauf innerhalb des grauen Bereichs befindet.

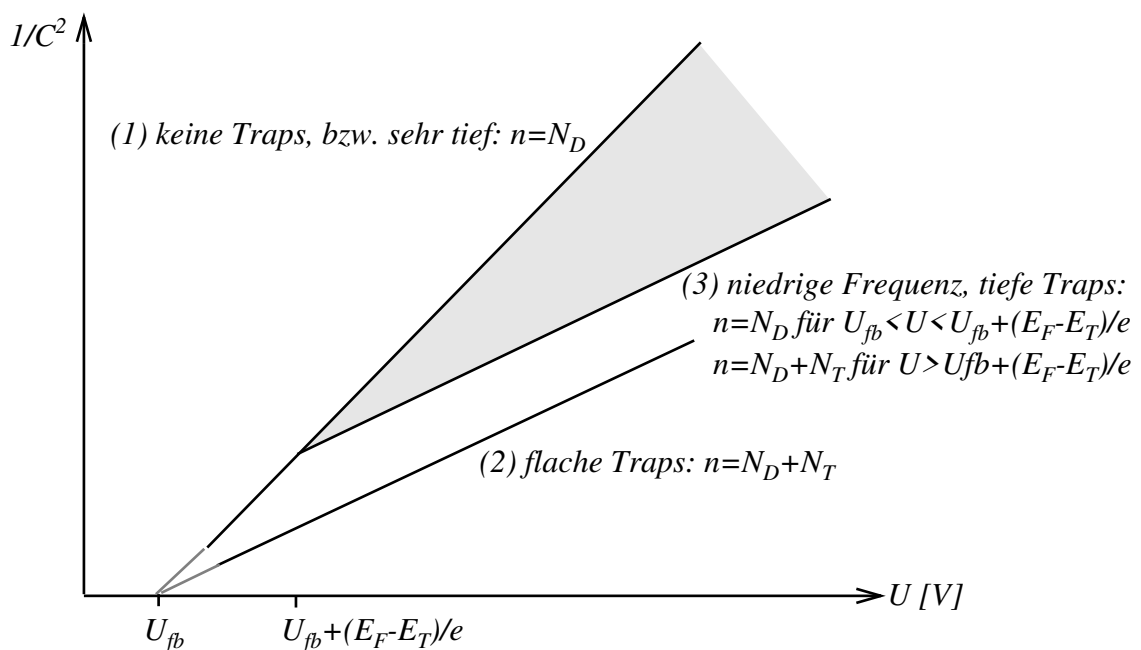


Abb. 2.4.2: Mott-Schottky-Darstellung für 3 verschiedene Grenzfälle. Im Fall (1) sind keine Traps vorhanden bzw. alle Traps sind gefüllt. Bei (2) sind alle Traps innerhalb der Raumladungszone ionisiert. Dieser Fall ist für sehr flache Traps möglich. Der eher theoretische Grenzfall (3) (im Dunkeln) zeigt eine Steigung proportional  $1/N_D$  bis das Fermi-niveau die Trapenergie erreicht. Ab dort sind alle Traps ionisiert und wir erhalten eine Steigung proportional  $1/(N_D + N_T)$ . Real mißt man eine Abhängigkeit, die irgendwo im schraffierten Bereich verläuft.

Im folgenden soll ein Modell für die Raumladungszonenkapazität eines n-Halbleiters in Anwesenheit tiefer Traps beschrieben werden, wie es von Reineke-Koch [123] hergeleitet wurde. Dabei werden folgende Vereinfachungen eingeführt:

- (1) Das Trap sei ein Donor. Die Konzentration der Trapzustände sei über die ganze Raumladungszone konstant.
- (2) Es wird von einem abrupten Übergang der Besetzung an den Stellen  $x=d_T$  (Grenze bis zu der die Traps ionisiert sind) und  $x=d$  (Dicke der Raumladungszone) ausgegangen; d.h. die Verarmungszonennäherung ist gültig.
- (3) Bei der Impedanzmessung selbst werden nur die flachen Donorniveaus umgeladen. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Umladung der Trapzustände langsam im Vergleich zur Meßfrequenz des Störungssignals ist. Das bedeutet, daß das kapazitive Verhalten hinreichend gut durch die Serienschaltung von Widerstand  $R_s$  und Kapazität  $C_{sc}$  beschrieben werden kann.
- (4) Die Variation des Gleichspannungssignals ist so langsam, daß die Traps folgen können.
- (5) Das Fermi-niveau liegt unterhalb des Trap-niveaus an der Oberfläche  $E_T^s$  (d.h.  $U_b > (E_C - E_T)/e$ ). Für  $U_b < (E_C - E_T)/e$  wird die Kapazität durch die einfache Mott-Schottky-Gleichung mit  $n=N_D$  beschrieben.

Die Ladungsverteilung in der Raumladungszone wird durch die Poisson-Gleichung beschrieben, die in ihrer 1-dimensionalen Form wie folgt lautet:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 2.4.2}$$

mit:  $\varphi$  : Potential mit Nullpunkt bei  $d$   
 $x$  : Ortskoordinate, mit  $x=0$  an der Oberfläche  
 $\rho$  : Ladungsdichte  
 $\varepsilon$  : Dielektrizitätskonstante ( $\varepsilon_s \cdot \varepsilon_0$ ).

Die Ladungsdichte läßt sich mit den oben angeführten Vereinfachungen (1) und (2) wie folgt beschreiben:

$$\begin{aligned} \rho &= e \cdot N_D && \text{für } d > x > d_T && \text{Gl. 2.4.3} \\ \rho &= e \cdot (N_D + N_T) && \text{für } d_T > x > 0 && \text{Gl. 2.4.4} \end{aligned}$$

mit:  $d$  : Dicke der gesamten Raumladungszone (siehe Abb. 2.4.1)  
 $d_T$  : Dicke der hochdotierten Zone  
 $N_T$  : Dichte der Trapzustände.

Damit läßt sich die Ladungsverteilung in der Raumladungszone durch eine hochdotierte Zone zwischen  $0$  und  $d_T$  und eine normaldotierte Zone zwischen  $d_T$  und  $d$  beschreiben. Nach der 1. Integration der Poisson-Gleichung erhält man das elektrische Feld  $E = -d\varphi/dx$ .

$$E(x) = -\frac{eN_D}{\varepsilon} \cdot (d-x) \quad \text{für } d_T < x < d \quad \text{Gl. 2.4.5}$$

$$E(x) = -\frac{eN_D}{\varepsilon} \cdot (d-d_T) - \frac{e(N_D+N_T)}{\varepsilon} \cdot (d_T-x) \quad \text{für } 0 < x < d_T. \quad \text{Gl. 2.4.6}$$

Diese Gleichungen lassen sich in den gegebenen Grenzen leicht integrieren und man erhält den Potentialverlauf in Abhängigkeit von  $x$ . Für den ionisierten Trapbereich mit  $0 < x < d_T$  gilt dann:

$$-\varphi(0 < x < d_T) = \frac{1}{2} \cdot \frac{eN_D}{\varepsilon} \cdot (d-x)^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{eN_T}{\varepsilon} \cdot (d_T-x)^2. \quad \text{Gl. 2.4.7}$$

Im Bereich zwischen  $d_T$  und  $d$  ist der Potentialverlauf nur noch von  $N_D$  abhängig und somit ergibt sich:

$$-\varphi(d_T < x < d) = \frac{1}{2} \cdot \frac{eN_D}{\varepsilon} \cdot (d-x)^2. \quad \text{Gl. 2.4.8}$$

Für  $x=0$  ist  $-\varphi$  gleich der Bandverbiegung  $U_{sc}$  und mit Gl. 2.4.7 erhält man:

$$-\varphi(0) = \frac{1}{2} \cdot \frac{eN_D}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot d^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{eN_T}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot d_T^2 = U_{sc}. \quad \text{Gl. 2.4.9}$$

An der Stelle  $x=d_T$  schneidet  $E_T(x)$  gerade das Fermi-niveau. Damit ist  $-\varphi(d_T)$  gerade so groß wie  $(E_F - E_T)/e$ , und mit Gl. 2.4.8 ergibt sich:

$$-\varphi(d_T) = \frac{1}{2} \cdot \frac{eN_D}{\varepsilon} \cdot (d-d_T)^2 = \frac{(E_F - E_T)}{e} = U_T. \quad \text{Gl. 2.4.10}$$

Der Parameter  $U_T$  entspricht der Potentialdifferenz zwischen dem Niveau der Traps im Innern des Halbleiters und dem Fermi-niveau und wird als "Traptiefe" bezeichnet. Löst man Gl. 2.4.10 nach  $d_T$  auf und setzt in Gl. 2.4.9 ein, so erhält man  $d$  in Abhängigkeit von  $U_{sc}$ ,  $N_D$  und  $N_T$  und nach einigen Umformungen:

$$d = \frac{f}{1+f} \cdot \sqrt{\frac{2\varepsilon \cdot U_T}{eN_D}} + \sqrt{\left(\frac{f}{1+f}\right)^2 \cdot \frac{2\varepsilon \cdot U_T}{eN_D} - \frac{f}{f+1} \cdot \frac{2\varepsilon \cdot U_T}{eN_D} - \frac{U_{sc}}{f+1} \cdot \frac{2\varepsilon}{eN_D}}. \quad \text{Gl. 2.4.11}$$

$$\text{mit: } f = N_T/N_D$$

Setzt man diesen Ausdruck für  $d$  in Gl. 2.4.1 ein, so erhält man  $1/C^2$  in Abhängigkeit von der relativen Trapkonzentration  $f$ , der energetischen Lage der Trapzustände  $U_T$  und der Bandverbiegung  $U_{sc}$ :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e\varepsilon N_D} \cdot \frac{1}{(1+f)} \left[ U_{sc} + \frac{f(f-1)}{(1+f)} U_T + 2U_T \cdot \sqrt{\frac{f^2}{(1+f)} \cdot \left( \frac{U_{sc}}{U_T} - \frac{f}{(1+f)} \right)} \right]. \quad \text{Gl. 2.4.12}$$

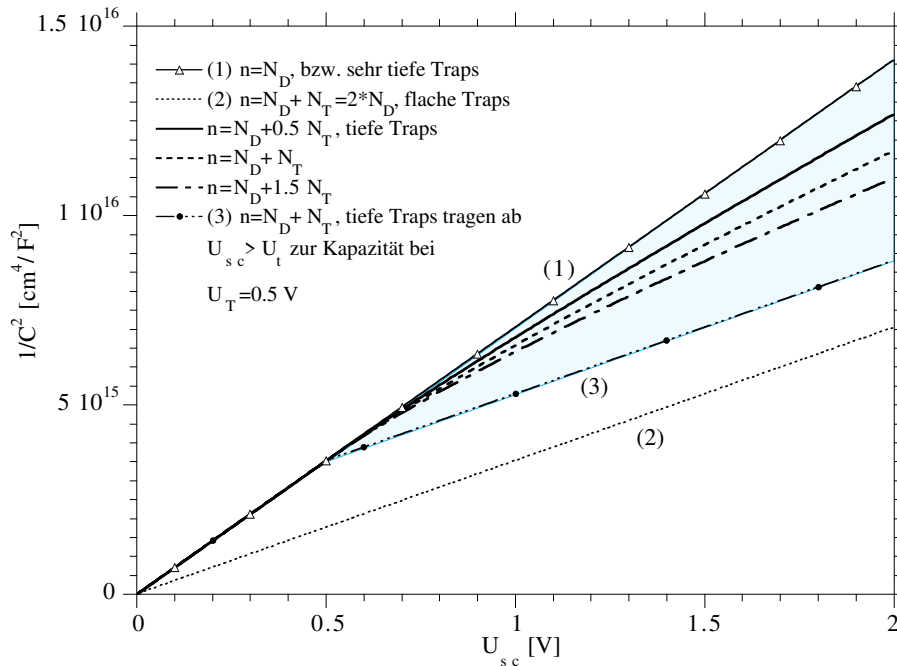


Abb. 2.4.3: Mott-Schottky-Auftragungen für obiges Modell und verschiedene Haftstellenkonzentrationen ( $N_T=0.5, 1, 1.5 \cdot N_D$ ).  $U_T$  wurde zu  $0.5 \text{ V}$  angenommen. Ab dieser Bandverbiegung erreicht das Fermi-niveau die Trapzustände und der  $1/C^2$ -Verlauf knickt ab. Mit steigender Trapkonzentration ist die Verringerung der  $1/C^2$ -Werte größer. Zusätzlich sind noch die Grenzfälle aus Abb. 2.4.2 eingezeichnet.

Diese Gleichung berücksichtigt, wie oben erwähnt wurde, nur den Potentialbereich mit  $U_{sc} > U_T$ . Für kleinere Bandverbiegungen gilt die normale Mott-Schottky-Gleichung. Die aus dieser Gleichung resultierenden Mott-Schottky-Auftragungen sind in Abb. 2.4.3 dargestellt. Man erhält keine Geraden mehr, sondern zu stärkerer Bandverbiegung schwächer ansteigende Kurven (konvex). Zu kleineren Bandverbiegungen hin nähern sich die Kurven asymptotisch dem Fall (1) für  $n=N_D$  an. Die Krümmung der Kurven nimmt mit ansteigender Haftstellenkonzentration zu. Alle Kurven liegen in dem Bereich zwischen den Verläufen für den Fall (1) und (3) (grau schraffiert). Liegen die Traps (bezogen auf das Innere des Halbleiters) energetisch sehr nahe am Fermi-niveau, wird  $U_T=0$  und Gl. 2.4.12 geht in die normale Mott-Schottky-Gleichung über, wobei die Steigung allerdings umgekehrt proportional zu  $N_D \cdot (1+f)$  ist (Fall(2)). Dieser Fall ist ebenfalls in Abb. 2.4.3 eingezeichnet. Ist die Haftstellenkonzentration sehr klein, so ist  $f=0$  und Gl. 2.4.12 geht in die normale Mott-Schottky-Gleichung mit der Dotierung  $N_D$  über (1).

## 2.5 Die Raumladungskapazität tiefer Störstellen unter Belichtung

Unter Belichtung wird dieses quasistationäre Gleichgewicht gestört, und die Besetzung der Störstellen ändert sich deutlich. Im Falle sehr flacher Donorniveaus ( $E_F - E_T^0 \leq kT$ ) bei einem n-Halbleiter fällt der Anteil zusätzlich erzeugter  $D^+$ -Zustände nicht ins Gewicht, da sie schon zum Großteil thermisch ionisiert sind. Bei tiefen Störstellen kann die Besetzung durch Licht aufgrund der niedrigen thermischen Ionisation vehement geändert werden. Entsprechend können auch Traps, die unterhalb des Fermi-niveaus liegen, ionisiert werden. Damit ist die Dicke der Zone nicht mehr durch den Schnittpunkt  $E_F$  mit  $E_T$  gegeben, sondern wird durch die Größe  $d_T^*$  bestimmt. Je nach der Kinetik des Austausches von Ladungsträgern mit den Bändern ist  $d_T^*$  mehr oder weniger weit ins Halbleiterinnere verschoben. In Abb. 2.5.2 ist dieser Fall dargestellt. Im Vergleich zum Dunkelfall wird  $d_T$  aufgrund der Ionisation durch Licht zwar größer, die Gesamtdicke  $d$  der Raumladungszone sinkt aber. Die obige Randbedingung aus Gl. 2.4.10 ( $-\varphi(d_T) = (E_F - E_T^0)/e$ ) ist damit nicht mehr gültig.

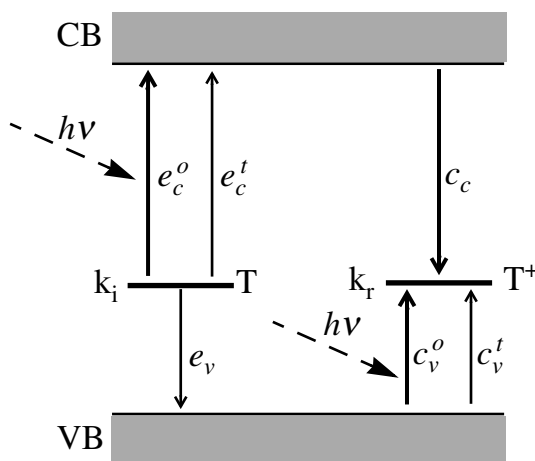


Abb. 2.5.1: Schematisierte Bänderdarstellung mit einem Donortrap. Die Ionisation des besetzten Zustands wird durch  $k_i$ , die Rekombination mit  $k_r$  beschrieben.

Zur Anwendung obiger Herleitung muß also die Nebenbedingung für  $d_T$  modifiziert werden. Ein einfaches kinetisches Modell mit einem tiefen Donorzustand in der Bandlücke ist in Abb. 2.5.1 abgebildet. Dabei ist T der gefüllte Donorzustand, während  $T^+$  den ionisierten Zustand repräsentiert. Die Ionisation wird durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_i$  beschrieben, wobei sie sowohl die Elektroneninjektion ins Leitungsband als auch das Einfangen eines Loches aus dem Valenzband berücksichtigt. Entsprechend ist die Konstante  $k_r$  für die Rekombination definiert. Die Geschwindigkeitskonstanten sollen dabei sowohl die thermischen als auch die lichtinduzierten Prozesse

beschreiben. Die Reaktionsgleichung für den Donorzustand läßt sich dann wie folgt formulieren:





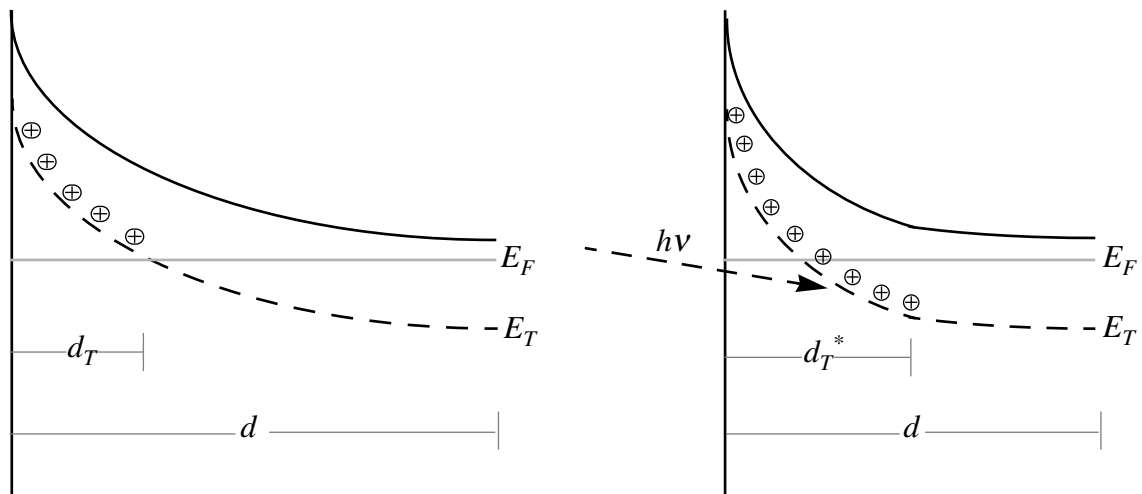


Abb. 2.5.2: Fall für tiefe Traps in der Bandlücke. Im Dunkeln sind nur die Haftstellen entladen, die sich über dem Fermi-niveau befinden. Unter Belichtung (rechts) werden auch Zustände ionisiert, die sich unterhalb des Fermi-niveaus befinden, somit steigt die Kapazität an. Die flachen Donorzustände sind nicht eingezeichnet.

Die kinetische Gleichung für diesen Prozeß lautet dann:

$$\frac{dn_{T^+}}{dt} = n_T \cdot k_i - n_{T^+} \cdot k_r = (N_T - n_{T^+}) \cdot k_i - n_{T^+} \cdot k_r \quad \text{Gl. 2.5.1}$$

mit:  $n_{T^+}$  : Konzentration der ionisierten Donorzustände  
 $n_T$  : Konzentration der besetzten Donorzustände  
 $N_T$  : Konzentration an Donorzuständen  
 $k_i$  : Geschwindigkeitskonstante der Ionisation  
 $k_r$  : Geschwindigkeitskonstante der Rekombination.

Berücksichtigt man die thermischen und lichtinduzierten Prozesse im Einzelnen, so erhalten wir für  $k_i$  bzw.  $k_r$ :

$$k_i = e_c^t + e_c^o + e_v \quad \text{Gl. 2.5.2}$$

$$k_r = c_c + c_v^t + c_v^o. \quad \text{Gl. 2.5.3}$$

Dabei geben  $c_{c,v}$  die Konstanten für den Einfang-  $e_{c,v}$  die für den Emissionsprozeß von Elektronen an. Die Subindizes  $v,t$  geben dabei den Austausch mit dem Valenz- bzw. Leitungsband an, die Indizes  $t$  und  $o$  stehen dabei für thermisch bzw. optisch induzierte Reaktionen.

Für einen n-Halbleiter lassen sich unter der Voraussetzung, daß es sich um tiefe Donorniveaus in der Mitte der Bandlücke handelt, die thermischen Emissionsprozesse  $e_c^t$  und  $e_v$  vernachlässigen. Außerdem soll der thermisch stimulierte Einfangprozeß von Elektronen aus dem Valenzband ( $c_v^t$ ) klein sein. Dann ergeben sich  $k_i$  und  $k_r$  wie folgt:

$$k_i = e_c^o = \sigma_c^o I_{Phot} \quad \text{Gl. 2.5.4}$$

$$k_r = c_c^t + c_v^o = \sigma_c^t v^t n + \sigma_v^o I_{Phot} \quad \text{Gl. 2.5.5}$$

mit:  $\sigma_{c,v}^o$  : Absorptionsquerschnitte

$I_{Phot}$  : Photonenstrom; Produkt aus Elementarladung und Photonenfluß ( $e \cdot F_{Photon}$ )

$\sigma^t$  : Einfangquerschnitt

$v^t$  : mittlere thermische Geschwindigkeit,  $v^t = (8kT/\pi m^*)^{1/2}$

$n$  : Elektronenkonzentration im Leitungsband ( $n = N_c \cdot \exp(E_F - E_C/kT)$ ).

Im stationären Fall ist  $dn_{T^*}/dt = 0$ , womit sich  $n_{T^*}$  wie folgt ergibt:

$$n_{T^*} = N_T \cdot \frac{e_c^o}{e_c^o + c_c + e_v^o}. \quad \text{Gl. 2.5.6}$$

An der Grenzzone mit  $x = d_{T^*}$  sind gerade genauso viele unbesetzte wie besetzte Zustände vorhanden. Damit verhält sich  $n_{T^*}/N_T$  wie 1:2. Mit Gl. 2.5.6 folgt dann:

$$c_c = e_c^o - e_v^o = (\sigma_c^o - \sigma_v^o) \cdot I_{Phot}. \quad \text{Gl. 2.5.7}$$

Die beiden Größen rechts vom Gleichheitszeichen sind von der Lichtintensität abhängig, während  $c_c$  von der Elektronenkonzentration abhängig ist. Aufgrund niedriger Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  für Wellenlängen  $\lambda > hc/E_g$  kann man innerhalb der Raumladungszone einen konstanten Photonenfluß annehmen. Damit sind die Emissionsraten unabhängig vom Ort. Die Elektronenkonzentration ist aber ortsabhängig.

$$n = N_c \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_c(x)}{kT}\right) = N_c \cdot \exp\left(\frac{e[-\varphi(x) + \xi]}{kT}\right). \quad \text{Gl. 2.5.8}$$

Mit Gl. 2.5.8 für  $x = d_{T^*}$  und Gl. 2.5.7 sowie der Definition für  $c_c$  (Gl. 2.5.5) folgt dann nach  $-\varphi(d_{T^*})$  aufgelöst:

$$-\varphi(d_{T^*}) = -\xi - \frac{kT}{e} \cdot \ln\left(\frac{[\sigma_c^o - \sigma_v^o]}{\sigma_c^t v^t N_c} \cdot I_{Phot}\right) = -\frac{kT}{e} \ln(const \cdot I^o) = U_{T^*}. \quad \text{Gl. 2.5.9}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß für eine gegebene Lichtintensität  $I^o$  das Potential  $-\varphi(d_{T^*})$  allein durch Konstanten bestimmt ist. Damit ist Gl. 2.4.12 unter Verwendung von  $U_{T^*}$  auch unter Belichtung gültig.  $U_{T^*}$  wird dabei als scheinbare Traptiefe bezeichnet. Aufgrund der anderen Randbedingung für  $d_{T^*}$  unter Belichtung ( $= d_{T^*}^*$ ) ist  $U_{T^*}$  immer kleiner als  $U_T$  (im Dunkeln). Weiterhin ist zu erkennen, daß sich eine logarithmische Abhän-

gigkeit von der Lichtintensität ergibt. Der Unterschied zwischen dem Dunkelfall und der Situation unter Belichtung spiegelt sich allein in einer Modifizierung des Parameters  $U_T^*$  wieder. Der Parameter  $f = N_T/N_D$ , der die tatsächlich vorhandene Haftstellenkonzentration bestimmt, ändert sich nicht.

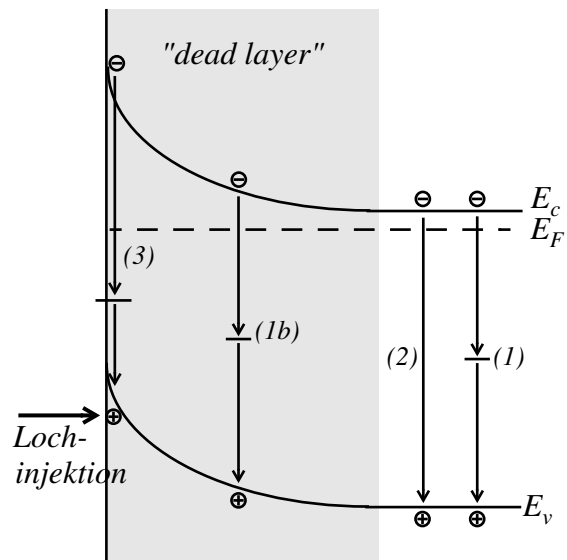
## 2.6 Elektrolumineszenz am Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Der Mechanismus der Elektrolumineszenz wird im allgemeinen nach dem "dead-layer"-Modell [87, 88] beschrieben, das nur strahlende Rekombination im Innern des Halbleiters berücksichtigt. Dabei wird eine Schicht, die in etwa der Raumladungszone entspricht, als "dead-layer" angesehen; d.h. innerhalb dieser Zone findet nur strahlungslose Rekombination statt. Ein derartiger Mechanismus ist in *Abbildung 2.6.1* gezeigt. Für die strahlende Rekombinationsrate, die von der Konzentration der Minoritäten und Majoritäten abhängig ist, kann die Potentialabhängigkeit der Elektronenkonzentration im Innern vernachlässigt werden.

$$j_{El} = K \cdot n_x \cdot p_x = K' \cdot p_s \cdot \exp\left(-\frac{eU_{sc}}{kT}\right) \quad \text{Gl. 2.6.1}$$

mit:  $j_{El}$  : Rekombinationsstromdichte (strahlende Rekombination)  
 $n_x$  : Elektronenkonzentration an der Stelle  $x$ ,  $n_x = n^0 = N_C \cdot \exp[(E_F - E_c)/kT]$   
 $p_x$  : Löcherkonzentration an der Stelle  $x$ ,  $p_x = p_s \cdot \exp[-(e U_{sc})/kT]$ ,  
 wobei  $p_s$  die Löcherkonzentration an der Oberfläche angibt  
 $K, K'$ : Konstanten, die die Einfangquerschnitte etc. berücksichtigen

*Abb. 2.6.1: Modell der Rekombinationsarten bei Injektion von Löchern ins Valenzband am Beispiel eines n-Halbleiters. (1) symbolisiert die Rekombination via Traps, (2) direkte Band-Band-Rekombination und (3) bezeichnet Rekombination über Oberflächen- bzw. Zwischenschichtzustände. Die grauschraffierte Fläche stellt den "dead-layer" dar, in dem keine direkte Band-Band-Rekombination stattfindet.*



Mit *Gl. 2.6.1* ist die Intensität der strahlenden Rekombination nur von der Minoritätsträgerkonzentration abhängig. Dabei ist die Konzentration der Löcher im Innern des Halbleiters von der Bandverbiegung und  $p_s$ , der Löcherkonzentration an der Oberfläche, abhängig. Bei letzterer Größe spielt neben der Kinetik der Injektion *Gl. 2.2.6* auch noch die konkurrierende Oberflächenrekombination eine Rolle.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Präparation der Elektroden

Sofern keine Scheiben der Halbleitermaterialien zur Verfügung standen, wurden aus dem Kristall mittels einer Diamantsäge 1-2 mm dicke Scheiben geschnitten. Dies war jedoch nur im Falle des CdSe-Einkristalls der Firma Cleveland nötig. Aus den verschiedenen Halbleiterwafern wurden mit einer Ultraschallsäge der Firma KLN (Ultraschall GmbH, Heppenheim) 4 mm große runde Scheiben geschnitten. Dabei diente eine Aufschlammung von Wasser und Siliziumcarbidpulver mit einer Partikelgröße von 80 nm als Schneidmittel. Die Scheiben wurden mit Wasser und Aceton gereinigt, bevor sie mittels 2000er SiC-Papier fein geschliffen wurden. Anschließend wurden die Elektroden wiederum wie vor gereinigt.

Verschiedene Arten der Kontaktierung mit Indium wurden getestet. So wurden einzelne Indiumstücke auf die Elektrode aufgerieben und die so präparierten Scheiben unter N<sub>2</sub>- bzw. H<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Temperaturen bis maximal 300°C getempert. Das Tempern Se-haltiger Elektroden unter Wasserstoffatmosphäre ist dabei heikel, weil Wasserstoff CdSe unter Bildung von Selenwasserstoff reduzieren kann. Die besten Ergebnisse konnten durch einfaches Auflöten von Indium bei Temperaturen um 250°C erhalten werden, wobei die Widerstandsmessungen entscheidendes Kriterium sind.

Zwischen mehreren Lötunkten wurden die Widerstände der einzelnen Elektroden durch eine einfache Widerstandsmessung ermittelt. Zusätzlich wurden an diesen Kontakten Strom-Spannungskennlinien gemessen. Diese zeigen rein ohmsches Verhalten.

Aus den so durchgeführten Widerstandsmessungen lassen sich die spezifischen Widerstände der verschiedenen Halbleitermaterialien nur grob abschätzen, da die aufgelöteten Kontakte hinsichtlich ihrer Größe und ihres Abstands nur schwer zu kontrollieren sind. Da speziell für die polykristallinen Halbleitermaterialien der spezifische Widerstand aber eine interessante Größe ist, wurden ganze Scheiben vorder- und rückseitig mit Indium kontaktiert und vermessen. An solchen Kontakten durchgeführte Impedanzmessungen zeigen keinerlei Variation des Imaginärteils mit dem Potential, so daß eine sperrende Barriere am Rückkontakt ausgeschlossen werden kann.

Auf die kontaktierte Halbleiterscheibe wurde flächig mit einem Tropfen Silberleitklebstoff (Silber Epoxid, EPOXY Produkte GmbH & Co KG, Fürth) ein Kabel angeklebt. Die so präparierten Halbleiterscheiben wurden dann mittels Vakuum-Klebstoff (Torr Seal, Varian Association, Lexington, USA) in PVC-Halter (siehe *Abb. 3.1.1*) eingeklebt. Die so fixierten Elektroden können auf einen V2A-Stahl-Elektrodenhalter aufgeschoben werden, der wiederum in die Welle des Rotationsmeßstandes (Model: ASR 2, Analytical Rotator, Pine-Instruments-Company, USA) eingesetzt wird [17].

Ring-Scheiben-Elektroden werden mittels spezieller V2A-Elektrodenhalter hergestellt, in die ein Platinring von 5mm Innen- und ca. 8 mm Außendurchmesser gepreßt wird. Die Halbleiterelektroden werden mittig in den Platinring eingeklebt. Teilweise wird zusätzlich noch eine Teflonhülse als Führung verwendet.

Um eine plane und glatte Elektrodenoberfläche zu erhalten, wurden verschiedene Schleif- und Polierschritte durchgeführt. Dabei wurde je nach Aussehen der Elektrode mit SiC-Papier der Körnung 1000 gestartet und nach und nach zu feinerem Papier bis zur Gradation 4000 (Logitech, Schottland) gewechselt. Anschließend wurde auf einem weichen Tuch mit 0.25  $\mu\text{m}$  und 0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver poliert (Poliermaschine: Buehler Ecomet III Polisher; Poliertücher: Winter & Sohn GmbH & Co, Hamburg). Die Polierfolge wurde dahingehend optimiert, daß möglichst kurze Polierzeiten auf dem weichen Tuch benötigt werden, weil ansonsten eine konkave Auskehlung der Elektrode gegenüber dem PVC-Halter erfolgt; denn der Abtrag an Halbleitermaterial ist größer als der des PVC-Halters. Eine Auskehlung ist zu vermeiden, weil sie die Strömungsverhältnisse an der Elektrodenoberfläche bei Messungen unter Rotation beeinflussen kann.

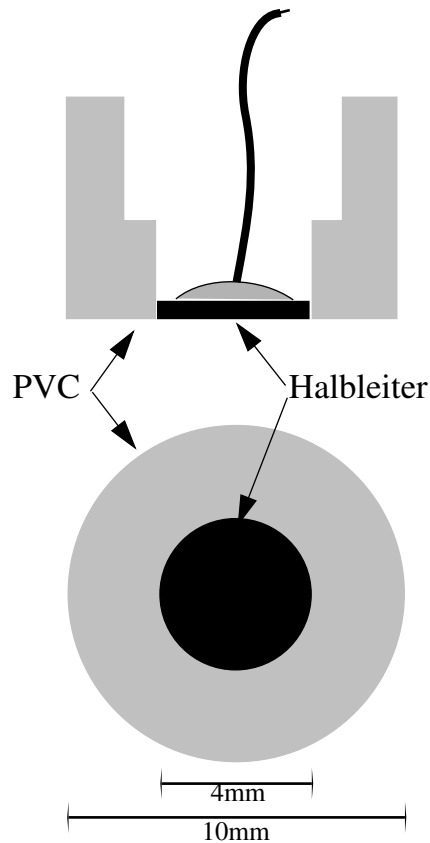


Abb. 3.1.1: Elektrodenhalter im Profil und in Blickrichtung von unten. Die elektrische Kontaktierung erfolgte mittels eines Tropfens Silber-Epoxid-Klebstoffes auf den Indium-Kontakt.

### 3.2 Ätzverfahren

Unmittelbar vor den Messungen werden die Elektroden geätzt, um Oxidschichten und andere Verunreinigungen zu entfernen. Da die Präparation deutlichen Einfluß auf das photoelektrochemische Verhalten der Elektroden hat, wie unten noch diskutiert wird, sind verschiedene Prozeduren ausprobiert worden:

- (1) Die Elektroden werden in einer Lösung von frisch angesetztem verdünntem Königswasser ca. 15 sec geätzt. Anschließend wird die Elektrode mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgespült. Um im Falle Se-haltiger Halbleitermaterialien gebildetes Selen zu entfernen, werden die Elektroden – je nach anschließend verwendetem Elektrolyt – ca. 30 sec. in alkalische Sulfid- (2 M) oder Cyanidlösung (1 M) getaucht. Bei CdSe-Ein-

kristallen wird ein Mischungsverhältnis des Königswassers von 1:4:50 ( $\text{HNO}_{3,\text{konz}}:\text{HCl}_{\text{konz}}:\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet [37]. Bei den polykristallinen Elektroden wird die Konzentration teilweise bis zu halbkonzentriertem Königswasser erhöht.

(2) Analog dem Ätzverfahren für GaAs-Elektroden wird eine alkalische Lösung aus  $\text{NH}_3(25\%):\text{H}_2\text{O}_2(30\%):\text{H}_2\text{O}$  (3:1:15) verwendet [58]. Danach wird die Elektrode mit 6 M HCl abgespült und wie oben in  $\text{H}_2\text{O}$  und Sulfid-, bzw. Cyanidlösung getaucht. Weil die Ätzrate deutlich niedriger als unter (1) ist, wird dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

(3) Eine Lösung von 0.5 Vol.%  $\text{Br}_2$  in MeOH wird als Ätzlösung verwendet. Diese Prozedur lehnt sich an das Verfahren für InP-Elektroden an [59]. Die Elektroden werden dabei zweimal ca. 30. sec geätzt. Anschließend werden sie mit MeOH abgespült, in 6 M HCl getaucht und mit  $\text{H}_2\text{O}$  abgespült. Dann folgt der oben angeführte Reinigungsschritt mit Sulfid- bzw. Cyanidlösung.

Teilweise folgte diesen Ätzprozeduren ein zusätzlicher Photoätzschritt. Dieser Photoätzprozeß wird in 1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung bei einer Polarisation von  $+1\text{V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  durchgeführt. Dabei wird die Elektrode mit Weißlicht reduzierter Intensität (meist 1/10 der max. Intensität) belichtet. Um möglichst reproduzierbare Ergebnisse hinsichtlich der Ätzrate zu erhalten, wurden diese Messungen bei konstanter Ladungsmenge, die meist bei 400 Monolagenäquivalenten lag, durchgeführt. Ein Monolagenäquivalent entspricht der Ladungsmenge einer Monolage, wobei jedes Atom genau eine Ladung trägt ( $z=1$ ).

### 3.3 Chemikalien und Herstellung der Elektrolyte

Alle verwendeten Chemikalien entsprachen der Reinheit "pro analysii" oder besser. Als Lösungsmittel wurde ausschließlich Reinstwasser aus einer Milli-Q-Reinstwasseranlage (Fa. Millipore) mit einem spezifischen Widerstand  $>17\text{ M}\Omega\text{cm}$  verwendet. Der Sulfidelektrolyt wurde durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas (99.99%) in eine 4 M CsOH-Lösung hergestellt. Der Schwefelwasserstoff löst sich unter Bildung von Sulfid nach:



Um zu verhindern, daß die stöchiometrische Menge an Sulfid überschritten wird, ist eine Kontrolle der gelösten Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  notwendig. Technisch wird dies realisiert, indem die Massenzunahme während des Einleitens mittels einer Waage gemessen wird. Die so hergestellte Lösung wird in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre (M. Braun, D-85748 Garching) gelagert, um eine Oxidation durch Luftsauerstoff zu verhindern.

Die für zwei bis drei Meßserien nötige Polysulfidlösung wird durch Lösen von pulverisiertem Schwefel in Sulfidlösung hergestellt. Der verwendete Elektrolyt ist 2 M an Sulfid und 3 M an Schwefel [38, 41]. Sofern nicht anders vermerkt ist, wird im Falle des

Hexacyanoferrat-Redoxsystems eine 0.5 M KOH-Lösung verwendet, die 0.0125 M an  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und 0.25 M an  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ist. Bei einigen Messungen wurde zusätzlich noch NaCN in einer Konzentration von 0.1 M zugegeben [50].

Die Lösungen werden direkt vor den Messungen durch Einwiegen der Salze in die Meßzelle und nachfolgendes Auflösen in 0.5 M KOH hergestellt. Diese Prozedur erwies sich als notwendig, weil die gelösten Hexacyanoferratspezies über längere Zeiten nicht stabil sind. So konnte in den alkalischen Lösungen von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  eine Farbveränderung durch Bildung der dreiwertigen Spezies beobachtet werden. Vermutlich wird dieser Oxidationsprozeß durch Luftsauerstoff verursacht. Zusätzlich ist auch eine Trübung der Lösung feststellbar. Wahrscheinlich ist der Komplex in stark alkalischer Lösung nicht dauerhaft stabil und es bilden sich zwei- bzw. dreiwertige Eisenhydroxide. In Anwesenheit von NaCN findet zusätzlich noch eine homogene Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  statt:



Neben der Oxidation von NaCN durch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ist auch noch eine Oxidation durch Luftsauerstoff möglich. Diese Reaktionen sind jedoch recht langsam und stören die Messungen im allgemeinen nicht.

### 3.4 Photoelektrochemische Meßaufbauten

Sofern es nicht ausdrücklich vermerkt ist, werden alle elektrochemischen Messungen in einem Drei-Elektrodenaufbau unter potentiostatischer Kontrolle durchgeführt. Alle Potentiale werden gegen eine gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) gemessen, deren Potential täglich gegenüber einer Kalomelbezugselektrode (SCE) kontrolliert wird. Als Meßzelle dient eine kleine, max. 15 ml fassende Glaszelle mit Teflondeckel, die mit Stickstoff gespült werden kann. Als Gegenelektrode wird ein ca.  $1 \text{ cm}^2$  großes Platinblech verwendet. Die Referenzelektrode wird über eine Salzbrücke in die Zelle eingekoppelt.

Messungen unter Belichtung werden mittels einer Xenon-Hochdruck-Lampe (Müller, LTI 150 W) durchgeführt. Über einen  $45^\circ$ -Spiegel wird das Licht von unten in die Zelle eingekoppelt. Eine vorgeschaltete Linsenkombination verkleinert den Lichtfleck und sorgt für eine lange Strahltaile, um etwaige Höhendifferenzen der Elektrode und damit verbundene Unterschiede in der Bestrahlungsstärke möglichst klein zu halten. Um Einflüsse der Absorption durch den Elektrolyten zu eliminieren, werden die Messungen mit einem Kantenfilter (meist OG550, Schott-Glasfarbfilter) durchgeführt, der Licht kurzwelliger als 550 nm herausfiltert. Messungen mit reduzierter Lichtintensität werden durch zusätzlich eingeschobene Graufilter (OD 3-0.3) erhalten, die die Intensität um bis zu 3 Größenordnung verringern können.



Die Messung von Quantenausbeuten erfolgt mittels monochromatischer oder schmalbandiger Bestrahlung. Als Bestrahlungsquelle wird entweder die oben angeführte Xenonlampe in Kombination mit einem Interferenzfilter entsprechender Wellenlänge oder ein He-Ne-Laser (Spectra Physics) verwendet. Die absolute Lichtintensität wird dabei mit einer kalibrierten Photodiode (EG & G: BG 245) im Elektrolyten ermittelt. Mittels einer aufgeklebten Blende wird für Flächengleichheit gesorgt. Die Kalibrierung der Photodiode erfolgt in einem im ISFH erstellten "Aktionsspektrometer" [18], wobei mit konstanter Photonenzahl belichtet wird. Als Referenz dient ein Optometer mit geeichter Photodiode (Spectra Physics). Über die ermittelten Quantenausbeuten für die Photodiode kann dann die tatsächliche Intensität im Elektrolyten ermittelt werden. Unterschiede in den Reflexionsverlusten, die sich durch die unterschiedlichen Phasengrenzen Luft/Glas bzw. Wasser/Glas ergeben, werden vernachlässigt. Um etwaige Intensitätsschwankungen der Lampe innerhalb der Messung zu ermitteln, wird mit einem aus einem 295 nm Kantenfilter bestehenden Strahlteiler Licht ausgekoppelt, auf eine zweite Photodiode (Hamamatsu: S1336-BQ8) fokussiert und der Photodiodenstrom aufgezeichnet. Somit können Schwankungen der Lichtintensität der Lampe anhand des Referenzstromes erfaßt und die aktuelle Intensität im Elektrolyten berechnet werden.

Annähernd alle elektrochemischen Messungen werden rechnergesteuert aufgenommen. Dabei dient ein Apple-Macintosh-II als Steuerrechner, der die Peripherie-Geräte via GPIB-Bus (IEEE 481) ansteuert und Daten ausliest. Nur für Messungen mit Vorschubgeschwindigkeiten größer als 200 mV/s wird ein Schreiber (Linseis, D-95100 Selb) verwendet, weil die Datentransferrate sonst zu klein ist.

Die potentiostischen Messungen werden mit einem "Schlumberger 1286, Electrochemical Interface" durchgeführt. Für die Impedanzuntersuchungen wird zusätzlich ein Schlumberger 1255-Frequenzanalysator (Schlumberger, München) eingesetzt, der ein kleines Wechselstromsignal einspeist und die Strom- und Spannungsantworten auswertet. Um bei den Impedanzmessungen Fehler in der Potentialbestimmung zu vermeiden, wird die Referenzelektrode über eine Kapazität von 140 nF mit einem Platindraht zum Elektrolyten kurzgeschlossen [19]. Der Platindraht ist direkt in die Meßzelle möglichst nahe an die Arbeitselektrode herangeführt, um reale und imaginäre Widerstandseffekte auf der Strecke Arbeits-/Referenzelektrode zu vermeiden.

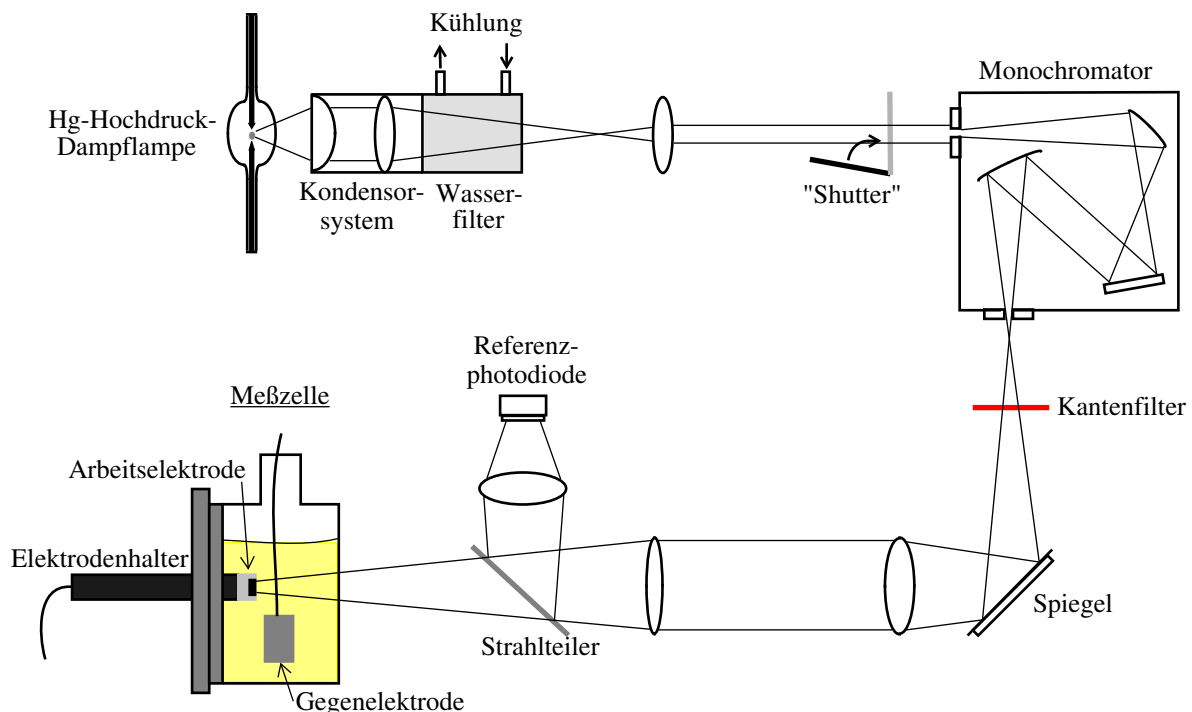
Für die Strom/Spannungs-, Mott-Schottky- und Impedanzmessungen werden entsprechend modifizierte Versionen von im ISFH erstellten "LabView"-Programmen (National-Instruments, München) verwendet [17, 20, 21, 58].

Für Ring/Scheiben-Messungen stand ein Bipotentiostat vom Typ Tacussel-BiPad (Radiometer, Kopenhagen) zur Verfügung. Die Rampenspannungen werden mit einem im ISFH gebauten Scan-Generator angelegt. Die Datenerfassung erfolgt entweder über einen HP-Multifunktionsplotter 7090A (Hewlett-Packard) oder über eine AD-Wandler-

karte NB-Mio16L/9 (National-Instruments, München), die jeweils über eine maximal verfügbare Digitalauflösung von 12bit verfügen.

Photostromspektren werden mit einem von J. Deppe bzw. A. Bertram erstellten Aufbau aufgenommen [20]. Als Lichtquelle wird eine 450 W Xenon-Hochdrucklampe (Müller Elektronik Optik, D-85452 Moosinning) verwendet, die über eine Quarzoptik direkt auf den Monochromator (Thermo Jarrel-Ash) abgebildet werden kann (siehe *Abb. 3.4.1*). Hierfür wird ein geritztes Gitter mit 1200 Linien/mm (Blaze-Wellenlänge: 550nm) verwendet. Die maximale Halbwertsbreite liegt bei einer Spaltbreite von 2 mm bei ca. 15 nm. Das austretende Licht wird über zwei Linsen direkt auf die Probe abgebildet, wobei ein Lichtfleck von ca. 0.04 cm<sup>2</sup> (2·2 mm<sup>2</sup>) erhalten wird. Ein Strahlteiler dient, wie schon oben angeführt, zur Belichtung der Referenzdiode, um Intensitätsschwankungen zu erfassen. Um den Einfluß von Dunkelströmen zu eliminieren werden die Messungen unter gechopppter Belichtung durchgeführt. Der Photostrom ergibt sich dann als Differenz der Ströme im Dunkeln und unter Belichtung:

$$j_{Ph} = \frac{I_d - I_{ill}}{A_F} \quad \text{Gl. 3.4.1}$$



*Abb. 3.4.1:* Schemazeichnung des Aufbaus zur Messung von Photostromspektren und zur Bestimmung absoluter Quantenausbeuten. Der Wasserfilter dient zur Eliminierung langwelliger Strahlung. Der Kantenfilter hinter dem Monochromator eliminiert Wellenlängen 2. Ordnung.

mit:  $j_{ph}$  : Photostrom  
 $I_{ill}$  : Strom unter Belichtung  
 $I_d$  : Dunkelstrom  
 $A_F$  : bestrahlte Elektrodenfläche.

Zur Messung der absoluten Quantenausbeute wird vorweg eine Kalibrierung durchgeföhrt. Dazu wird mittels der kalibrierten Photodiode direkt im Elektrolyten der Photostrom gegen die Referenzdiode gemessen. Über die bekannte Quantenausbeute der Photodiode 1 kann dann der tatsächliche Photonenstrom im Elektrolyten bestimmt werden. Somit ist direkt aus dem Spektrum der Referenzdiode die Bestimmung des absoluten Photonenstromes möglich. Die Berechnung der Quantenausbeute  $\phi$  errechnet sich aus der eingestrahelten Lichtintensität (Photonenfluß) und der Photostromdichte wie folgt:

$$\phi = \frac{j_{Ph}}{j_{PD} \cdot \phi_{PD}} = \frac{j_{Ph}}{F \cdot e} = \frac{j_{Ph}}{B \cdot \lambda e / (hc)} \quad \text{Gl. 3.4.2}$$

mit:  $\phi$  : Quantenausbeute  
 $j_{Ph}$  : Photostromdichte der Elektrode [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]  
 $j_{PD}$  : Photostromdichte der Photodiode [ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ]  
 $\phi_{PD}$  : Quantenausbeute der Photodiode  
 $F_{Ph}$  : Photonenfluß [ $\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ]  
 $B$  : integrale Bestrahlungsstärke [ $\text{mW cm}^{-2}$ ].

Vorraussetzung ist allerdings, daß die bestrahlte Fläche gleich bzw. kleiner als die Elektrodenfläche bleibt. Wie oben schon erwähnt ist, werden allerdings Reflexionsverluste nicht berücksichtigt.

Für die Messung der Elektrolumineszenz wird der oben beschriebene elektrochemische Aufbau verwendet. Direkt unter die Meßzelle wird eine  $0.25 \text{ cm}^2$  große Photodiode montiert, die an ein Keithley-Elektrometer 617 (Keithley-Instruments, Germering) angeschlossen ist. Die verwendeten "LabView"-Programme werden dahingehend erweitert, daß eine simultane Aufnahme von Elektrodenstrom, Impedanz und Lumineszenzstrom gegen das Potential möglich ist. Die Signalaufösung für die Lumineszenzströme ist je nach Rauschen unter 5 pA.

Um Lumineszenzspektren aufzunehmen, wird dieser Aufbau noch um einen Monochromator erweitert, der direkt unter die Zelle montiert wird.

### 3.5 Weitere Geräte

Für Mikroskopaufnahmen steht ein Gerät von Olympus mit angeflanschter Kamera zur Verfügung. Für höhere Vergrößerungen wird ein Raster-Elektronen.-Mikroskop "SEM 525 M" (Philips, Eindhoven) benutzt.

Absorptionsmessungen werden mit einem Spektrometer der Firma Bruins (Bruins, D-82178, Puchheim) durchgeföhrt.

## 4 Untersuchungen an Einkristallelektroden

Um für die Bestimmung der photoelektrochemischen Eigenschaften ternärer Cd-Chalkogenide die Rahmenbedingungen zu ermitteln, werden im ersten Teil dieser Arbeit Einkristallelektroden untersucht. Dabei stehen in diesem Kapitel mechanistische Untersuchungen im Vordergrund. Die gewonnenen Erkenntnisse dienen bei den Untersuchungen der polykristallinen Elektroden in *Kapitel 6* als Vergleich und helfen, die Ergebnisse zu interpretieren.

Betrachtet man die verschiedenen photoelektrochemischen Solarzellensysteme, die in der Literatur als stabil bezeichnet werden, so arbeitet die Mehrzahl der Zellen mit Redoxsystemen, die zu Komplexbildung neigen. So wird über stabile Zellen in der Literatur berichtet, die mit dem Jod/Jodid-Redoxsystem ( $I^-/I_3^-$ ) [5, 6], Polysulfid ( $S_x^{2-}/S_{x-1}^{2-}$ ) [65, 2] oder Polyselenid [3] arbeiten. Alle diese Redoxpaare neigen zu starker Kettenbildung und bilden häufig schlecht lösliche Schwermetallverbindungen ( $PbI_2$ ,  $CdS$ ,  $CdSe$ , etc.).

Die Einflüsse auf die Stabilität und den Wirkungsgrad photoelektrochemischer Systeme sind vielfältig. Neben den herstellungsbedingten Effekten des Halbleiters wie Reinheit (Versetzungen, Verunreinigungen) und Dotierung sind die energetischen Faktoren wie die Bandlücke und die Lage der Bänder im Elektrolyten wesentlich. Gerade letztere Größe, die im allgemeinen durch das Flachbandpotential beschrieben wird, läßt sich nur sehr eingeschränkt mit Hilfe der Austrittsarbeit  $\phi_f$  vorhersagen, weil das Lösungsmittel, das Leitsalz und das Redoxsystem mit der Halbleitergrenzfläche wechselwirken können. Entsprechend kann man den Halbleiter nie entkoppelt von den Bedingungen auf der Elektrolytseite sehen. Seitens des Elektrolyts ist neben der Thermodynamik, die sich im Redoxpotential widerspiegelt, auch die Kinetik des Ladungstransfers (Durchtritt) bzw. die Geschwindigkeit vor- oder nachgelagerter Reaktionen zu berücksichtigen. Deswegen sind Vorraussagen zur Stabilität und Wirkungsweise eines Zellsystems im allgemeinen nur unzureichend und erfordern erheblichen Forschungsaufwand. Daher wurde mit Zellsystemen gestartet, die in der Literatur ausführlich untersucht sind.

### 4.1 Präparation der Einkristall-Elektroden

Die Präparation der Elektroden hat einen deutliche Einfluß auf die Elektrochemie, weswegen ihr in der Literatur ein verstärktes Interesse gewidmet wird. Über verschiedene Ätzverfahren für  $CdSe$ -Elektroden wird in [22] berichtet, wobei speziell mit Königswasser gutes photoelektrochemisches Verhalten erzielt wird [36, 37]. Eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrades wird für einen nachfolgenden Photoätzprozeß berichtet, der in meist saurem Elektrolyten durchgeführt wird [26, 27]. Im folgenden sollen die Einflüsse dieser Präparation auf das Strom/Spannungs-Verhalten im Dunkeln und unter Belichtung sowie die Veränderungen der Kapazitätskurven untersucht werden.

In Abb. 4.1.1 sind die Dunkelkennlinien einer  $10^{15}\text{cm}^{-3}$ -dotierten CdSe-Elektrode (Cleveland) nach verschiedenen Präparationsschritten dargestellt. Die Messungen sind unter Rotation (100 U/min) und mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s durchgeführt worden. Der Übersicht halber ist nur der Durchlauf in negativer Richtung aufgetragen. Die ungeätzte Elektrode zeigt positiv von 0 V ansteigende Durchbruchströme, die bis zu Potentialen von 3 V keine Plateaus zeigen. Nach 30 sec langem Ätzen mit verdünntem Königswasser ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}; 1:4:50$ ) nimmt die Höhe des Durchbruchstromes erheblich ab. Der Vorwärtsstrom setzt negativer ein und die Kurve ist in diesem Bereich deutlich steiler als nach dem Polieren. Unter Belichtung (siehe Abb. 4.1.2) sind die Effekte noch deutlicher zu erkennen. Positiv von 0.5 V steigen die Ströme unter Belichtung steil an und erreichen bei +1 V ein Mehrfaches des hier erwarteten Photostromes. Entsprechend müßte die Quantenausbeute deutlich größer als 1 sein. Eine erhöhte experimentelle Quantenausbeute durch "current-doubling" – eine Folgereaktion des Redoxsystems auf einen Oxidationsprozeß, der Elektronen ins Leitungsband injiziert – ist für dieses Redoxsystem nicht bekannt. Auffällig ist auch, daß sich Hell- und Dunkelkennlinie der polierten Elektrode nicht additiv verhalten. Insofern kann der Photoeffekt nicht im Sinne eines Photostromes interpretiert werden. Die Ursa-

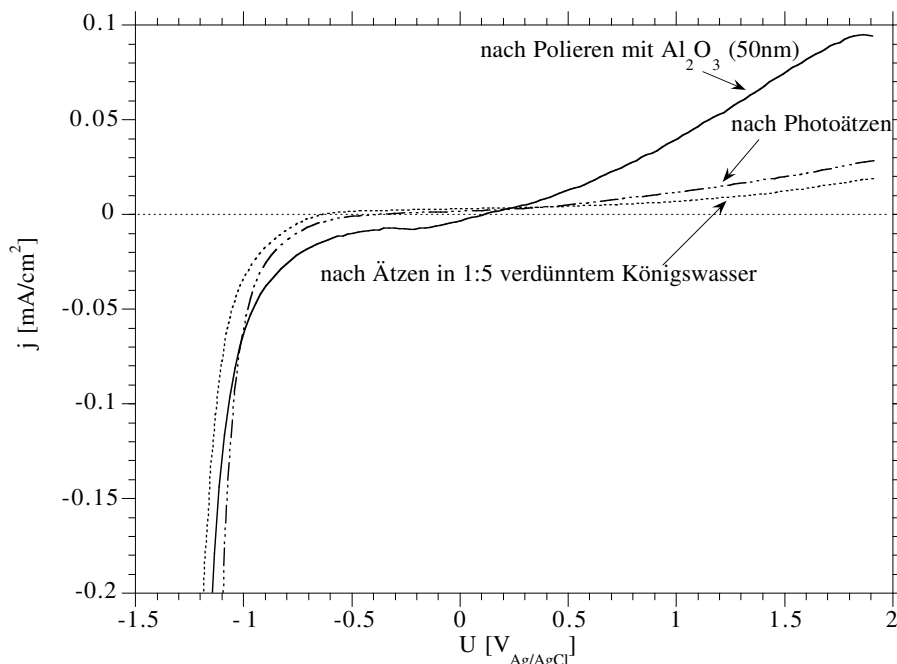


Abb. 4.1.1: Dunkelkennlinien einer CdSe-Einkristallelektrode (Cleveland) nach verschiedenen Präparationsschritten. Eingezeichnet ist nur der Durchlauf in negativer Vorschubrichtung. Die polierte Elektrode zeigt starke Durchbruchströme bei positiven Potentialen und sehr früh einsetzende Reduktionsströme. Nach dem Ätzen sinken die anodischen Ströme deutlich, während die Vorwärtsströme erst bei negativeren Potentialen einsetzen. Nach dem Photoätzen (200 Monolagen, +1 V,  $\text{HClO}_4$ ) ist der Vorwärtsstrom deutlich steiler, die Durchbruchströme steigen allerdings leicht an. (50mV/s, 100 U/min)

chen für ein derartiges Verhalten werden in der Literatur selten diskutiert, auch wenn ähnliche Ergebnisse oft bei polykristallinen Elektroden beobachtet werden [60]. Nach dem Ätzen mit Königswasser und anschließendem Reinigen der Oberfläche mit Sulfid- oder Cyanid-Lösung ist ein derartiges Verhalten nicht mehr beobachtbar. Unter Belichtung erhalten wir eine Strom/Spannungskennlinie mit deutlich erhöhter Leerlaufspannung und annähernd sättigendem Photostrom (Abb. 4.1.2). Außerdem zeigt die Kurve ein deutlich rechteckförmigeres Verhalten, der Füllfaktor und der Wirkungsgrad sind also immens angewachsen.

Die Behandlung der CdSe-Elektroden mit Königswasser ( $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ; 1:4:50) ergibt hohe Ätzzraten, so daß die Elektroden meist nur 15 sec geätzt wurden. Die nach dem Polieren glänzenden Elektrodenflächen verlieren ihre glatte Struktur, und man erhält nach längerem Einwirken des Königswassers eine rotbraune rauhe Schicht, die aus elementarem Selen besteht. Der Ätzzvorgang ist also inhomogen, weil die Bildung bzw. Auflösung der Selenschicht die weitere Ätzzgeschwindigkeit bestimmt.

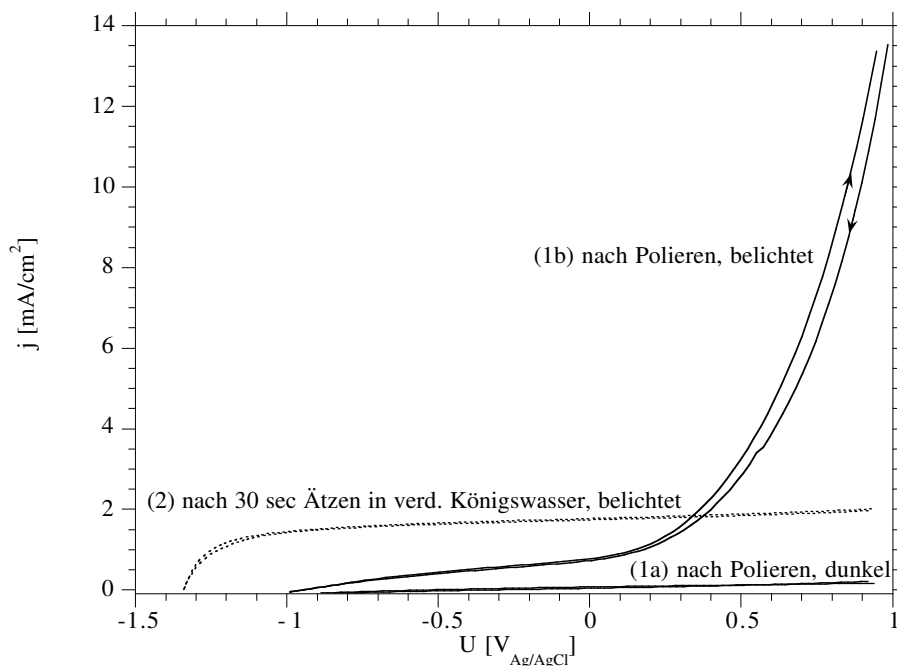
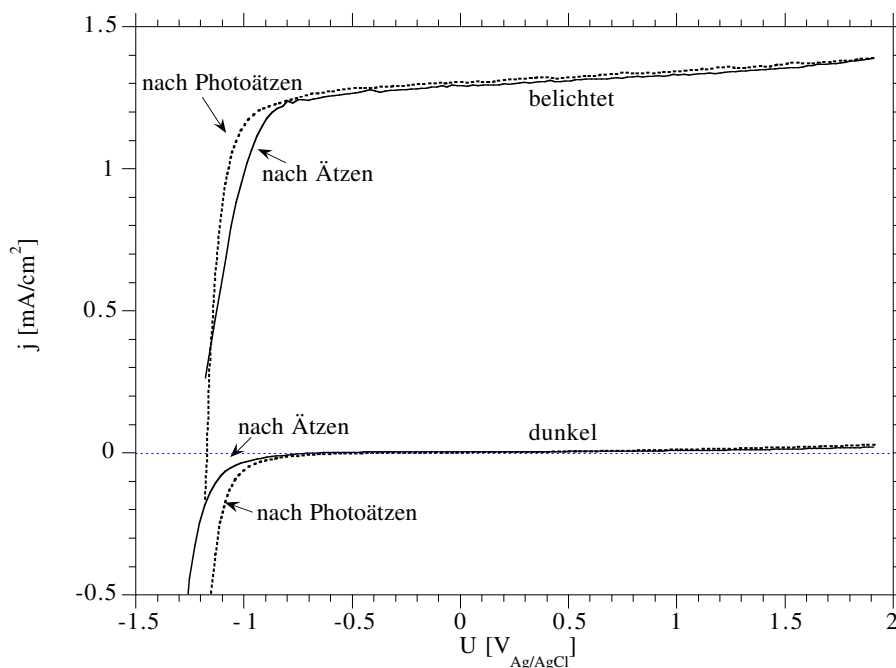


Abb. 4.1.2: Strom/Spannungskennlinien einer CdSe-Einkristallelektrode (1/10 der max. Licht-Int.) nach verschiedener Präparation (siehe oben). Die durchgezogenen Kennlinien (1a,b, dunkel und belichtet) zeigen die ungeätzte Elektrode (poliert mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50 nm), während die gestrichelte (2, belichtet) nach dem Ätzen aufgenommen worden ist. Die ungeätzte Elektrode zeigt positiv von 0.5 V deutlich größere Ströme unter Belichtung als nach dem Photonenfluß theoretisch möglich ist ( $\Phi_{\text{ph}} \cdot e \approx 2.5 \text{ mA/cm}^2$ ). Eine Interpretation im Sinne eines primären Photostromes ist also nicht möglich. Nach dem Ätzen steigt die Leerlaufspannung deutlich an, und der Photostrom im Potentialbereich bis 0.2 V ist erhöht (CdSe-Einkristall (Cleveland) in Polysulfid, 50 mV/s, 100 U/min).

Andere Ätzlösungen wie  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (3:1:15) oder  $\text{Br}_2/\text{MeOH}$  (1%) ergeben deutlich niedrigere Ätzzraten, führen aber prinzipiell zu den gleichen elektrochemischen Ergebnissen. Allerdings ist deutlich längeres ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. mehrmaliges Ätzen ( $\text{Br}_2/\text{MeOH}$ ) notwendig, führt aber gerade bei den Einkristallen zu einem homogeneren Aussehen.

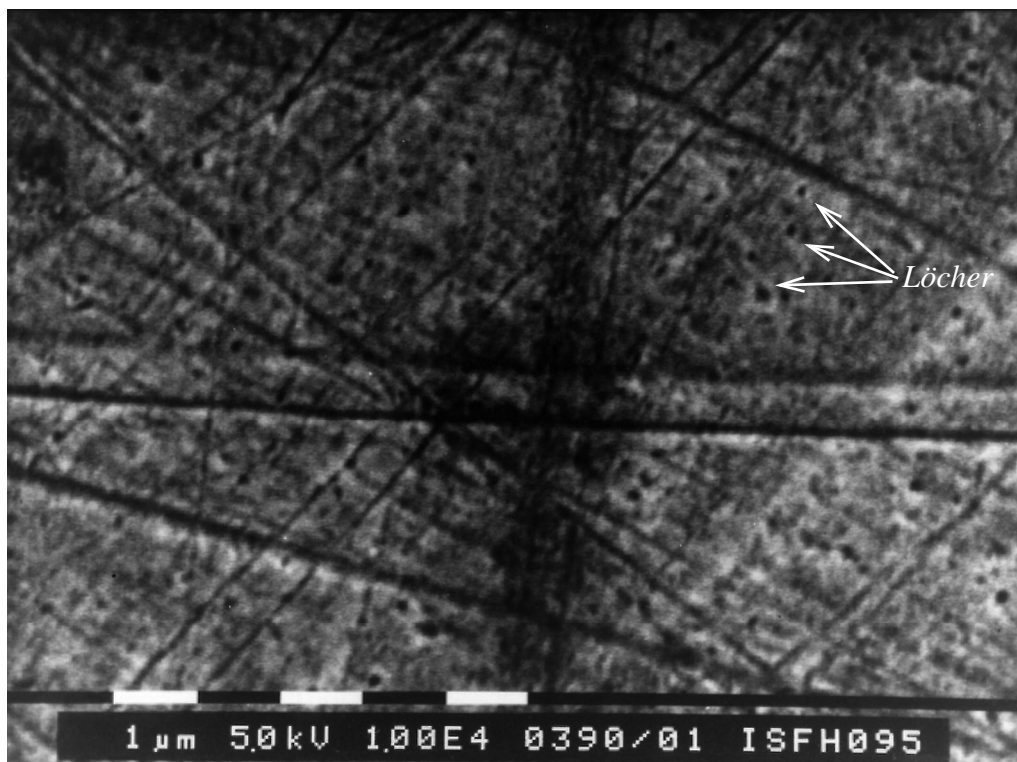
Weiterhin werden die Elektroden einem Photoätzprozeß unterzogen. Der Photoätzschritt wird in 1 M Perchlorsäure unter potentiostatischer Kontrolle durchgeführt, wobei nach einer geflossenen Ladungsmenge von 200 Monolagenäquivalenten (bei angenommenem  $n=1$ ) abgebrochen wird. Die Ergebnisse dieser Photoätzprozedur ergeben für die CdSe-Einkristalle kein einheitliches Bild (im Gegensatz zu den polykristallinen Elektroden). So sind teilweise deutliche Verbesserungen des photoelektrochemischen Verhaltens zu beobachten, in anderen Fällen nimmt der Photostrom (gleiche Präparation) aber ab. Signifikant ist jedoch die Zunahme des Füllfaktors und eine positive Verschiebung der Dunkelkennlinie (siehe auch *Abb. 4.1.1*). Eine repräsentative Strom/Spannungskurve einer CdSe-Einkristallelektrode in Polysulfid nach Ätzen und Photoätzen ist in *Abb. 4.1.3* dargestellt. Es ist keine wesentliche Änderung des Photostromes zu beobachten. Allein der Füllfaktor der Kennlinie steigt an. Im Dunkeln erhöht



*Abb. 4.1.3: Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln und unter Belichtung (OD 1) einer CdSe-Einkristallelektrode nach Ätzen (entspricht *Abb. 4.1.2-2*) und Photoätzen (gestrichelt). Nach dem Photoätzen steigt der Vorwärtsstrom an. Der Sperrstrom (dunkel) nimmt geringfügig zu. Die Kurve unter Belichtung zeigt einen rechteckförmigeren Verlauf, was gleichbedeutend mit einem erhöhten Füllfaktor ist. (50 mV/s, 100 U/min, ca. 200 Monolagenäquivalente photogeätzt, 2 M  $\text{Cs}_2\text{S}$ , 3 M S, pH 14).*

sich der Vorwärtsstrom deutlich, und eine geringfügige Zunahme des Sperrstromes ist zu beobachten (siehe auch *Abb. 4.1.1*). Die Oberflächen der photogeätzten Elektroden zeigen mit bloßem Auge eine stumpfe Oberfläche. Im Raster-Elektronenmikroskop ist bei ca. 10000-facher Vergrößerung eine Mikrostruktur sichtbar, die feine Löcher mit ca. 100 nm Durchmesser besitzt. In *Abbildung 4.1.4* ist das SEM-Photo einer photogeätzten Elektrode zu sehen. Neben der Lochstruktur sind auch noch Kratzer zu erkennen, die vom Polierprozeß herrühren. Diese Kratzer stören die Photoelektrochemie der Elektrode nicht. Wird die Elektrode allerdings mit Königswasser geätzt, so sind aufgrund des höheren Abtrags keine Kratzer mehr zu erkennen. Die raue Ätzstruktur der mit Königswasser geätzten Elektrode macht aber die Identifizierung einer Struktur durch den Photoätzprozeß unmöglich, so daß für die SEM-Photos auf eine vorher mit  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -geätzte Elektrode zurückgegriffen worden ist.

Die dynamischen Impedanzmessungen einer geätzten (1) und einer photogeätzten hochdotierten CdSe-Elektrode sind in *Abbildung 4.1.5* dargestellt. Hierbei wird mit einem einfachen RC-Serien-Ersatzschaltbild ausgewertet (vgl. *Abb. 2.3.1*). Während der  $(\omega Z'')^2$ -Verlauf (entspricht prinzipiell  $1/C_{sc}^2$ , siehe *Gl. 2.3.1*) der mit Königswasser



*Abb. 4.1.4:* Raster-Elektronen-Mikroskop-Bild einer CdSe-Einkristall-Elektrode nach dem Photoätzen (200 Monolagen) in 10 000-facher Vergrößerung. Es ist eine feine Lochstruktur zu erkennen, wobei die Löcher ca. 100 nm groß sind. Exemplarisch sind einige Löcher gekennzeichnet. Bei den schwarzen Linien handelt es sich um Kratzer, die vom Polieren herrühren.



geätzten Elektrode eine Gerade zeigt, ist nach Photoätzen (200 Monolagen) eine Kurve zu erkennen (2), wobei die Steigung mit negativerem Potential abnimmt ("konkav"). Erst bei starker Bandverbiegung ( $U > 0.9$  V) nähert sich die Steigung der photogeätzten Elektrode (2) der Gerade von (1).

Nach kurzem Ätzen mit Königswasser steigt die Steigung der Kurve (2) wieder an, und man erhält nach mehrmaliger Wiederholung des einfachen Ätzprozesses wieder das Geradenverhalten von (1). Derartiges Verhalten ist nur bei den  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>-dotierten Elektroden zu erhalten. Bei den niedrigdotierten CdSe-Halbleitern ( $10^{15}$  cm<sup>-3</sup>) ist ein kurvenförmiger Verlauf nach Photoätzen nicht zu beobachten.

Ein solches Profil in der  $(\omega Z')^2$ -Auftragung beeinflusst die Ermittlung der Flachbandpotentiale. Eine Extrapolation aus dem Bereich starker Bandverbiegung ergibt viel zu positive Werte. In den hier durchgeführten Untersuchungen ist zur kapazitiven Bestimmung von Flachbandpotential und Dotierung deswegen häufig auf einen Photoätzschritt verzichtet worden.

Die Präparation von CdTe-Einkristallen gestaltet sich deutlich einfacher. So werden schon nach zweimaligem 15 sec kurzem Ätzvorgang mit 0.5 Vol.% Brom/Methanol-Lösung [59, 22] gute Strom/Spannungskennlinien mit hohen Füllfaktoren unter Belichtung erhalten. Der Ätzvorgang mit verd. Königswasser dagegen führt zu sehr inhomogenem Aussehen und bewirkt eher eine Verschlechterung der photoelektrischen Eigen-

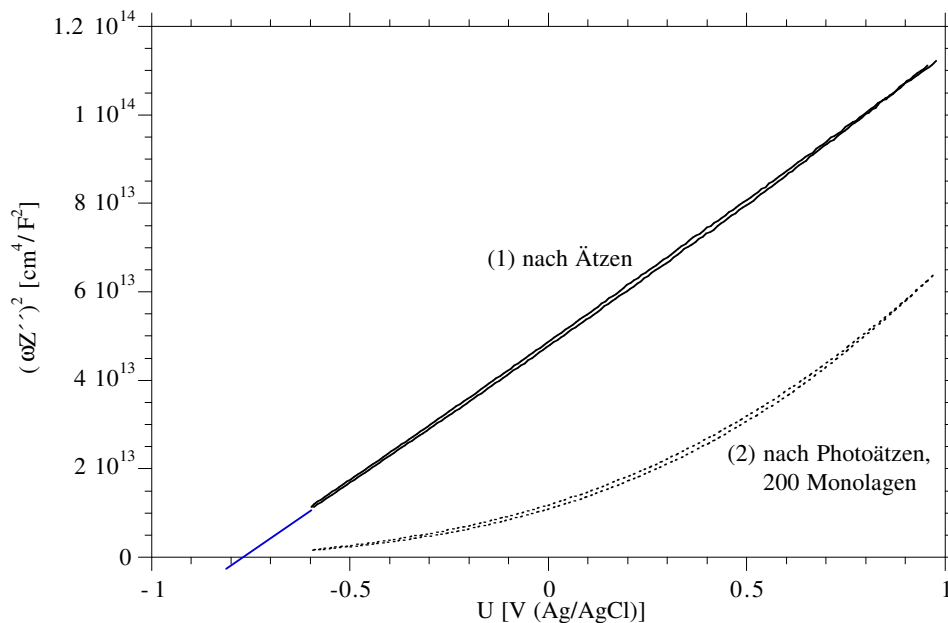


Abb. 4.1.5: Dynamische Impedanzmessungen einer hochdotierten CdSe-Elektrode nach Ätzen (1) und Photoätzen (2). Zeigt der Halbleiter nach dem Ätzen mit Königswasser noch eine Gerade, so ist nach Photoätzen (200 Monolagen) ein konkaver Verlauf zu beobachten. (1 M KOH, 50 mV/s, 400 U/min).

schaften, so daß die CdTe-Elektroden desweiteren allein mit Brom/Methanol geätzt wurden.

## 4.2 CdSe in Polysulfid-Elektrolyt

Photoelektrochemische Solarzellen mit dem CdSe/Polysulfidredoxsystem zeichnen sich durch einen recht guten Wirkungsgrad und bemerkenswerte Langzeitstabilität aus. So wird über Wirkungsgrade von bis zu 8% [36, 37] und Langzeitstabilitäten bis zu 8 Monaten berichtet [39]. Die Einflüsse des Redoxsystems auf den Wirkungsgrad und die Langzeitstabilität wurden anhand der Variation der Konzentration von Schwefel und Sulfid [39, 40, 41], des pH-Wertes [42] und des Kations [43, 44, 45] untersucht. Dies führte zu dem hier verwendeten optimierten Cäsium-Polysulfid-Redoxsystem, das 2 M an  $\text{Cs}_2\text{S}$ , 3 M an S und annähernd 1 M an  $\text{OH}^-$  ist.

Im folgenden sollen die Ergebnisse der CdSe-Elektroden in Polysulfid behandelt werden. Da die Bandlage der Elektroden im Elektrolyten von wesentlichem Interesse für den Ladungstransfer ist, werden die Kapazitätsmessungen parallel dazu diskutiert.

Die Strom/Spannungskennlinien einer photogeätzten CdSe-Einkristallelektrode (Cleveland) im Dunkeln und unter Belichtung sind in *Abb. 4.2.1* dargestellt worden. Der Photostrom ist im gesamten Potentialbereich annähernd konstant und fällt erst negativ von -1.2 V steil ab. Für photoelektrochemische Solarzellen ist der recht steile Photostromanstieg bemerkenswert, der keinerlei Stufe oder S-Form zeigt. Berücksichtigt man das Redoxpotential von ca.  $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , so erhält man unter Vernachlässigung des Potentialabfalls an der Gegenelektrode eine Leerlaufspannung  $U_{oc}$  von ca. 0.66 V. Bei einem Kurzschlußstrom  $j_{sc}$  von  $11.7 \text{ mA/cm}^2$  wird ein Füllfaktor von 76% erreicht. Unter Berücksichtigung des Lampenspektrums läßt sich ein Wirkungsgrad von ca. 5% abschätzen. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß alle Messungen mit einem 550 nm-Kantenfilter durchgeführt wurden, um Einflüsse der Elektrolytaborption aufgrund von unterschiedlichen Eintauchtiefen der Elektrode zu vermeiden. Weil sich die spektralen Verläufe des Kantenfilters und des Elektrolyten aber nicht vollständig decken, ist eine Verringerung des Photostromes von bis zu 40% (je nach Eintauchtiefe) zu erwarten. Somit ist der Wirkungsgrad künstlich reduziert.

Quantenausbeuten sind monochromatisch gemessen worden und man erhält Werte bis zu 90%. Unter der Annahme einer maximalen Ausgangsspannung am MPP (Maximum Power Point) von 0.6 V erhält man für ein AM 1.5-Spektrum einen theoretischen Wirkungsgrad von ca. 13%, der durch die Absorption des Elektrolyten (bis 550 nm Transmission=0) auf ca. 6.5% abgeschwächt wird. Die Absorption des Elektrolyten spielt also bei den Wirkungsgraden einer photoelektrochemischen Zelle eine entscheidende Rolle. Die Stromdichten steigen bis über  $30 \text{ mA/cm}^2$  linear mit der Lichtintensität an. Weder ein signifikanter Einfluß der Rotations- noch der Durchlaufgeschwindigkeit ist feststellbar. Eine zeitaufgelöste Messung bei einem Potential von  $-1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ist in

Abb. 4.2.2 dargestellt. Über einen Zeitraum von mehr als 12 Stunden ist nur eine geringe Abnahme des Photostromes von ca. 10% zu beobachten. Die Unregelmäßigkeiten in der Photostromkurve rühren von Schwankungen der Lampenintensität her. Die steile Charakteristik der Kennlinie bleibt erhalten, wie anhand der in Abb. 4.2.1 gezeigten Strom/Spannungskennlinie zu sehen ist, die nach der Langzeitmessung aufgenommen wurde. Die Langzeitstabilität einer gut präparierten Elektrode ist weniger vom Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt selbst als vielmehr von der Stabilität des Redoxsystems abhängig. So ist nach ca. 2 Tagen der Benutzung des Elektrolyten eine deutliche Entfärbung von orangerot nach blaß-gelb zu beobachten. Gleichzeitig zeigen sich auf der Oberfläche schwimmende Schwefelkrusten. Schon deutlich vor dem Ausfallen von Schwefel ist eine Abnahme des stabilen Photostromes festzustellen. Die Strom/Spannungskennlinien unter Belichtung mit hoher Lichtintensität zeigen dann nur noch instabile Kennlinien, während bei niedrigerer Lichtintensität eine Rotationsabhängigkeit des Photostroms festgestellt wird. Der Strom wird in diesem Fall nicht durch die Lichtintensität, sondern durch den Stoffan- bzw. -abtransport der Schwefelspezies begrenzt. Nach dem Austausch des Elektrolyten ist jedoch wieder die ursprüngliche Kennlinie zu beobachten.

Zur Untersuchung der Bandlage im Elektrolyten sind Kapazitätsmessungen durchgeführt worden. Kapazitätsmessungen sind eine sensible Methode, um Aussagen über das so-

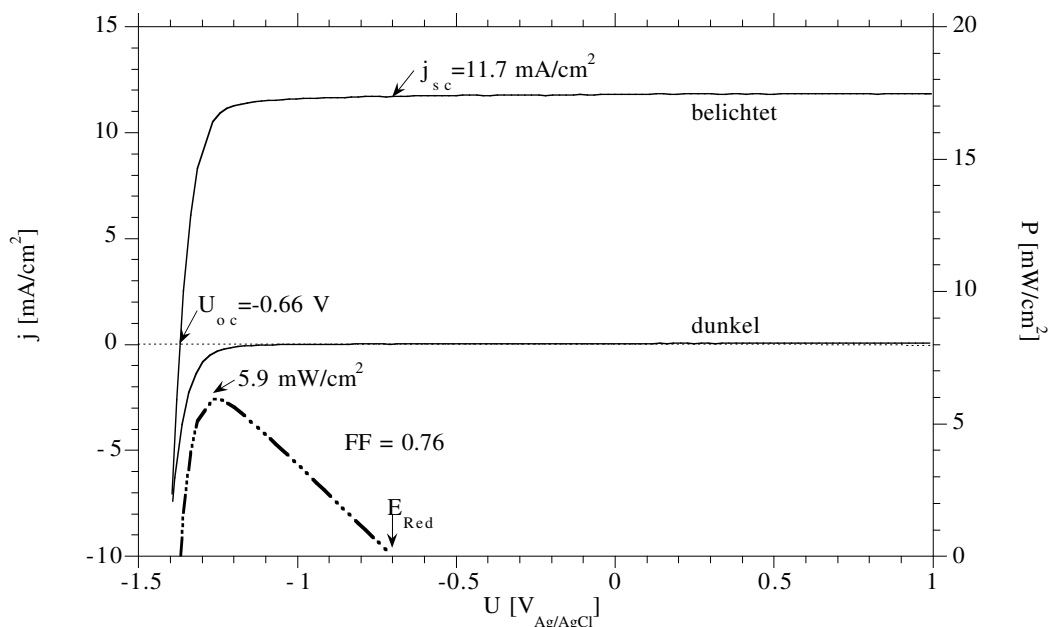


Abb. 4.2.1: Strom/Spannungskennlinie einer photogeätzten CdSe-Elektrode (Cleveland,  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ) im Dunkeln und unter Belichtung. Die Messungen sind in Polysulfid-Elektrolyt durchgeführt worden, dessen Redoxpotential bei ca.  $-0.7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  liegt. Unter Belichtung (maximale Lichtintensität) werden Photoströme von  $11.7 \text{ mA/cm}^2$  erreicht. Zusätzlich ist noch die elektrische Leistung in Bezug auf das Redoxpotential eingezeichnet (rechte Skala). (100 U/min, 50 mV/s).

nannte Flachbandpotential ( $U_{fb}$ ) zu erhalten. Neben der exakten Bestimmung der Raumladungskapazität mittels aufwendiger Impedanzspektroskopie, wobei unter stationärer Polarisation ein gesamtes Frequenzspektrum durchgeföhren wird, finden dynamische Impedanzmessungen bei konstanter Frequenz und variiertem Potential Verwendung. Dabei wird bei hinlänglich hohen Frequenzen gemessen, um eine Beeinflussung durch Parallelwiderstände weitestgehend auszuschließen. Im Gültigkeitsbereich des einfachen Ersatzschaltbildes (Abb. 2.3.1) ist die Auftragung von  $(\omega Z'')^2$  identisch mit der Darstellung von  $1/C^2$  (Mott-Schottky-Auftragung, siehe Gl. 2.3.1) und liefert bei Extrapolation auf  $1/C^2 = 0$  das Flachbandpotential. Da aber die dynamischen Impedanzmessungen bis zu Potentialen im Vorwärtsstrombereich durchgeföhrt werden, bei denen die Identität von  $(\omega Z'')^2$  und  $1/C^2$  nicht zwangsläufig gegeben ist, wird die Ordinate in der Mott-Schottky-Auftragung immer mit  $(\omega Z'')^2$  bezeichnet.

Eine derartige Messung einer CdSe-Elektrode ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiert) ist in Abb. 4.2.3 aufgeföhrt. Im Dunkelfall erhält man gute Geraden, wobei sich negativer und positiver Durchlauf annähernd decken. Die Extrapolation des Kapazitätsverlaufes auf die X-Achse ergibt ein Flachbandpotential von -1.42 V im negativen bzw. -1.43 V im positiven Durchlauf. Aus der Steigung der Geraden von ca.  $8.0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^4/\text{F}^2\text{V}$  ergibt sich eine Dotierung von  $1.8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Unter Belichtung tritt schon bei sehr geringen Intensitäten eine Krümmung des  $(\omega Z'')^2$ -Verlaufes auf. Die Steigungen nehmen dabei zu positiven Potentialen ab, so daß wir einen leicht "konvexen" Mott-Schottky-Verlauf bekommen.

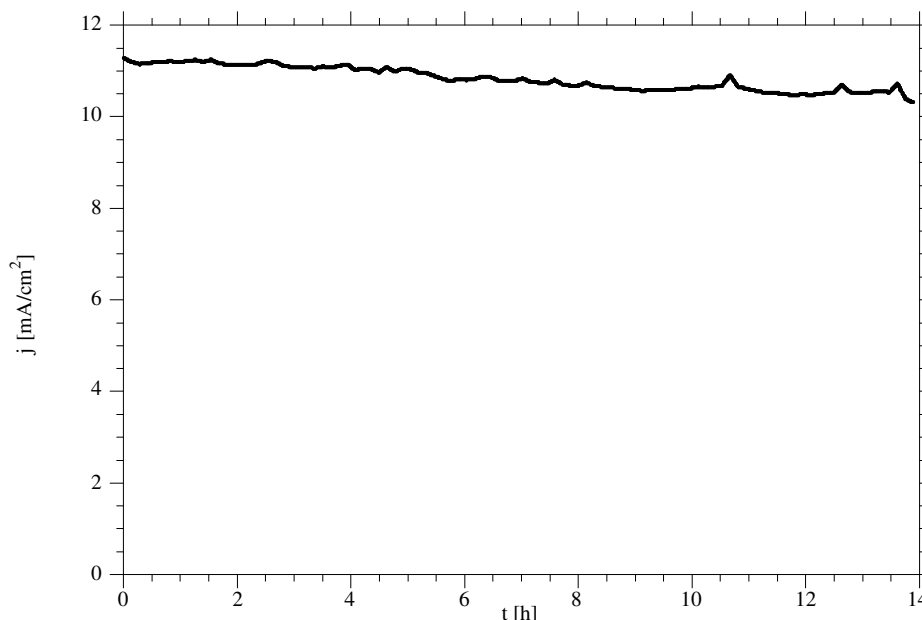


Abb. 4.2.2: Langzeitmessung einer CdSe-Einkristall-Elektrode in Polysulfid nach Photoätzen. Die Elektrode wurde auf -1V polarisiert und mit der vollen Lichtintensität bestrahlt. Es ist über 14 h nur ein leichter Rückgang des Photostromes zu beobachten. ( $-1 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , 100 U/min).

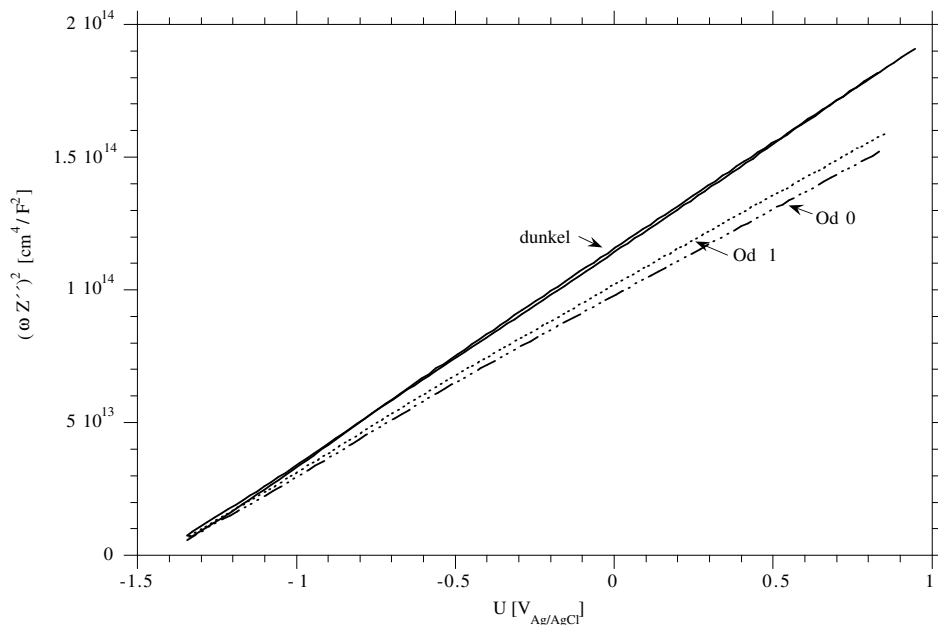


Abb. 4.2.3: Mott-Schottky-Auftragung einer CdSe-Elektrode ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotiert) in Polysulfid-Elektrolyt. Die Extrapolation der Dunkelkennlinie (durchgezogen, positiver und negativer Durchlauf) ergibt ein Flachbandpotential von  $-1.42 \text{ V}$ . Unter Belichtung krümmen sich die Verläufe und eine Bestimmung des Flachbandpotential wird erschwert (gestrichelt, nur kathod. Durchlauf). ( $50 \text{ mV/s}$ ,  $400 \text{ U/min}$ ).

In Richtung negativer Potentiale nähern sich die Kapazitätskurven asymptotisch der Dunkelkennlinie an. Noch stärker ist die Steigungsänderungen der  $(\omega Z'')^2$ -Geraden unter Belichtung bei den niedrigdotierten Elektroden (Cleveland). Hier beträgt die Steigung bei  $+1 \text{ V}$  nur noch annähernd  $50\%$  des Dunkelwertes (siehe auch Abb. 4.6.1). Eine Extrapolation aus dem positiven Potentialbereich (starke Bandverbiegung) ergibt Flachbandpotentiale, die negativ von denen im Dunkeln liegen. Für die Extrapolation aus dem Potentialbereich zwischen  $-0.6$  und  $-1 \text{ V}$  erhält man allerdings ein mit dem Dunkeln identisches Flachbandpotential. Die für unterschiedliche Extrapolationsbereiche ermittelten Werte sind in Tabelle 4.2.1: aufgeführt. Es ist zu erkennen, daß die aus den 2 Bereichen extrapolierten Flachbandpotentiale nur für die Dunkelkennlinie übereinstimmen. Für den Fall der Extrapolation im Bereich negativerer Potentiale erhalten wir ein im Rahmen der Meßgenauigkeit konstantes  $U_{fb}$  von  $-1.44 \text{ V}$ . Unter Berücksichtigung der Steigung der  $(\omega Z'')^2$ -Gerade im Dunkeln von  $8.1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^4/\text{F}^2\text{V}$  errechnet sich eine Dotierung von ca.  $1.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ( $\epsilon_s=10$ ). Mit einer Zustandsdichte für CdSe von  $N_c=1.18 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ergibt sich ein Abstand zwischen dem Fermi-niveau und der Leitungsbandkante  $\xi$  von ca.  $49 \text{ mV}$ . Die Lage des Leitungsbandes an der Oberfläche  $E_c^s$  relativ zur Ag/AgCl-Elektrode beträgt dann ca.  $-1.49 \text{ V}$ .

Rel. Lichtint.	$U_{fb}(1/-0.6)$ [V]	Steigung [ $\text{cm}^4/\text{F}^2$ ]	$U_{fb}(-0.6/-1)$ [V]	Steigung [ $\text{cm}^4/\text{F}^2$ ]
dunkel	-1.45	$8.0 \cdot 10^{13}$	-1.45	$8.1 \cdot 10^{13}$
OD 1 (10%)	-1.51	$6.8 \cdot 10^{13}$	-1.44	$7.6 \cdot 10^{13}$
OD 0.6 (25%)	-1.52	$6.8 \cdot 10^{13}$	-1.44	$7.4 \cdot 10^{13}$
OD 0.3 (50%)	-1.52	$6.7 \cdot 10^{13}$	-1.44	$7.3 \cdot 10^{13}$
OD 0 (100%)	-1.52	$6.6 \cdot 10^{13}$	-1.44	$7.2 \cdot 10^{13}$

Tabelle 4.2.1: Flachbandpotential der hochdotierten CdSe-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung. Für den belichteten Fall sind die für unterschiedliche Potentialbereiche extrapolierten Werte aufgeführt. Nur die Extrapolation für die negative Durchlaufrichtung ist tabellarisiert. Einige der Kapazitätsmessungen sind in Abb. 4.2.3 gezeigt.

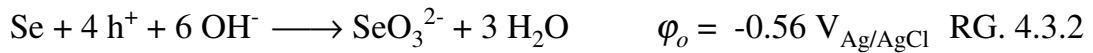
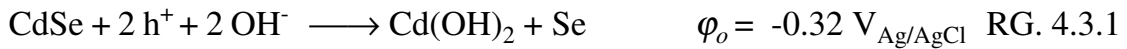
Die Steigung ändert sich bei der aus dem positiven Potentialbereich extrapolierten Gerade bei kleinen Lichtintensitäten deutlich, für die großen aber nur noch geringfügig, so daß ein Sättigungsverhalten vermutet werden kann. Auch im Potentialbereich zwischen -0.6 und -1 V ist noch eine geringe Änderung der Steigung zu beobachten.

Steigungsänderungen der  $(\omega Z'')^2$ -Geraden unter Belichtung deuten auf eine Veränderung der Raumladungskapazität hin und können durch Zustände in der Bandlücke verursacht werden. Wie in Kapitel 2.5 hergeleitet wird, erhält man "konvexe"  $(\omega Z'')^2$ -Verläufe (siehe auch Kap. 4.6). Eine einfache Bestimmung des Flachbandpotentials ist deswegen nur durch Extrapolation bei relativ schwacher Bandverbiegung möglich. Weiterhin wurden an n-Halbleitern unter Belichtung bisher nur positive Flachbandverschiebungen beobachtet [75, 17, 94]. Bei der scheinbaren negativen Flachbandpotentialverschiebung handelt es sich offensichtlich um einen Artefakt, der aus dem Steigungsprofil herrührt. Deswegen werden die Flachbandpotentiale von belichteten CdSe-Einkristall-Elektroden durch Extrapolation aus dem Potentialbereich kleiner Bandverbiegung ermittelt.

### 4.3 Die Korrosion von CdSe in alkalischem Elektrolyten

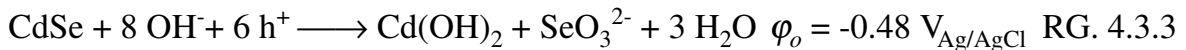
Die Gruppe der Cd-Chalkogenid-Halbleiter zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Korrosionsreaktionen aus. Dabei ist neben anodischen Korrosionsreaktionen, wie sie unter Belichtung ablaufen können, auch die reduktive Zersetzung möglich. Im Fall des Cadmiumselenids führt die anodische Korrosion zur Bildung von Cd(II), Se(0) und Se(IV), wobei letztere Spezies als Selenit vorliegt. Das Produktverhältnis zwischen Selen(0) und Selenit wird divergent diskutiert [29, 35]. Die Beteili-

gung von elementarem Selen ist aber unumstritten, so daß die Oxidation von CdSe im allgemeinen mit Se(0) als Zwischenprodukt formuliert wird. In alkalischer Lösung läßt sich die Korrosion damit wie folgt formulieren:



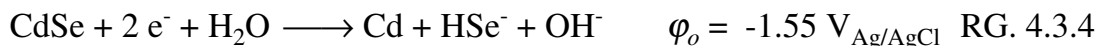
Die hier und im folgenden angegebenen Redoxpotentiale errechnen sich aus den Standardbildungsenthalpien der beteiligten Reaktanden und wurden der Standardliteratur entnommen [46, 47].

Allerdings muß die Reaktion nicht zwangsläufig über Se(0) verlaufen, denn auch die direkte Oxidation des Se(-II) zu  $\text{SeO}_3^{2-}$  ist möglich und liegt mit seinem Redoxpotential deutlich negativer (-0.75V). Für CdSe ergibt sich dann folgende Korrosionsgleichung:



Auch wenn die Bildung schlecht löslicher Produkte wie  $\text{Cd(OH)}_2$  und Se(0) zu einer Blockierung des Ladungstransfers führen sollte, so sind doch stabile Photoströme durch relativ dicke Selenschichten beobachtet worden [72, 73]. Die Beteiligung löslicher Cadmiumhydroxid-Spezies wie  $[\text{Cd(OH)}_3]^-$  und  $[\text{Cd(OH)}_4]^{2-}$  ist im pH-Bereich unter 14 eher niedrig, so daß im folgenden der Einfachheit halber mit den thermodynamischen Werten für unlösliches  $\text{Cd(OH)}_{2(s)}$  gerechnet wird ( $\varphi_o = -1.03 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ). Die Redoxpotentiale der löslichen Paare  $\text{Cd}/[\text{Cd(OH)}_3]^-$  bzw.  $[\text{Cd(OH)}_4]^{2-}$  liegen mit ca. -0.87 V [47] 150 mV positiver als die der unlöslichen Spezies.

Die kathodische Korrosion dagegen führt in alkalischer Lösung zur Bildung von Selenid bzw.  $\text{HSe}^-$  (bis pH 14  $\text{HSe}^-$  dominierend [98]) und Cadmium nach RG. 4.3.4.



Da die Elektroden unabhängig vom Redoxsystem im gesamten Potentialbereich ein deutliches Hystereseverhalten zeigen, wurde das Korrosionsverhalten der CdSe-Elektroden in 1M KOH genauer untersucht. Eine entsprechende Messung an einer CdSe-Einkristallelektrode ist in Abb. 4.3.1 dargestellt. Die Elektrode ist frisch präpariert worden und alle Zyklen wurden bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 50 mV/sec ohne Rotation aufgenommen. Mit negativer werdendem Umkehrpotential vergrößert sich die Hysterese und es bildet sich ein Oxidationspeak bei ca. -0.9 V aus. Wie weiter unten noch angeführt wird, läßt sich dieser Peak eindeutig der Oxidation von Cadmium zuordnen:



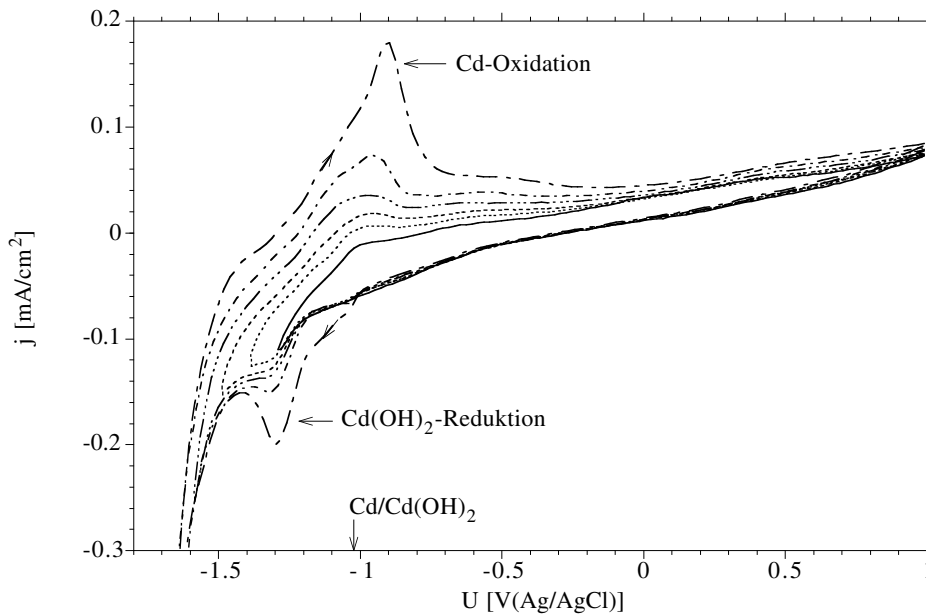


Abb. 4.3.1: Strom/Spannungskennlinien bei verschiedenen kathodischen Umkehrpotentialen (-1.3 bis -1.7 V<sub>Ag/AgCl</sub>) einer CdSe-Einkristallelektrode in 1M KOH (dunkel). Die Untersuchungen sind ohne Rotation durchgeführt worden. Ab einem Umkehrpotential von ca. -1.3 V bildet sich im anodischen Durchlauf ein Peak aus (-0.9 V) und wächst mit sinkendem Umkehrpotential an. (50 mV/s, 0 U/min)

Die Korrelation mit der sich ausbildenden Stufe ab ca. -1.2 V (bzw. Peak bei -1.3 V) im negativen Durchlauf ist offensichtlich. Vermutlich handelt es sich also um die Rückreaktion von adsorbiertem Cd(OH)<sub>2</sub> zu Cd(0). Die verstärkte Bildung des elementaren Cadmiums geschieht aber erst bei Potentialen negativ von -1.5 V durch reduktive Korrosion, wie anhand der Kennlinien in *Abbildung 4.3.1* deutlich wird (vgl. *RG. 4.3.4*). Im positiven Durchlauf wird die gebildete Cadmium-Schicht wieder oxidiert, wie der signifikante Anstieg des Cd-Oxidationspeaks bei Umkehrpotentialen negativ von -1.5 V verdeutlicht. Die Übereinstimmung der einzelnen Reaktionen mit den Standardredoxpotentialen ist recht gut. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß sich schon deutlich vor dem auftretenden Oxidationspeak des Cadmiums bei -0.9 V der Strom erhöht. Weiterhin ist noch bis ca. 0 V ein Anstieg des Oxidationsstromes zu beobachten. Es liegt also eine Verschmierung des Signals aufgrund anderer Prozesse wie der Oxidation einer Selen-Spezies vor.

Nach obiger Gleichung für die anodische Korrosion ist bei Unlöslichkeit des Cd(OH)<sub>2</sub> eine Verstärkung der Peaks bei Belichtung zu erwarten. In *Abb. 4.3.2* sind die Strom/Spannungskennlinien vor (1), während (2) und nach (3) Belichtung dargestellt. Unter Belichtung werden die Peaks bei -0.9 V (Cd-Oxidation) und -1.25 V (Cd(OH)<sub>2</sub>-Reduktion) verstärkt. Der Zyklus nach Belichtung (3) zeigt annähernd identisches Verhalten bei gleicher Peakhöhe; die Entfernung der Korrosionsprodukte ist also nur lang-



sam. Der Photostrom in Kurve (2) setzt erst bei einem Potential von ca.  $-0.2$  V ein. Bei der Erhöhung des Stromes negativ von  $-0.2$  V handelt es sich um keinen Photoeffekt sondern um die Oxidation von Korrosionsprodukten, wie ein Vergleich der Kurven während (2) und nach Belichtung (3) verdeutlicht.

Die im Oxidationspeak (zwischen  $-1.0$  und  $-0.7$  V) geflossene Ladungsmenge von  $1 \cdot 10^{-3}$  C entspricht mehreren Monolagen, so daß von einer dickeren Cadmiumschicht ausgegangen werden muß. Allerdings verwundern die relativ gut definierten Cadmiumpeaks bei Dicken von  $>5$  Monolagen, weil bei der anodischen Korrosion des CdSe nicht vorausgesetzt werden kann, daß die Reaktionsprodukte des Selen quantitativ entfernt werden können. Offensichtlich läßt sich aber bei negativer Polarisation elementares Selen reduktiv entfernen, so daß die Kristallisation von Cadmium recht homogen ist. Die Verbreiterung des Peaks zu positiven Potentialen ( $-0.7$  bis  $-0.2$  V) zeigt aber, daß noch weitere Prozesse beteiligt sind. Ob es sich hierbei um die Oxidation von verkapseltem Cadmium, das z.B. in einer amorphen Selen-schicht eingebunden ist, handelt oder ob andere Reaktanden beteiligt sind, bleibt unklar.

Ein Vergleich mit den Standardredoxpotentialen für die beteiligten Reaktionen läßt aber vermuten, daß auch die Oxidation von adsorbiertem Selenid (bzw.  $\text{HSe}^-$ ) zu  $\text{Se}(0)$  beteiligt sein kann. Die Oxidation von Selen zu Selenit scheint eher unwahrscheinlich, da das Standardredoxpotential mit  $-0.57$  V deutlich positiver liegt. Entsprechendes gilt auch für den reduktiven Peak. Der Einsatz des Photostromes bei  $-0.2$  V suggeriert, daß die

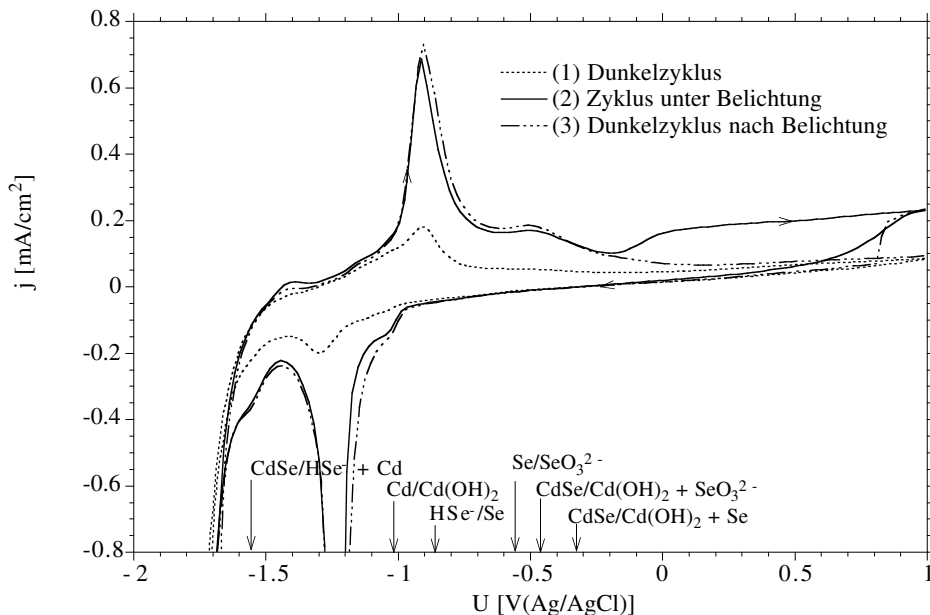
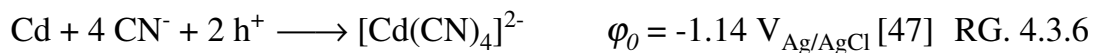


Abb. 4.3.2: Strom/Spannungskennlinien einer CdSe-Einkristallelektrode in 1M KOH. Gezeigt sind die Kennlinien vor (1), während (2) und nach Belichtung (3). Zusätzlich sind noch die Standardredoxpotentialen für verschiedene Reaktionen eingezeichnet. ( $50$  mV/s,  $0$  U/min,  $1$  M KOH)

Oxidation von CdSe zu Se (RG. 4.3.1) die bestimmende Reaktion ist, auch wenn die direkte Oxidation zu Selenid thermodynamisch bevorzugt ist (RG. 4.3.3). Offensichtlich sind hier vor allen Dingen kinetische Aspekte für die Reaktion ausschlaggebend. Mittels Ring-Scheiben-Messungen konnte ohne Redoxsystem (pH 14) kein Signal am Ring beobachtet werden. Die Beteiligung von gelöstem Selenit, das an Pt ab ca. -0.3 V reduziert werden kann, ist damit weitestgehend auszuschließen.

Aufgrund der sehr niedrigen Löslichkeit von Cadmium in 1 M KOH konnte keine Untersuchung mit abgeschiedenem Cadmium durchgeführt werden. Vergleichende Messungen bei niedrigeren pH-Werten (12-6) bestätigen aber, daß es sich bei dem Oxidationspeak um Cadmium handelt. Die Lage ist dann aber zu positiveren Potentialen verschoben.

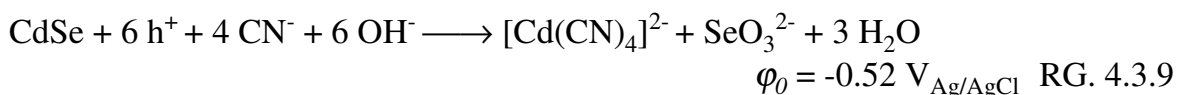
Weiterhin wurde die Korrosion bei Anwesenheit von freiem Cyanid untersucht. Cyanid ist in der Lage, die unlöslichen Produkte der Korrosion von CdSe zu lösen. So ist in Anwesenheit von Cyanid sowohl die Auflösung von ausgefälltem Cadmiumhydroxid als auch die Lösung von elementarem Selen möglich. Für erstere Spezies läßt sich dann unter Bildung eines  $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ -Komplexes folgende Redoxgleichung formulieren:



Die Auflösung des Selens dagegen führt zur Bildung von Selenocyanat ( $\text{SeCN}^-$ , RG. 4.3.7). So ist alkalische Cyanidlösung in der Lage, elementares Selen innerhalb von Stunden aufzulösen. Die Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion 1. Ordnung wird nach Gmelin [85] mit  $0.0122 \text{ min}^{-1}$  angegeben.



Aus der Gleichgewichtskonstante für obenstehende Reaktion von  $K = 30$  [85] erhält man eine Reaktionsenthalpie für  $\text{SeCN}^-$  von 164 kJ/mol. Damit lassen sich die Korrosionsreaktionen im Fall der Anwesenheit von Cyanid modifizieren. Für die anodische Korrosion gilt dann:



Die Redoxpotentiale sind in Anwesenheit von Cyanid zu negativen Potentialen verschoben, wie ein Vergleich mit der analogen Reaktion RG. 4.3.1 zeigt. Für die kathodische Korrosion in Anwesenheit von Cyanid ergibt sich keine Änderung, da die beiden dominanten Spezies immer noch  $\text{HSe}^-$  und Cd sind. In Abb. 4.3.3 sind zwei Strom/Spannungskennlinien in alkalischer Lösung mit (2) und ohne Cyanid (1) abgebildet. In Anwesenheit von Cyanid ist die Kennlinie um ca. -150 mV verschoben. Parallel zeigen

die eigenen Messungen, daß das Flachbandpotential verschoben ist. So liegt in Anwesenheit von Cyanid die Leitungsbandkante mit  $E_c^s/e = -1.42$  V ( $U_{fb} = -1.26$  V, vgl. Abb. 4.3.6) um ca. 300 mV negativer als in 1M KOH ( $E_c^s/e = -1.20$  V,  $U_{fb} = -0.94$  V). Eine Abhängigkeit des Flachbandpotentials von der Cyanid-Konzentration bei 1 mM und 1 M ist nicht beobachtet worden. Der Oxidationspeak in Anwesenheit von Cyanid liegt bei -1.20 V und ist damit ebenso ca. 300 mV gegenüber der cyanidfreien Lösung verschoben (-0.9 V). Der Reduktionspeak dagegen ist nur im Fall des cyanidfreien Elektrolyten signifikant (1). Da er der Reduktion von  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  (siehe oben) zugeordnet werden kann, ist ein Auftreten im Fall (2) aufgrund der Komplexbildung des Cadmiums durch Cyanid vernachlässigbar. Die deutlich höheren Sperrströme im Fall der cyanidfreien Lösung (1) sind vermutlich auf derartige nur schlecht zu entfernende Cadmiumhydroxidschichten zurückzuführen (vgl. Kap. 4.8).

In cyanidhaltiger Lösung ist die Zugabe von Cd-Ionen aufgrund der Komplexbildung des Cyanids möglich, so daß entsprechende Untersuchungen durchgeführt werden konnten. In Abbildung 4.3.4 ist eine Messung vor (1) und nach Zugabe von  $2 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{CdCl}_2$  (2) dargestellt. Beide Messungen sind ohne Rotation und bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit durchgeführt worden. Nach der Zugabe des Cadmium(II) ist der Oxidationspeak bei -1.15 V deutlich verstärkt. Die Reduktion des  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Komplexes findet ab einem Potential von ca. -1.4 V statt, wie anhand der entsprechenden Stufe zu sehen ist. Aufgrund des höheren Abscheidungsstroms unter Rotation ist der Cadmium-

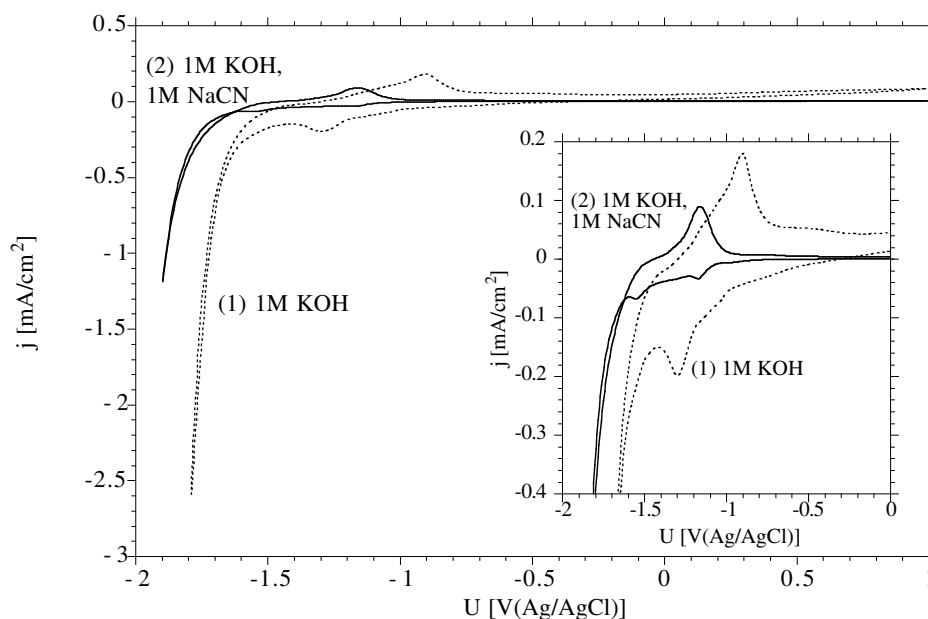


Abb. 4.3.3: Strom/Spannungskennlinien ohne (1) und mit zusätzlichem Cyanid (2). Die Kennlinie in Anwesenheit des Cyanids ist um ca. -150 mV verschoben. Die Lage des Oxidationspeaks liegt ca. 300 mV negativer. (0 U/min, 50 mV/s).

peak deutlich größer. Die eingeschlossene Ladungsmenge beträgt ohne Rotation  $3.2 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$  während sie bei 400 U/min bis annähernd  $1 \cdot 10^{-3} \text{ C/cm}^2$  erreicht (vgl. auch Abb. 4.3.5). Die Ladungsmengen liegen damit deutlich über einer Monolagenbedeckung (für  $z = 1$ : ca.  $1 \cdot 10^{-4} \text{ C/cm}^2$ ), wie es für abgeschiedene Schichten auch zu erwarten ist.

Bei genauerer Betrachtung der Strom/Spannungskennlinien (siehe Ausschnitt Abb. 4.3.4) zeigt sich, daß man einen weiteren Oxidationspeak bei ca.  $-0.9 \text{ V}$  auflösen kann. Dieser Peak ist auch schon in (1) zu erkennen und wird bei Zugabe von Cadmium-Ionen verstärkt. Die eingeschlossene Ladungsmenge liegt in letzterem Fall (2) mit  $2 \cdot 10^{-5} \text{ C/cm}^2$  deutlich unter einer Monolage. Die Potentiallage des 2. Peaks ist identisch mit der des Cd-Oxidationspeaks in Abwesenheit von Cyanid (siehe Abb. 4.3.1 & 4.3.2) und läßt vermuten, daß es sich hierbei um die Oxidation von  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  handelt. Auf der anderen Seite kann der 2. Peak auch durch eine höhere Bindungsstärke der 1. Monolage abgeschiedenen Cadmiums verursacht sein. Derartige Effekte werden häufig bei Fremdmetallabscheidungen auf Metall-Elektroden beobachtet und als "Under-Potential-Deposition" (UPD) bezeichnet [120]. Die Abhängigkeit von der  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Konzentration bestätigt auf jeden Fall, daß es sich hierbei um die Oxidation einer Cadmiumspezies handelt.

Entsprechende Kennlinien unter Rotation zeigen ein etwas anderes Verhalten. So werden entgegen den Messungen ohne Rotation ausgeprägte induktive Hysteresen gefun-

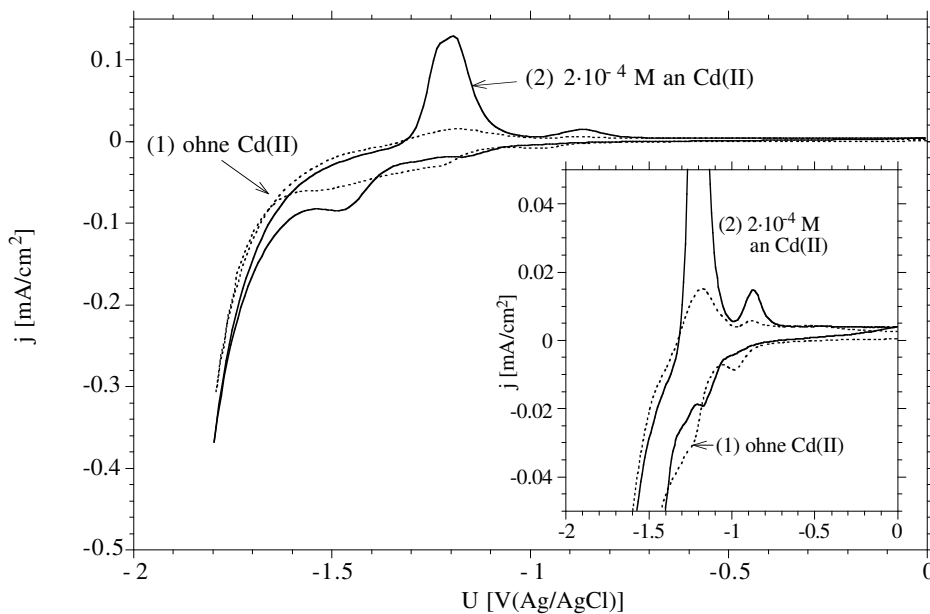


Abb. 4.3.4: Kennlinie einer CdSe-Einkristallelektrode in 1 M NaCN-Elektrolyt vor (1) und nach Zugabe von  $\text{CdCl}_2$  (2). Die  $\text{Cd}(\text{II})$ -Konzentration beträgt  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Die innere Grafik zeigt die gleichen Kurven nur in anderer Auftragung. (0 U/min, 50 mV/s).

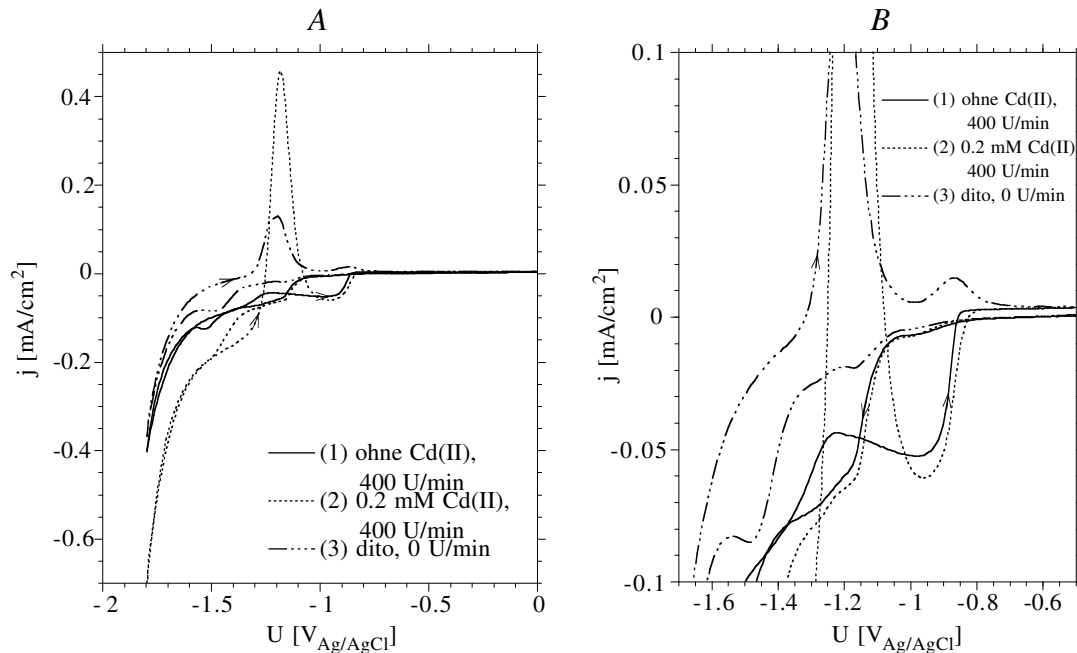


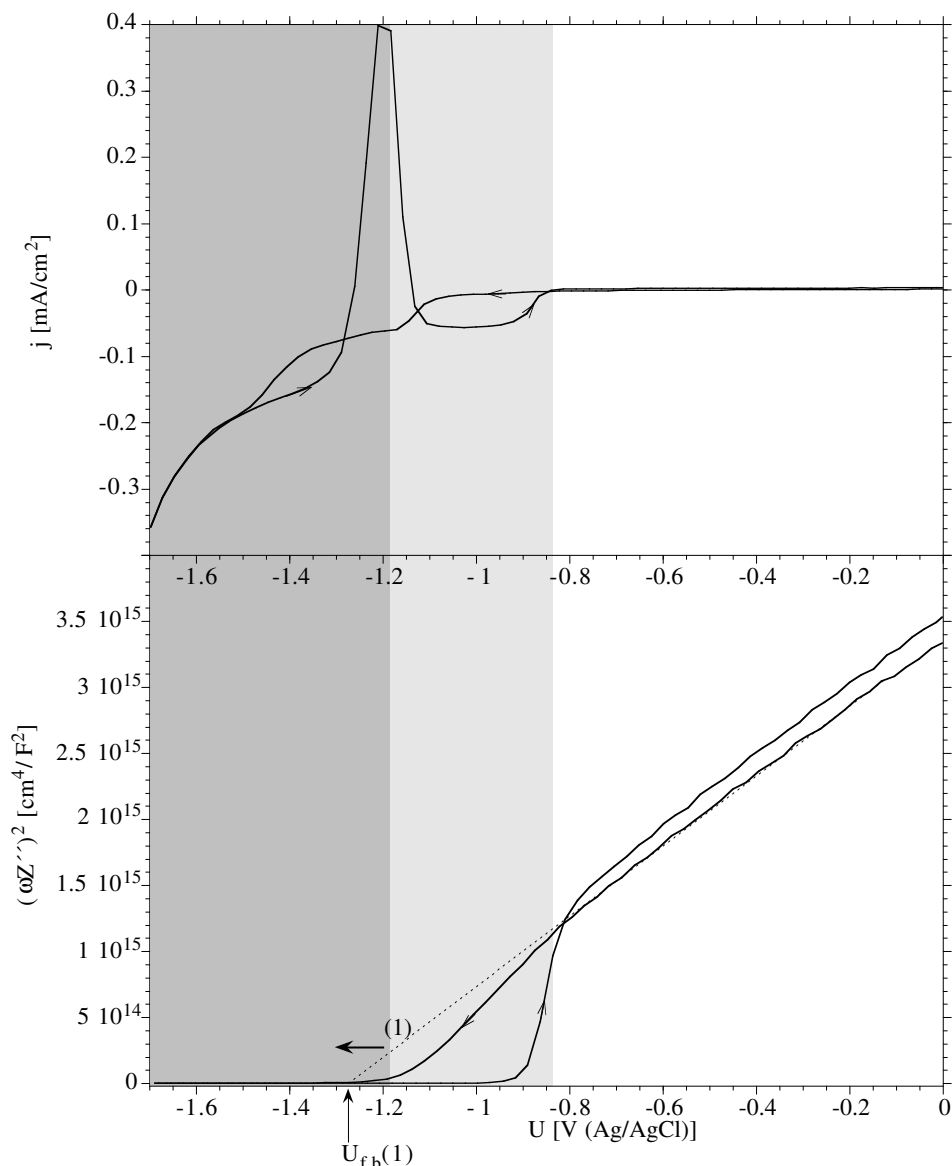
Abb. 4.3.5: Strom/Spannungskennlinien in 1M NaCN-Lösung vor (1) und nach Cd-Zugabe aber bei 400 U/min (2). Zum Vergleich ist die Kennlinie aus Abb. 4.3.4 mit  $\text{Cd}^{2+}$  bei 0 U/min abgebildet (3). Die rechte Grafik (B) zeigt einen Ausschnitt von (A) (1M NaCN, 400 bzw. 0 U/min, 50 mV/s).

den (Abb. 4.3.5 A, B). D.h. die Flanke des positiven Durchlaufes liegt mit -0.9 V (Abb. 4.3.5-B: (1) & (2)) positiv von der des negativen Durchlaufes (-1.2 V). Die "Stromeinsatzbereiche" der Strom/Spannungskurven sind also annähernd um 250 mV verschoben. Dieses Verhalten wird nicht durch die Zugabe von  $\text{Cd}^{2+}$  (liegt als  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  vor) verändert (Abb. 4.3.5-(2)). Offensichtlich wird der Oxidationspeak mit einem anderen reduktiven Strom überlagert. Die Ursache für die Reduktionsströme ist unklar. Vermutlich handelt es sich aber um die Reduktion von Restsauerstoff, der sich trotz Stickstoff-Spülung nicht entfernen läßt.

Bedarf für Erklärung besteht aber weiterhin für die verschiedenen "Stromeinsatzbereiche" bei unterschiedlicher Durchlaufrichtung. Auffällig ist, daß im positiven Durchlauf die Flanke im Fall (1) & (2) mit dem 2. Oxidationspeak der Kurve (3) bei -0.9 V zusammenfällt. Interpretiert man diesen Peak im Sinne der Oxidation von UPD-Cd, das als 1. Monolage fest gebunden ist, so muß diese UPD-Schicht in der Lage sein einen anderen Prozeß, wie z.B. die oben vermutete Reduktion von Restsauerstoff zu katalysieren.

Eine dynamische Impedanzmessung ist in Abbildung 4.3.6 dargestellt. Zum Vergleich ist die dazugehörige Strom/Spannungskennlinie abgebildet. Im gleichen Potentialbereich wie in der  $j/U$ -Kennlinie ist auch in der  $(\omega Z''')^2/U$ -Kurve eine Hysterese zu erkennen (hellgrau). Dabei fällt der Anstieg in der  $j/U$ -Kurve (-0.9 V) im negativen Durchlauf

exakt mit der Flanke in der  $(\omega Z''')^2/U$ -Kennlinie zusammen. Die Auswertung der dynamischen Impedanzmessung im Potentialbereich negativ von -0.8 V ist nur qualitativ möglich, weil die Kurve nicht allein die Raumladungskapazität widerspiegelt. Denn das für eine Identität von  $(\omega Z''')^2$  und  $1/C_{sc}^2$  notwendige Ersatzschaltbild der R-C-Parallelschaltung ist im Bereich meßbarer Vorwärtsströme nicht mehr gültig. Eine qualitative Abschätzung kann aber aus den gemessenen Daten trotzdem erfolgen, zumal stationäre Impedanzmessungen (Frequenzdurchlauf) diese Betrachtung bestätigen. Wie aus *Abb.*



*Abb. 4.3.6:* Impedanzmessung und Strom/Spannungskurve in 1M NaCN-Lösung mit  $2 \cdot 10^{-4}$  M  $Cd^{2+}$ . Die dunkelgrau hinterlegte Fläche zeigt den Bereich mit einer negativen Flachbandpotentialverschiebung (bezogen auf  $U_{fb}(1)$ ). (400 U/min, 50 mV/s).

4.3.6 zu entnehmen ist, erhält man für die Extrapolation aus dem Sperrbereich ein Flachbandpotential von  $-1.27\text{ V}$  (negative Vorschubrichtung). Im hellgrau hinterlegten Bereich ist eine Bestimmung des Flachbandpotentials aufgrund obiger Betrachtung nicht möglich, aber eine positive Flachbandpotentialverschiebung ist auszuschließen (negativer Durchlauf). Polarisiert man weiter negativ, so ist spätestens bei Erreichen des Flachbandpotentials ( $-1.27\text{ V}$ ) eine negative Verschiebung der Bänder zu erwarten. Der  $(\omega Z'')^2$ -Verlauf im dunkelgrau hinterlegten Bereich wird also im Sinne einer Parallelverschiebung der eingezeichneten Gerade interpretiert. Gleichzeitig korrodiert der Halbleiter reduktiv und es bildet sich eine Cd-Schicht aus, so daß nicht mehr ein Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt, sondern ein Halbleiter/Metall/Elektrolyt-Kontakt vorliegt. Für derartige Kontakte führt die Änderung der Elektrodenspannung nicht mehr zu einer Variation der Bandverbiegung, sondern allein zu einer Verschiebung der Bandkanten (Fermi-Level-Pinning [86]). Ob dabei zwischen Metall und Halbleiter ein ohmscher Kontakt oder eine Barriere im Sinne eines Schottky-Kontaktes besteht, bleibt unklar.

Im negativen Durchlauf verschieben sich die Bänder wieder positiv, bis bei einem Potential von  $-1.2\text{ V}$  Cd reoxidiert wird. Die Oxidation ist allerdings nicht vollständig (*Abb. 4.3.4* und *Abb. 4.3.5*) und es bleibt eine geringe Cd-Bedeckung von unter 1. Monolage zurück (UPD-Cd). Selbst derartig kleine Metallbedeckung sind in der Lage das Strom/Spannungsverhalten im Sinne eines Schottky-Kontaktes (bzw. ohmsch) zu beeinflussen [58]. Erst durch die Oxidation des UPD-Cadmiums bei  $-0.9\text{ V}$  wird der Halbleiter/Metall-Kontakt zerstört, und man erhält wieder das Verhalten des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes. Dieses Modell wird auch durch die dynamischen Impedanzspektren aus *Abb. 4.3.6* bestätigt, die parallel zur Flanke in der Strom/Spannungskurve einen Anstieg zeigen. Bei positiveren Potentialen ist der negative und positive Durchlauf wieder identisch.

#### 4.4 CdSe in Hexacyanoferrat-Elektrolyt

Als weiteres Redoxsystem für die Cd-Chalkogenid-Elektroden wurde das Hexacyanoferrat-Redoxsystem verwendet. Im Gegensatz zu Polysulfid, das aus kettenförmigen Molekülen unterschiedlicher Länge besteht, ist das Hexacyanoferrat-Redoxsystem gut definiert. Das Standard-Redoxpotential liegt mit ca.  $+0.25\text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  um annähernd  $950\text{ mV}$  positiver als das des Polysulfids. Die hiermit erhaltenen Kennlinien zeichnen sich deswegen durch hohe Leerlaufspannungen aus [71]. Eine weitere Verbesserung des Wirkungsgrades wird von Licht et al. durch die Optimierung der Zusammensetzung des Redoxsystems [99] und die Zugabe von freiem Cyanid [50] erzielt. Dabei scheint gerade die Zugabe von Cyanid zu einer erheblichen Stabilisierung der photoelektrochemischen Zelle zu führen.

Die Elektrochemie von CdSe-Einkristallelektroden in alkalischer Hexacyanoferratlösung ähnelt stark dem Verhalten in alkalischer Lösung ohne zusätzliches Redoxsystem. Das Verhalten im Vorwärtsstrombereich ist nur eingeschränkt zu reproduzieren

und zeigt je nach Vorgeschichte der Elektrode 2 unterschiedliche Bandpositionen. So zeigen frisch präparierte Elektroden, die nicht belichtet werden, negativere Flachbandpotentiale als Elektroden, die längerer Belichtung ausgesetzt werden. Entsprechend sind die Kennlinien der Elektroden unter Vorwärtspolarisation verschoben.

Die beiden unterschiedlichen Verhaltensweisen der Kennlinien werden deswegen getrennt in den *Kapiteln 4.4.1 & 4.4.2* diskutiert. Dabei wird speziell Wert auf den positiven Effekt des Cyanids gelegt [50].

#### 4.4.1 Messungen unter Belichtung

Die Strom/Spannungskennlinie einer CdSe-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung ist in *Abb. 4.4.1* dargestellt. Die Vorwärtsströme im Dunkeln setzen deutlich früher ein, als es beim Polysulfid-Redoxsystem beobachtet wird. Die Ursache dafür ist in einer anderen Bandlage der CdSe-Elektroden zu sehen. So erhält man für das Hexacyanoferrat-Redoxsystem ein Flachbandpotential im Dunkeln von  $-0.78\text{ V}$  ( $E_c^s/e = -0.85\text{ V}$ ), während mit Polysulfid das Flachbandpotential mit ca.  $-1.4\text{ V}$  annähernd  $600\text{ mV}$  negativer liegt. Die Bandlage der CdSe-Elektroden in Hexacyanoferrat ähnelt damit der in alkalischer Lösung ohne Redoxsystem ( $U_{fb} = -0.90\text{ V}$ ,  $E_c^s/e = -0.97\text{ V}$ ). Tatsächlich sind bei der Zugabe von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  zu einer alkalischen KOH-Lösung nur geringe Verschiebungen der Bänder zu positiveren Potentialen zu beobachten (vgl. *Kap. 4.3*).

Interessanterweise erhält man bei allen untersuchten CdSe-Einkristallelektroden unabhängig von ihrer Dotierung ein annähernd identisches Flachbandpotential. Folglich ergeben sich unterschiedliche Werte für die Lage der Leitungsbandkante  $E_c^s/e$ . Für die niedrigdotierten Elektroden ( $10^{15}\text{ cm}^{-3}$ ) liegt die Leitungsbandkante damit bei einem Wert von  $-0.94\text{ V}$ , während es für die  $10^{17}$ -dotierte  $E_c^s/e$  bei  $-0.86\text{ V}$  liegt.

Unter Belichtung erhalten wir für niedrige Lichtintensitäten einen annähernd idealen Photostromverlauf; d.h. die Kennlinie unter OD 2-Belichtung läßt sich durch eine Verschiebung der Dunkelkennlinie auf der Ordinate erhalten ( $j_{OD\ 2} = j_d + const$ ). Eine Flachbandpotentialverschiebung ist im OD 2-Fall nicht zu beobachten, wie anhand der *Abbildung 4.4.1 (B)* zu erkennen ist. Die unter Belichtung abnehmende Steigung des Mott-Schottky-Verlaufes wird auf Zustände in der Bandlücke zurückgeführt und wird in *Kap. 4.6* näher diskutiert. Im Sinne dieser Steigungsänderung erfolgt eine Extrapolation nicht über den gesamten Potentialbereich sondern nur bei kleiner Bandverbiegung. Erhöht man die Lichtintensität weiter, so überkreuzen sich die Strom/Spannungs-Kennlinien unter OD 1-Belichtung und im Dunkeln im Vorwärtsstrombereich, und es ist kein ideales Verhalten mehr vorhanden. Die Ursachen für den absolut höheren Vorwärtsstrom können vielfältig sein. In diesem Fall liegt aber eine Flachbandpotentialverschiebung zu positiveren Potentialen vor, wie anhand des parallel verschobenen Verlaufs in *Abb. 4.4.1 (B)* zu erkennen ist. Lichtinduzierte (bzw. intensitätsabhängige) Flachbandpotentialverschiebungen werden an n-Halbleitern häufig beobachtet [94, 97, 103, 118] und werden meist im Sinne eines zu langsamen Ladungstransfers interpretiert. Die generierten Minoritätsladungsträger können nicht mehr schnell genug abreagieren, und



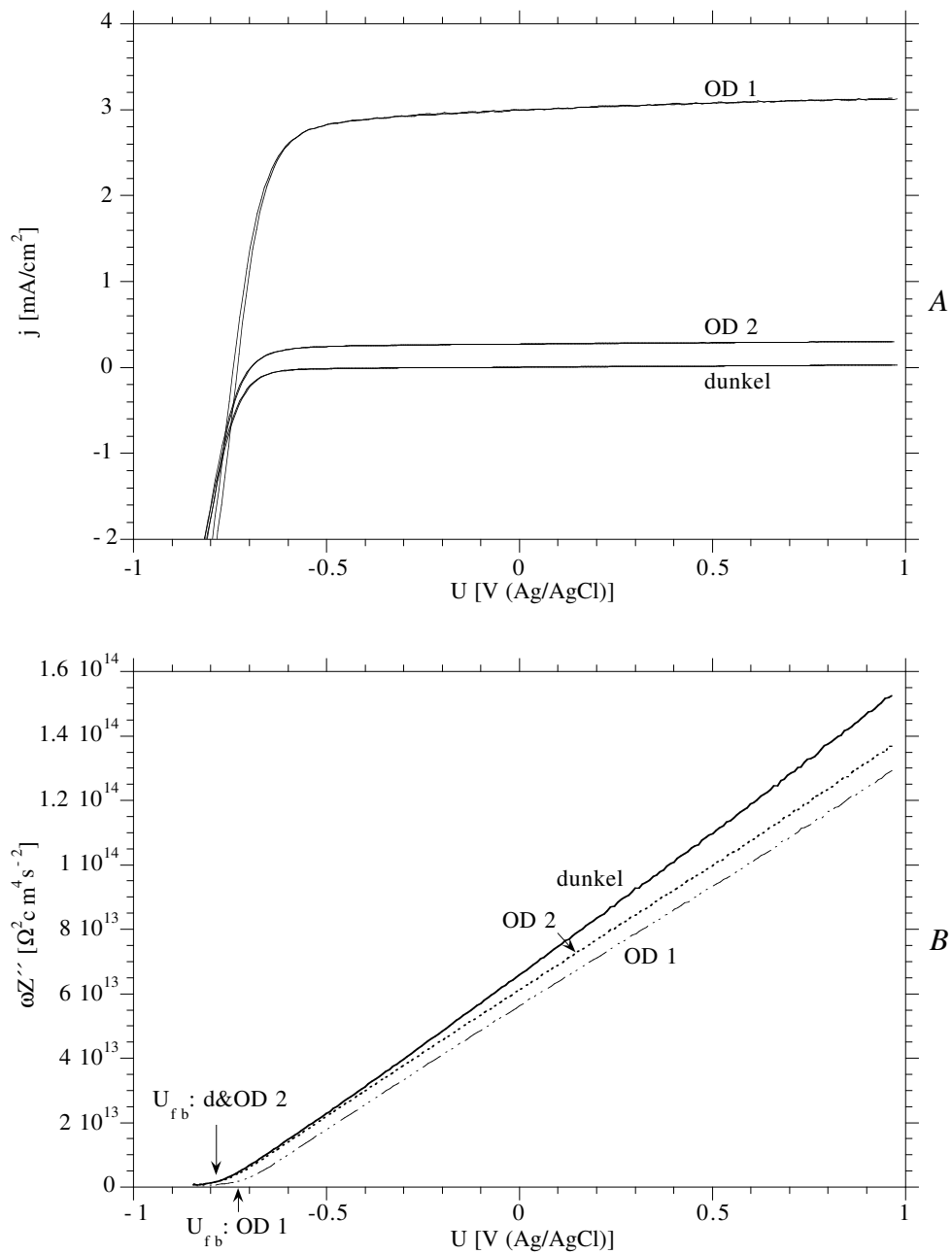


Abb. 4.4.1: Strom/Spannungskennlinie (A) und dynamische Impedanzmessung (B) einer CdSe-Einkristallelektrode ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaCN}/\text{KOH}$ : 0.0125/0.25/0/0.5 M). Während unter Belichtung mit 1/100 der Lichtintensität (OD 2) ein annähernd idealer Verlauf der U/I-Kennlinie zu beobachten ist, überkreuzt sich die OD 1-Kurve (1/10 der max. Lichtint.) mit der Dunkelkennlinie im Vorwärtsstrombereich. Anhand der dynamischen Impedanzmessungen (B) ist zu erkennen, daß im Fall der OD 1-Belichtung eine Flachbandpotentialverschiebung auftritt. Für den Fall der niedrigeren Intensität ist zwar eine Steigungsänderung beobachtbar, aber die Extrapolation aus dem Bereich negativer Potentiale führt zum gleichen Flachbandpotential wie im Dunkeln. (50 mV/s, 400 U/min, 200 kHz).

es werden positive Ladungen an der Oberfläche akkumuliert, die zu einer Aufladung der Oberfläche des Halbleiters führen. So wird oft eine Beteiligung von Oberflächenzuständen vermutet, wobei bestehende Zustände umgeladen, bzw. neue durch Korrosion etc. gebildet werden können. Diese Effekte werden in *Kap. 5.3* noch genauer diskutiert.

Stabile Photostromkennlinien erhält man bis zu Stromdichten von  $12 \text{ mA/cm}^2$ . Bei höherer Lichtintensität bricht der Photostrom zusammen. Anhand von Ring/Scheiben-Messungen, bei denen die Oxidationsprodukte der Halbleiterelektrode am Ring detektiert werden können, ist ersichtlich, daß bis zu einem Photostrom von ca.  $6 \text{ mA/cm}^2$  annähernd 100% des Photostroms der Halbleiterelektrode in die Oxidation des Redoxsystems fließt. Erst ab einem Strom von ca.  $12 \text{ mA/cm}^2$  ist eine geringfügige Erniedrigung der Stromausbeute  $\psi$  am Ring auf Werte um 96% zu beobachten. Die Kennlinien innerhalb eines Cyclovoltamogramms sind aber noch stabil. Die weitere Erhöhung der Lichtintensität führt zu einer instabilen Kennlinie. Das Absinken der Photoströme ist dabei auf Korrosion zurückzuführen, wobei es bei hohen Photoströmen zur Ausbildung von Deckschichten kommt, die den Ladungstransfer und/oder die Lichtabsorption behindern.

Eine deutliche Verbesserung der Stabilität sowie der photoelektrochemischen Eigenschaften soll durch die Zugabe von Cyanid zum Hexacyanoferrat-Redoxsystem erzielt werden [50]. Deswegen wurde eingehend der Effekt des Cyanids auf die Photoelektrochemie des  $\text{CdSe}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -Systems untersucht.

In *Abb. 4.4.2* sind die Kennlinien einer CdSe-Einkristallelektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ohne und mit zusätzlichem Cyanid dargestellt. Ausgehend von den Dunkelkennlinien ist zu erkennen, daß die Strom/Spannungs-Kurve nach der Zugabe von Cyanid negativ verschoben ist. Dieser Effekt ist besser anhand der logarithmischen Darstellung der Vorwärtsströme zu erkennen (*Abb. 4.4.3*). Beide dargestellten  $\lg(j)/U$ -Kennlinien zeigen die gleiche Steigung von ca.  $106 \text{ mV/Dekade}$ , wobei die Gerade in Anwesenheit von Cyanid um ca.  $190 \text{ mV}$  zu negativeren Potentialen verschoben ist. Auf die Steigung der halblogarithmischen Darstellung soll hier nicht genauer eingegangen werden, da die Kennlinien im Vorwärtsstrombereich später noch ausführlicher behandelt werden. Wie man anhand der dynamischen Impedanzmessung erkennen kann (*Abb. 4.4.2*), ist mit der Zugabe des Cyanids eine Verschiebung des Flachbandpotentials zu beobachten. So erhält man für den cyanidfreien Elektrolyten ein Flachbandpotential von  $-0.78 \text{ V}$  ( $E_c^s/e = -0.85 \text{ V}$ ), während in  $0.1 \text{ M CN}^-$  ein Wert von  $-0.90 \text{ V}$  ( $E_c^s/e = -0.97 \text{ V}$ ) erhalten wird. Damit beträgt die Flachbandpotentialverschiebung nur  $120 \text{ mV}$  und ist damit um ca.  $70 \text{ mV}$  kleiner als die Differenz der Vorwärtsstromkennlinien. Offensichtlich wird die Lage der Vorwärtsstromkennlinie nicht allein durch die Verschiebung der Bandkante bestimmt, sondern es findet auch noch eine Änderung der Ladungstransfergeschwindigkeit bei der Zugabe von Cyanid statt.

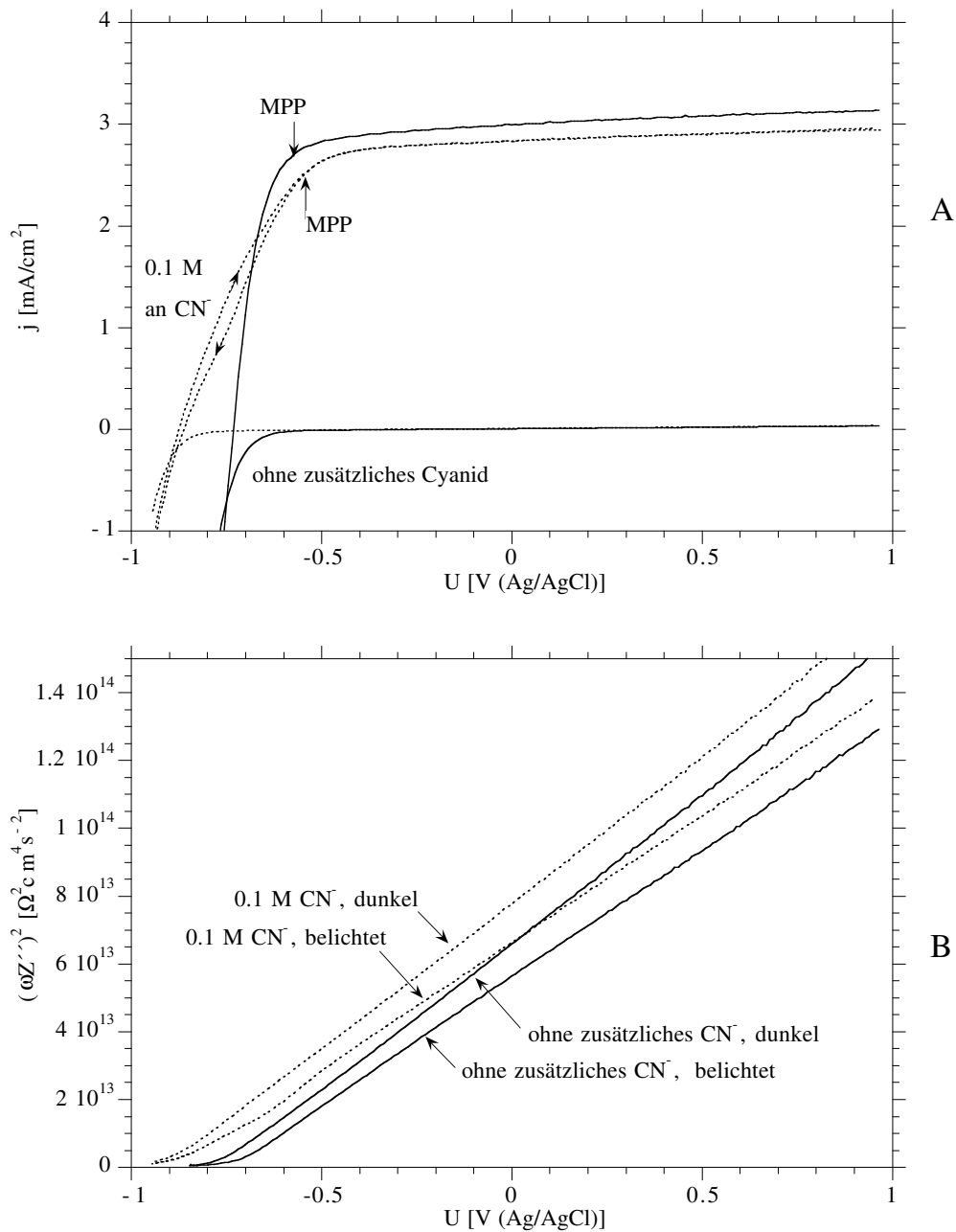
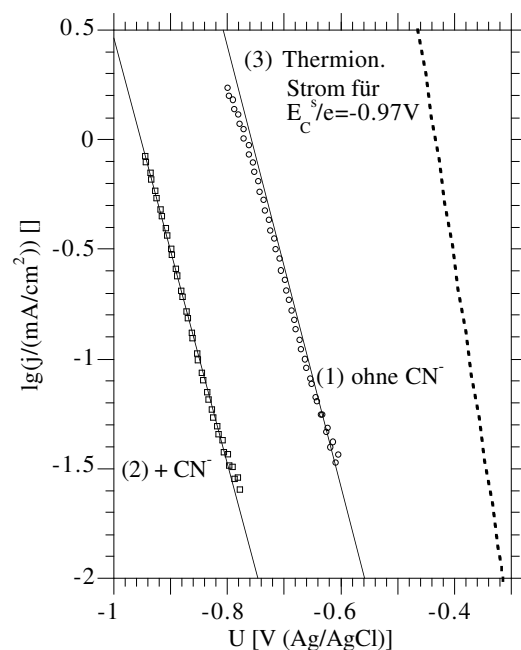


Abb. 4.4.2: Strom/Spannungskennlinien (A) und dynamische Impedanzmessungen (B) in Hexacyanoferrat-Lösung ohne und mit zusätzlichem Cyanid ( $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]/NaCN/KOH$ : 0.0125/0.25/ 0.1/0.5). Nach der Zugabe von Cyanid sind die  $U/I$ -Kennlinien deutlich zu negativeren Potentialen verschoben. Das Flachbandpotential (B) liegt ebenfalls negativer und ergibt sich zu -0.91 V. Unter Belichtung verschieben sich die Kurven in beiden Fällen relativ zu den Dunkelkennlinien in positiver Richtung (B); d.h. die Flachbandpotentiale unter Belichtung liegen positiv von den Dunkelwerten. Dieser Effekt ist auch in den Vorwärtsströmen sichtbar (A), bei denen eine Überkreuzung von Dunkel- und Hellkennlinie auftritt. (50mV/s, 400 U/min, 200 kHz)

Im Gegensatz zum Dunkelstromverhalten zeigen die Kennlinien unter Belichtung keine einfache Verschiebung auf der Abszisse bei Zugabe von Cyanid. Zwar ist der Einsatz des Photostromes deutlich negativ verschoben, aber der Anstiegsbereich der Photostromkennlinie ist deutlich flacher als im Fall ohne zusätzliches Cyanid (Abb. 4.4.2 A). Desweiteren ist im Gegensatz zu den anderen dargestellten Kennlinien eine signifikante Hysterese beobachtbar. Auffällig ist auch der Bereich der Kennlinie, in dem der Photostrom zu sättigen beginnt. Obwohl der Photostrom in cyanidhaltiger Lösung ca. 190 mV negativer einsetzt, sättigt der Photostrom bei annähernd gleichem Potential wie ohne zusätzliches Cyanid. Es drängt sich also die Vermutung auf, daß die Kennlinie im Sättigungsbereich unabhängig von der Anwesenheit des Cyanids ist; d.h. die Bandposition unter Belichtung ist mit und ohne Cyanid gleich. Ein Vergleich mit den Kapazitätsmessungen bestätigt diese Vermutung jedoch nicht. Es tritt zwar eine signifikante Flachbandpotentialverschiebung unter Belichtung auf, der Wert der belichteten Elektrode in Abwesenheit von freiem Cyanid wird aber nicht erhalten (Abb. 4.4.2 B). So liegt das Flachbandpotential in Anwesenheit von  $\text{CN}^-$  unter OD 1-Belichtung bei nur ca. -0.88 V ( $E_c^s/e = -0.95$  V) und ist damit relativ zum Dunkelwert um nur ca. 30 mV positiv verschoben. Ohne zusätzliches Cyanid erhalten wir aber ein Flachbandpotential unter OD 1-Belichtung von -0.76 V ( $E_c^s/e = -0.83$  V). Die Anwesenheit von Cyanid führt also mit 120 mV zu einer identischen Flachbandpotentialverschiebung wie im Dunkeln ( $\Delta U_{fb}(\text{dunkel}) = 120$  mV).

Erhöht man die Lichtintensität weiter, so erhält man eine Strom/Spannungs-Kennlinie mit ausgeprägter S-Form (Abb. 4.4.4). Dabei ist signifikant, daß sich die S-Form erst bei Stromdichten von ca. 3 mA/cm<sup>2</sup> bemerkbar macht. Gleichzeitig zeigt sich in diesem Strombereich wieder eine ausgeprägte Hysterese zwischen negativem und positivem Durchlauf mit kapazitiver Form, die ähnlich der unter OD 1-Belichtung aussieht. Aller-

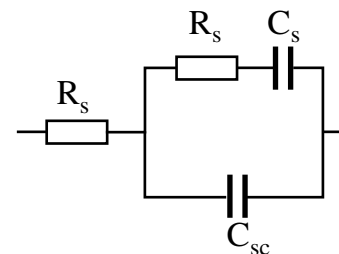
Abb. 4.4.3: Logarithmische Auftragung der Vorwärtsströme in Hexacyanoferratelektrolyt mit und ohne Cyanid. Die Vorwärtsströme sind der Abb. 4.4.2 entnommen. In Anwesenheit von zusätzlichem Cyanid verschiebt sich die Kennlinie um ca. 190 mV zu negativeren Potentialen, wobei sich die Steilheit der Strom/Spannungskurve nicht ändert. Sie beträgt in beiden Fällen ca. 104 mV/Dek. (50 mV/s, 900 U/min).



dings bestimmt die Hysterese in letzterem Fall aufgrund der geringeren Photostromdichte von nur ca.  $3 \text{ mA/cm}^2$  annähernd den ganzen Photostromanstiegsbereich, während sie im Fall der OD 0.3-Belichtung nur einen geringen Teil des Anstiegsbereichs ausmacht.

Die Ursache für diese unterschiedlichen Verläufe des Anstiegsbereiches soll im folgenden genauer diskutiert werden. Hierbei scheinen sowohl Unterschiede in der Bandlage als auch zusätzliche Änderungen des Rekombinationsmechanismus eine Rolle zu spielen. Wie anhand der *Abbildung 4.4.4 B* zu erkennen ist, tritt in der  $(\omega Z'')^2$ -Darstellung für die belichteten Fälle im Potentialbereich zwischen  $-0.5$  und  $-0.8 \text{ V}$  eine Mulde auf. Im Fall der niedrigen Intensität (OD 1) ist die Mulde nur andeutungsweise zu erkennen, während sie bei höherer Intensität recht ausgeprägt ist. Gleichzeitig ist ein deutlicher Anstieg des Realteils  $Z'$  (*Abb. 4.4.4 C*) zu beobachten. Allein mit einer Flachbandpotentialverschiebung ist diese Mulde nicht zu erklären, weil bei negativer Vorschubrichtung eine positive Flachbandpotentialverschiebung auftreten müßte. Derartige Effekte sind nicht bekannt, zumal sie in erster Näherung keine Änderungen des Realteils hervorrufen dürften. Maxima im Realteil-Spektrum deuten auf eine weitere Zeitkonstante in der Wechselstromantwort und machen sich als zusätzlicher Kreis im Impedanzspektrum ( $Z''$  gegen  $Z'$  in Abhängigkeit der Frequenz) bemerkbar, wobei der Meßpunkt für eine gegebene Frequenz  $\omega$  in Abhängigkeit vom Potential nicht nur seine Größe sondern auch seine relative Lage im Impedanzspektrum ändern kann. Prinzipiell bedeutet ein derartiges Ergebnis, daß wegen des zusätzlichen meßtechnisch relevanten Prozesses das Ersatzschaltbild erweitert werden muß.

Ein derartiger Verlauf wird häufig bei der Anwesenheit von Oberflächenzuständen beobachtet, die nur in einem bestimmten Potentialbereich impedanzspektroskopisch erfaßt werden, wenn deren Besetzung deutlich von  $\theta = 1$  bzw.  $0$  abweicht (Maximum bei  $\theta = 0.5$ ) [21]. Die Interpretation im Sinne einer seriellen Verschaltung von Widerstand  $R_s$  und Raumladungskapazität  $C_{sc}$  ist damit nicht mehr ausreichend. Es muß eine Erweiterung um ein weiteres R/C-Glied erfolgen, das parallel zur Raumladungskapazität geschaltet wird. Vernachlässigt man dabei Elemente für den direkten Ladungstransfer, so erhält man das in *Abb. 4.4.5* gezeigte Ersatzschaltbild [21]. Die Kapazität der Oberflächenzustände ist potentialabhängig, weil die Konzentration und Besetzung der Zustände von den Majoritäts- und Minoritätsströmen abhängt. Quantitative Interpretationen im Sinne dieses Ersatzschaltbildes sind kompliziert, weil die Potentialabhängigkeiten der einzelnen Glieder schwer vorhersehbar sind und nicht jedem Glied des Ersatzschaltbildes ein Prozeß zuzuordnen ist [21]. Eine Bestimmung ist deswegen nur



*Abb. 4.4.5: Ersatzschaltbild für Oberflächenzustände. Elemente, die den Ladungstransfer berücksichtigen, wurden vernachlässigt.*

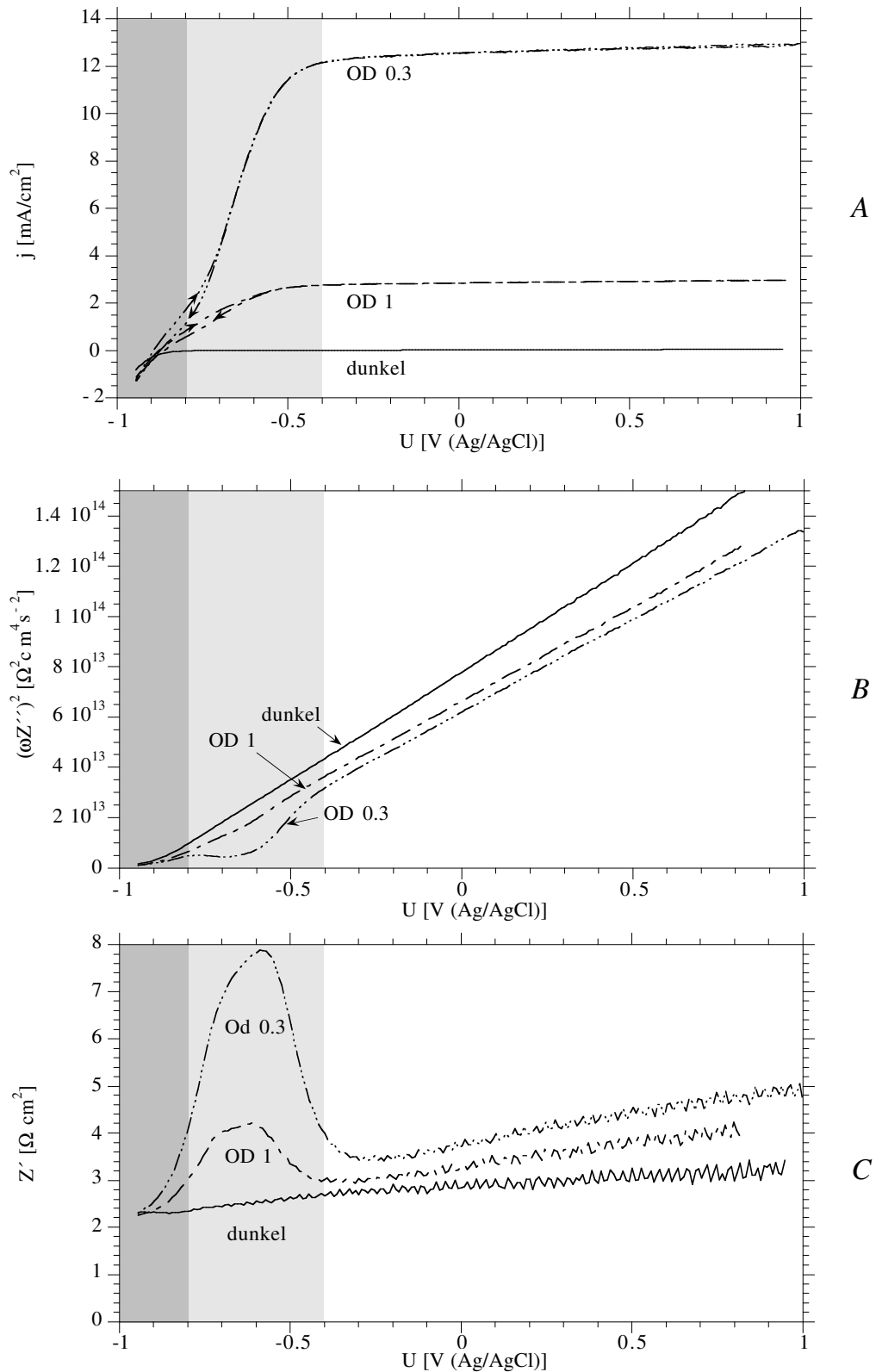


Abb. 4.4.4: CdSe-Einkristallelektrode ( $10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) in Hexacyanoferrat mit zusätzlichem Cyanid (0.0125/0.25/0.1/0.5). In der oberen Darstellung sind die Strom/Spannungskennlinien für verschiedene Lichtintensitäten dargestellt (A). Die zugehörigen  $(\omega Z'')^2$  und  $Z'$ -Auftragungen sind darunter abgebildet (B & C). (50 mV/sec, 400 U/min, 200 kHz).

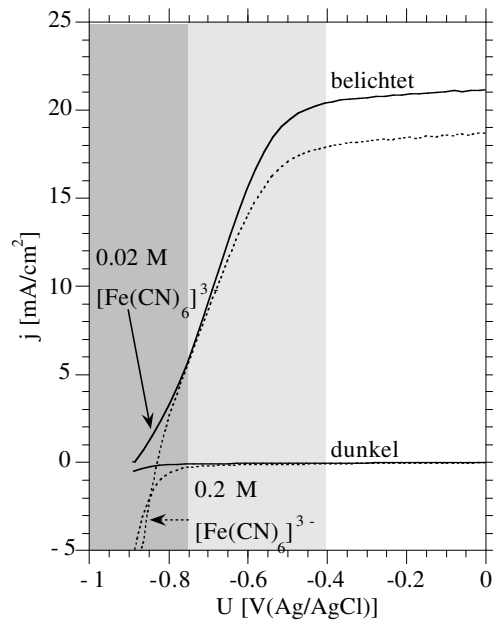
mit Hilfe von frequenzabhängigen Messungen bei konstantem Potential möglich. Folgende Fakten sprechen aber für eine Beteiligung von Oberflächenzuständen:

- (1) Unter Belichtung tritt eine Flachbandpotentialverschiebung auf (Sperrbereich), deren Größe intensitätsabhängig ist. Flachbandpotentialverschiebungen werden oft an Halbleitern unter Belichtung gefunden [17, 75, 97, 103, 118]. Meist werden für die Akkumulation der Ladungen an der Grenzschicht Oberflächenzustände verantwortlich gemacht.
- (2) Die Veränderungen in den  $(\omega Z'')^2$ - bzw.  $Z'$ -Darstellungen im Potentialbereich zwischen -0.4 und -0.8 V treten nur unter Belichtung auf, und deren Größe ist intensitätsabhängig. Es ist also wahrscheinlich, daß die Bildung der Oberflächenzustände bzw. deren Bedeckung an den Minoritätenstrom gekoppelt ist.
- (3) Die Mulde im  $(\omega Z'')^2$ - bzw. das Maximum im  $Z'$ -Verlauf tritt im Anstiegsbereich der Photostromkurve auf. Es ist also zu vermuten, daß die Oberflächenzustände auch am Rekombinationsprozeß beteiligt sind.

Erhöht man die  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentration, so verändert sich die Form des Anstiegsbereiches der Photostromkurve, wie anhand von *Abb. 4.4.6* zu erkennen ist. Die Konzentration der oxidierten Form wurde in diesem Fall von 0.02 auf 0.2 M erhöht. Entsprechend steigt der Vorwärtsstrom um den Faktor 10 an. Der niedrigere Photostrom im Fall der höheren Konzentration ist auf eine verstärkte ElektrolytabSORPTION der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Spezies zurückzuführen (Messung ohne 550nm Kantenfilter). Signifikant ist der Unterschied in der Photostromkurve, die sich nur im Strombereich kleiner als  $4 \text{ mA/cm}^2$  (dunkel-grau untermalt) verändert. Dieser Bereich zeichnet sich auch durch die markante Hysterese (siehe *Abb. 4.4.4*) aus. Offensichtlich bestimmt in diesem Teil der Kennlinie die Reduktion des Redoxsystems den Gesamtstrom. Ob hierbei eine Leitungsband- oder eine Valenzbandreaktion (mit Rekombination in der Raumladungszone) vorliegt, wird in *Kap. 4.4.2 & 4.4.3* genauer behandelt. Die Steigungen der Vorwärtsströme von ca. 104 mV/Dek (im Dunkeln) liegen zwischen denen für das thermionische Modell (59 mV/Dek) und dem Fall der Rekombination in der Raumladungszone über Traps (Shockley-Read: 118 mV/Dek). Hierbei ist allerdings noch zu berücksichtigen, daß Flachbandpotentialverschiebungen zu einer Erniedrigung der Werte führen können.

Bei stärkerer Bandverbiegung dagegen scheint die Rekombination unabhängig von der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentration zu sein (*Abb. 4.4.6* hell-grau). Eine Rekombination im Sinne eines thermionisch begrenzten Stromes über die Barriere zum Redoxsystem, wie sie analog an einem Halbleiter-Metall-Kontakt gefunden wird, ist schon alleine deshalb nicht möglich, weil der Diffusionsgrenzstrom für die Reduktion hier nur  $5.7 \text{ mA/cm}^2$  beträgt. Die Steilheiten der halblogarithmisch aufgetragenen Photoströme (genauer wird dann  $\lg(j_{\text{ill}} - j_{\text{Ph, (max)}})$  aufgetragen) zeigen nur geringe Steigungen, die im Bereich um 260 mV/Dek liegen. Wie oben angeführt wird, liegt in diesem Bereich offensichtlich Rekombination über Oberflächenzustände vor.

Abb. 4.4.6: Darstellung des Anstiegsbereiches einer CdSe-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung bei unterschiedlicher Konzentration an  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Die unterschiedlichen Sättigungsstromdichten werden durch eine verstärkte Elektrolytaborption der oxidierten Redoxspezies verursacht. Nach Zugabe der oxidierten Spezies steigt der Vorwärtsstrom im Dunkeln proportional zur Konzentration an. Die Form des Photostromanstiegsbereichs ändert sich signifikant. (50 mV/s, 400 U/min).



Stabile Photoströme sind in Anwesenheit von freiem Cyanid bis annähernd 20 mA/cm<sup>2</sup> möglich, allerdings sinkt die Stabilisierung bei hohen Strömen ab. Bis zu einer Stromdichte von 16 mA/cm<sup>2</sup> ist die Stabilisierung annähernd 1. Dies kann anhand von Ring/Scheiben-Messungen festgestellt werden, bei denen die Stromausbeute 100% beträgt. Da die Detektion von Korrosionsprodukten in alkalischen Elektrolyten selbst bei Zugabe von CN<sup>-</sup> nicht möglich ist, kann eine Störung durch Korrosionsprodukte ausgeschlossen werden.

#### 4.4.2 Messungen unter Vorwärtspolarisation

Werden CdSe-Einkristallelektroden stärker in Vorwärtsrichtung polarisiert, so bildet sich eine Stufe aus, die der diffusionsbegrenzten Reduktion von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  entspricht. Je nach Vorgeschichte der Elektrode erhält man dabei signifikant unterschiedliche Kurvenverläufe. So zeigen frisch präparierte Elektroden, die keinen weiteren Messungen unter starker Belichtung unterzogen worden sind, eine sehr ausgeprägte Hysterese zwischen positivem und negativem Durchlauf. Eine derartige Messung in Anwesenheit von freiem Cyanid ist in Abb. 4.4.7 (1) dargestellt. Die Hysterese zeigt induktives Verhalten, d.h. der Durchlauf in positiver Vorschubrichtung liegt bei positiveren Potentialen als die des negativen Durchlaufes. Je nach Umkehrpotential ist die Hysterese verschieden stark ausgeprägt, d.h. der Verlauf des positiven Durchlaufes verschiebt sich mit negativer werdendem Umkehrpotential zu positiveren Potentialen (siehe auch: Abb. 4.4.12). Zum Vergleich ist in Abb. 4.4.7 noch die oben gezeigte Kennlinie einer CdSe-Elektrode nach Messungen unter Belichtung (siehe auch Abb. 4.4.2) eingezeichnet (2). Im Vergleich zu



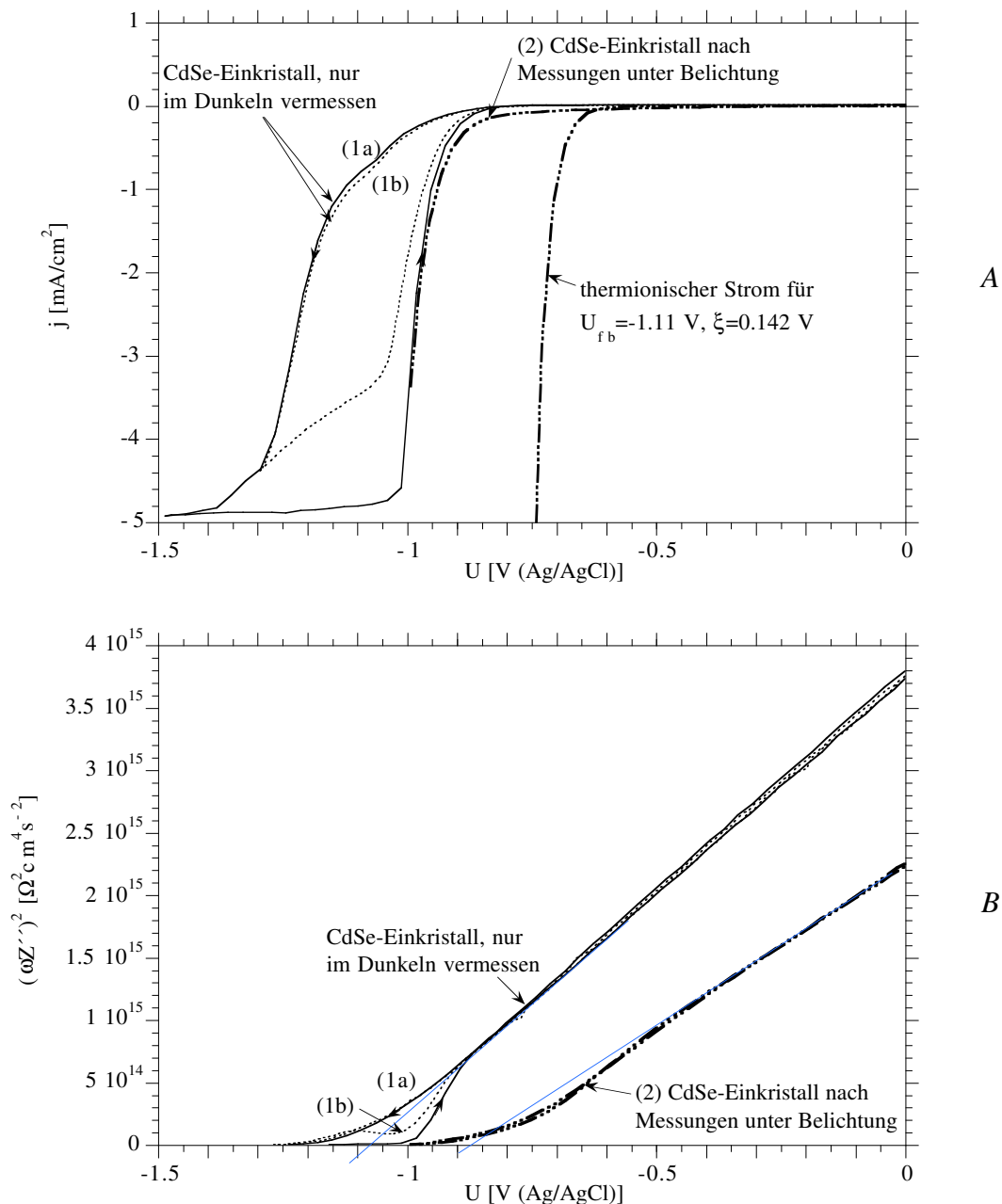


Abb. 4.4.7: CdSe-Einkristallelektrode in Hexacyanoferratelektrolyt mit  $\text{CN}^-$  (0.0125/0.25/0.1/0.5 M). Die Kennlinien (1a & 1b) zeigen eine frisch präparierte Elektrode, die nicht weiter belichtet wurde. Es sind starke Hysteresen mit induktivem Verhalten zu erkennen. Die Kennlinien zeigen im negativen Durchlauf mehrere Stufen und nur geringe Steilheiten, während die Kennlinie im positiven Durchlauf deutlich steiler ist. Zusätzlich ist noch die Kennlinie einer CdSe-Elektrode nach mehreren Messungen unter Belichtung eingezeichnet (2). Die Strom/Spannungskurve ist deutlich zu positiveren Potentialen verschoben und fällt mit dem positiven Durchlauf der Kurven (1) zusammen. Im Teil B der Abbildung sind die zugehörigen Mott-Schottky-Auftragungen eingezeichnet. Im Fall (1) ist das Flachbandpotential gegenüber der Elektrode in (2) um ca. 200 mV zu negativeren Potentialen verschoben. (50 mV/s, 900 U/min, 200 kHz).

dieser Kurve verläuft der negative Durchlauf im Fall der frisch präparierten Elektrode (1) bei deutlich negativeren Potentialen, während der positive Durchlauf mit der Kurve (2) zusammenfällt. Letztere Kennlinie verläuft bis zu einem Umkehrpotential von  $-1.1\text{ V}$  hysteresefrei. Erst längere kathodische Belastung der Elektrode (2) im Diffusionsgrenzstrombereich der Reduktion führt zu einer Veränderung des Verlaufes, und man erhält ein Hystereseverhalten wie unter (1).

Die Ursache für diese Hysterese kann nicht in der Umladung von Oberflächenladungen gesucht werden, weil die geflossene Ladungsmenge zu groß ist, und die Richtung der Hysterese für einen derartigen Prozeß falsch herum verläuft. Der Grund für eine induktiv geformte Hysterese ist deswegen in einer Kopplung von Oberflächenänderung und Ladungstransfer zu suchen. So können Adsorptionsprozesse, wobei das Adsorbat den Ladungstransfer katalysiert bzw. inhibiert, ein derartiges Verhalten initiieren [51]. Im Fall des Hexacyanoferrats liegt die Vermutung nahe, daß dieses Hystereseverhalten mit der Bildung bzw. Entfernung einer Cadmium-Hexacyanoferratschicht zusammenhängt [52, 53, 54, 55]. Die Zusammensetzung dieser Deckschicht ist ähnlich der von Berliner Blau zu formulieren, wobei die Stöchiometrie uneinheitlich ist. Spektroskopische In-Situ-Untersuchungen sprechen aber für einen II-wertigen Eisenkomplex, der der ungefähren Formel  $\text{K}_2[\text{CdFe}(\text{CN})_6]$  entspricht [52, 55]. Wie die durchgeführten Korrosionsmessungen in alkalischer  $\text{NaCN}$ -Lösung (ohne Hexacyanoferrat, siehe *Abb. 4.3.5*) gezeigt haben, ist dort eine ähnliche Hysterese beobachtbar, so daß unsicher bleibt, ob dieses Verhalten zwangsläufig mit einer Cadmiumhexacyanoferrat-Deckschicht gekoppelt ist. Dies wird später noch genauer diskutiert.

Die in *Abb. 4.4.7 (B)* zusätzlich dargestellten Mott-Schottky-Auftragungen zeigen im Fall der frisch präparierten Elektrode (1) ein deutlich negativer liegendes Flachbandpotential von  $-1.11\text{ V}$ , während sich im Fall der belichteten Elektrode ein Flachbandpotential von ca.  $-0.88\text{ V}$  ermitteln läßt.

Ein Vergleich mit dem maximale möglichen Strom (thermionisches Modell) (*Abb. 4.4.7*) zeigt, daß der Vorwärtsstrom deutlich kleiner ist. Selbst der zu positiven Potentialen verschobene Durchlauf in positiver Vorschubrichtung (1a) liegt noch gut  $250\text{ mV}$  negativ von der Kurve des thermionischen Stromes über das Leitungsband, der für eine Bandposition  $E_c^s/e = -1.25\text{ V}$  ( $U_{fb} = -1.11\text{ V}$ ,  $\xi = 0.138\text{ V}$ ) berechnet wurde. Offensichtlich ist die Reduktion des Hexacyanoferrat-Redoxsystems mit einer deutlichen Überspannung behaftet bzw. die Reaktion hinsichtlich ihrer Kinetik gehemmt. Daß es sich bei dem kathodischen Strom um die Reduktion der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Spezies handelt, läßt sich anhand der linearen Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsgrenzstroms bestätigen. Ring/Scheiben-Messungen (Scheibe: CdSe-Einkristall, Ring: Pt) zeigen, daß es sich bei der Stufe um die Reduktion des Hexacyanoferrats handelt. Denn bei Polarisation der CdSe-Scheiben-Elektrode im Bereich der Reduktionsstufe kann am Pt-Ring bei positiver Polarisation ( $U_{Pt} = 0.4\text{ V}$ ) annähernd  $100\%$  des Produktes detektiert werden. Eine Verfälschung des Ergebnisses durch die gleichzeitige Detektion von Korrosions-

produkten des Cadmiumselenids ist weitgehend auszuschließen, weil bei Untersuchungen in Cyanidlösung (aber ohne  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/\text{bzw.}4-}$ ) keine oxidative Detektion von etwaigen Korrosionsprodukten am Pt-Ring möglich ist. Die Auftragung der Grenzströme der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Reduktion gegen  $\sqrt{\omega}$  (Levich-Plot) zeigt einen linearen Verlauf, wie aus Abb. 4.4.8 ersichtlich ist. Der Grenzstrom ist also diffusionskontrolliert. Weiterhin ist eine Proportionalität zwischen den Grenzströmen und der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentration beobachtbar. Letztere Ergebnisse schließen eine deutliche Korrosionsrate aus.

Zur Untersuchung, inwieweit Zeitabhängigkeiten die Form der Hysterese beeinflussen, sind Strom/Spannungskennlinien mit unterschiedlicher Durchlaufgeschwindigkeit aufgenommen worden (Abb. 4.4.9). Wider Erwarten werden die Kennlinien im Bereich der Flanke des positiven Durchlaufes mit sinkender Durchlaufgeschwindigkeit steiler, und die Hysterese wird größer. In der halblogarithmischen Auftragung erhält man Steilheiten bis 17 mV/Dek für eine Durchlaufgeschwindigkeit von 5 mV/s (untere Darstellung). Derartig steile Kennlinien lassen sich nicht durch ein einfaches Ladungstransfermodell (thermionisches Modell) erklären, da hier eine maximale Steigung von 59 mV/Dek auftritt. Offensichtlich ist die Reduktion des Hexacyanoferrats mit einem weiteren Prozeß überlagert. So kann die Auflösung einer vorher gebildeten Oberflächenschicht (z.B. elementares Cadmium) sowohl die Lage des Flachbandpotentials als auch den Ladungstransfer (Katalyse) beeinflussen, so daß sich die Steilheit der Kenn-

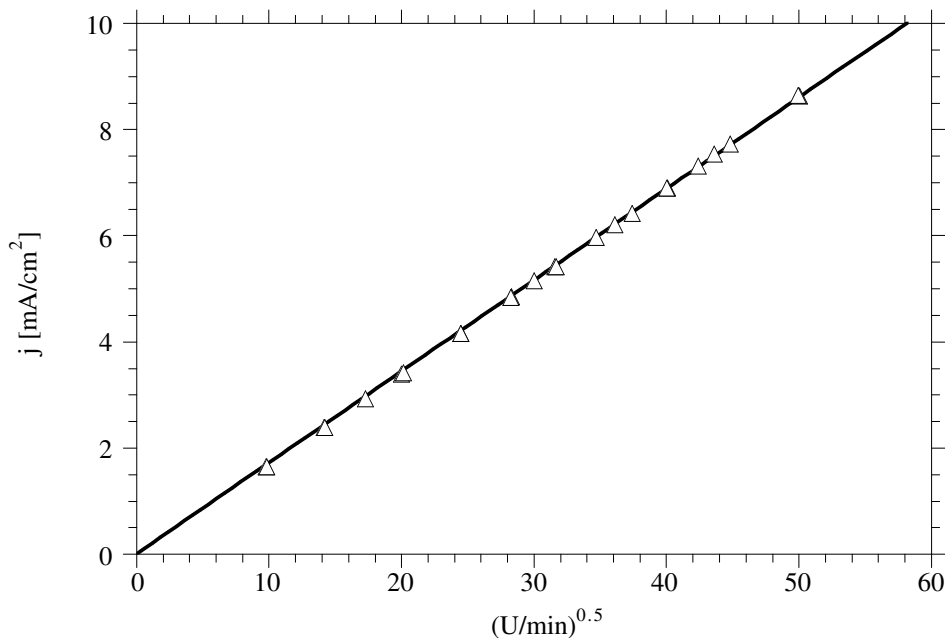


Abb. 4.4.8: Auftragung des Diffusionsgrenzstromes einer CdSe-Einkristallelektrode bei einem Potential von  $-1.5 V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  gegen die Wurzel der Umdrehungsgeschwindigkeit. Die lineare Regression ergibt eine gute Gerade ( $r = 0.99$ ). Der Grenzstrom ist also diffusionsbegrenzt. ( $-1.5 V$ ,  $100\text{-}2500 U/\text{min}$ ).

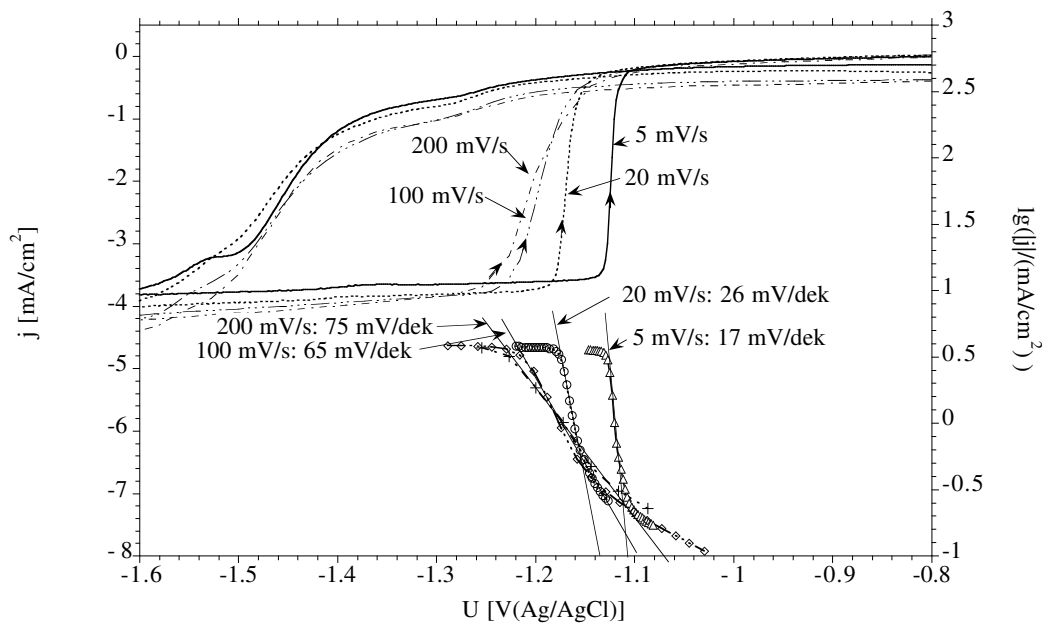


Abb. 4.4.9: Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit. Im oberen Teil sind die Kennlinien im Bereich der Hysterese abgebildet, während im unteren Bereich (rechte Skala) die halblogarithmische Auftragung der Flanke im positiven Durchlauf dargestellt ist (400 U/min).

linie ändert. Mit sinkender Vorschubgeschwindigkeit erhöht sich die Dicke der Oberflächenschicht und die Flanke des positiven Durchlaufes verschiebt sich zu positiveren Potentialen. Da selbst die Kurve mit niedrigster Durchlaufgeschwindigkeit noch deutlich kleinere Ströme aufweist als thermionisch möglich wären, sind die hohen Steilheiten durchaus erklärbar.

#### 4.4.3 Elektrolumineszenzmessungen an CdSe-Elektroden

Zur Untersuchung, ob es sich bei den Vorwärtsströmen eines n-Halbleiters um einen Ladungstransfer über das Leitungs- oder Valenzband handelt, werden im allgemeinen vergleichende Messungen an einem p-Halbleiter der gleichen Verbindung durchgeführt [101, 100, 51]. Dabei wird eine Injektion von Löchern ins Valenzband als Reduktionsstrom im Sperrbereich sichtbar, ohne daß die Elektrode belichtet wird [100, 51]. Entsprechendes gilt für die Injektion von Elektronen in das Leitungsband eines n-Halbleiters [102]. Im Fall des Cadmiumselenids sind p-Halbleiter aufgrund von Selbstkompensationseffekten bisher weder durch Eigen- noch durch Fremddotierung herstellbar, so daß auf diese Technik verzichtet werden muß. An n-Halbleitern führt die Injektion von Löchern dagegen zu einer Rekombination mit Leitungsbandelektronen im Inneren des Halbleiters. Prinzipiell ist ein derartiger Reduktionsstrom nicht eindeutig von einem Vorwärtsstrom über das Leitungsband zu unterscheiden. Mechanistisch spie-

len dabei sowohl die Rekombination über Störstellen (Shockley-Read) als auch die direkte Band-Band-Rekombination (Shockley) eine Rolle. Während es sich bei ersterem Mechanismus meist um einen nicht-strahlenden Prozeß handelt, ist letzterer Effekt häufig optisch detektierbar. Da es sich im Fall der Cd-Chalkogenide um Halbleiter mit direkter Bandlücke handelt, ist eine Beobachtung von Band-Band-Rekombination im Fall der Injektion von Löchern wahrscheinlich.

In Abb. 4.4.10 ist eine Messung der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit vom Potential einer frisch präparierten CdSe-Einkristallelektrode zu sehen. Die Messung wurde in Hexacyanoferratelektrolyt mit zusätzlichem Cyanid durchgeführt ( $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]/NaCN/KOH$ : 0.0125/0.25/0.1/0.5 M). Die Lumineszenzströme werden mit einer Photodiode detektiert (siehe Kapitel 3.4). Die relative Stromauflösung der Photodiode ist besser als 5 pA.

Negativ von -0.7 V ist ein kleines Lumineszenzsignal zu erkennen, das sein Maximum bei einem Potential von ca. -1.24 V erreicht. Die maximal erhaltenen Lumineszenzintensitäten liegen bei ca. 20 nA. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß bei dem vorliegenden Meßaufbau nur ein Bruchteil der abgestrahlten Intensität detektiert wird. Die tatsächlichen Lumineszenzströme dürften also deutlich größer sein (Faktor 10).

Bei Potentialen negativ von ca. -1.26 V sinkt die Lumineszenz erheblich ab. Im positiven Durchlauf ist bis zu einem Potential von ca. -1 V kein Lumineszenzsignal zu erkennen. Erst bei größeren Potentialen steigt der Lumineszenzstrom wieder an, bis er

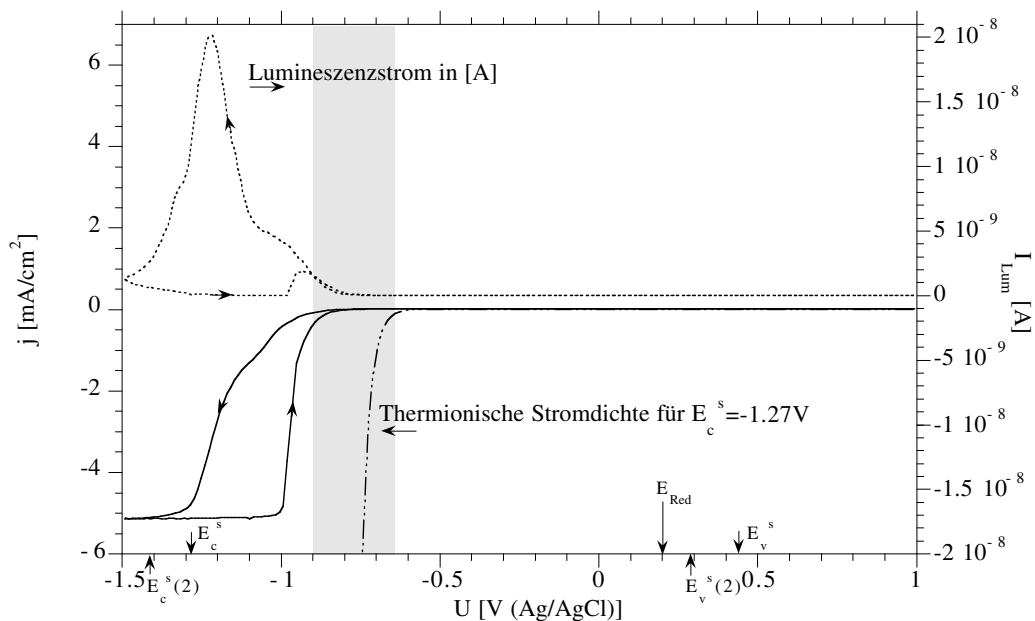
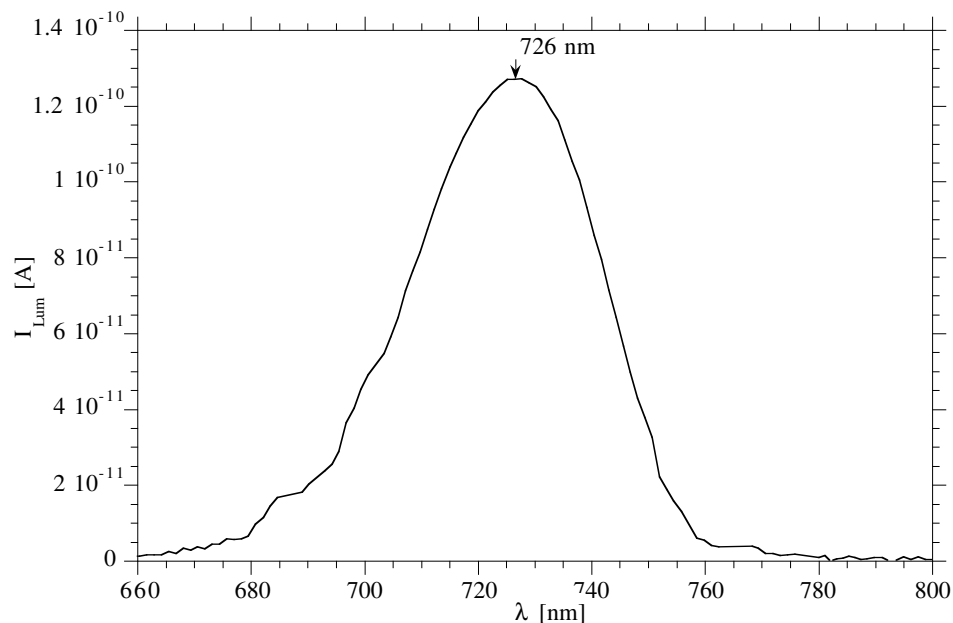


Abb. 4.4.10: Potentialabhängige Lumineszenzmessung einer CdSe-Elektrode in  $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$  mit zusätzlichem Cyanid. Ab einem Potential von -0.7 V läßt sich Lumineszenz beobachten und ab ca. -1.25 V wird sie gelöscht. ( $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]/NaCN/KOH$ : 0.0125/0.25/0.1/0.5 M, 20 mV/s, 900 U/min).

die Kurve des negativen Durchlaufes erreicht. Interessanterweise fällt der erneute Einsatz des Lumineszenzstromes mit der Anstiegsflanke der Strom/Spannungskurve im positiven Durchlauf zusammen. Es liegt offensichtlich ein Zusammenhang zwischen der Hysterese der  $j/U$ -Kurve und dem Lumineszenzverlauf vor. Zusätzlich ist in *Abb. 4.4.10* noch die Bandlage des CdSe-Halbleiters für den Sperrbereich eingezeichnet. Offensichtlich ist bei einem Redoxpotential, das noch 250 mV oberhalb der Valenzbandkante liegt, eine Injektion von Löchern möglich. Eine Flachbandpotentialverschiebung ist bis zu einem Potential von ca. -1 V auszuschließen. Aber selbst bei dem Potential der maximalen Lumineszenz von ca. -1.25 V beträgt die Flachbandpotentialverschiebung nur annähernd 130 mV und das Redoxpotential liegt immer noch oberhalb der Valenzbandkante (2).

Daß es sich tatsächlich um einen Band-Band-Rekombinationsprozeß handelt, läßt sich anhand der *Abb. 4.4.11* erkennen. Sie zeigt ein Spektrum des Lumineszenzsignals bei einem konstanten Potential von -1.25 V. Maximales Signal erhält man bei einer Wellenlänge von 726 nm. Die resultierende Photonenenergie  $E_{Ph} = 1.71$  eV entspricht annähernd exakt der Bandlücke von CdSe ( $E_g = 1.72$  eV [56]) bei Raumtemperatur.

Die Größe des Lumineszenzsignals steigt sowohl mit der Konzentration der oxidierten Spezies als auch der Rotationsgeschwindigkeit an. In Abwesenheit der oxidierten Spezies ist im gesamten Potentialbereich kein Signal zu beobachten. Ein direkter Einfluß

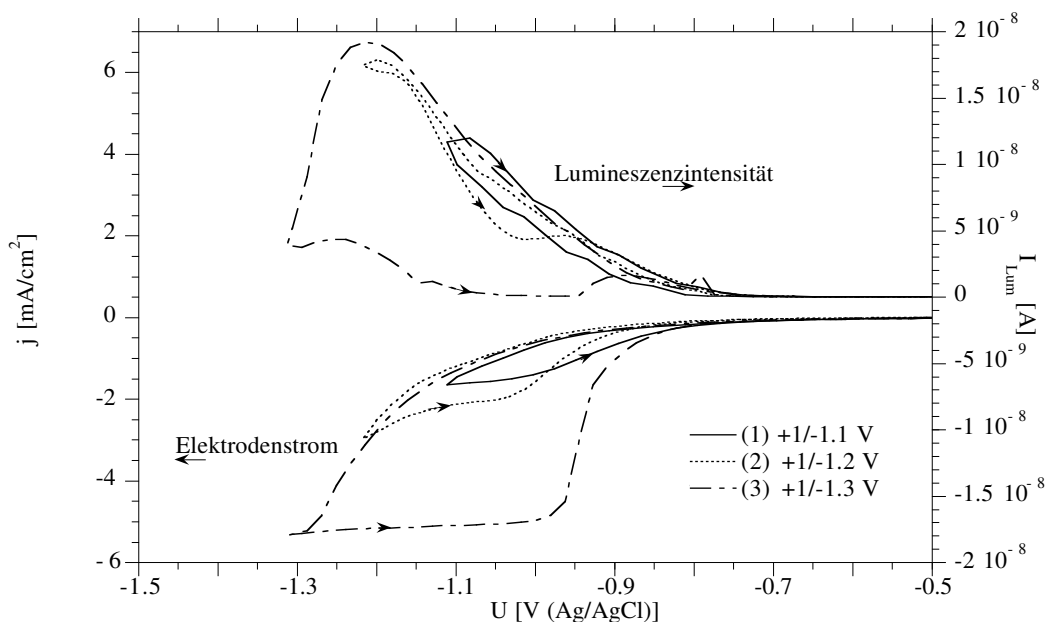


*Abb. 4.4.11: Spektrale Lumineszenzmessung einer CdSe-Einkristall-Elektrode in Hexacyanoferrat mit zusätzlichem Cyanid ( $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]/NaCN/KOH$ : 0.0125/0.25/0.1/0.5 M). Die Messung wurde bei einem konstantem Potential von -1.25 V und einer Rotationsgeschwindigkeit von 900 U/min aufgenommen. Das Maximum der Lumineszenzintensität liegt bei ca. 726 nm bzw. einer Energie von ca. 1.71 eV.*

der reduzierten Form des Hexacyanoferrats ist nicht vorhanden. Das Lumineszenzsignal geht also mit dem Reduktionsstrom einher. Eine vermutete Linearität zwischen Stromdichte und Lumineszenzsignal läßt sich quantitativ nur schlecht reproduzieren. So sind die Intensitäten von den unterschiedlichsten Faktoren abhängig wie der Vorbehandlung der Elektrode, der Meßzeit und der Vorschubgeschwindigkeit etc. Wie weiter unten noch diskutiert werden soll, beeinflussen auch Zeiteffekte die Intensität des Lumineszenzsignals.

Die Löschung der Lumineszenz im negativen Durchlauf ist eindeutig potentialabhängig. So zeigen cyclovoltamogrammetrische Untersuchungen, daß bis zu einem Umkehrpotential von ca.  $-1.2$  V keine Löschung vorliegt (siehe *Abb. 4.4.12*). Die Hysterese des Lumineszenz/Potential-Verlaufes ist dann nur gering. Polarisiert man dagegen negativer als  $-1.25$  V, so sinkt das Lumineszenzsignal wieder ab. Neben den Potentialeffekten treten aber auch noch Zeitabhängigkeiten auf. So tritt eine vollständige Löschung der Lumineszenz erst im positiven Durchlauf der Kurve (3a) bei einem Potential auf, das positiv von dem des Maximums liegt. Ein signifikanter Lumineszenzstrom ist dann erst wieder bei einem Potential von  $-1$  V zu beobachten

Besser noch als in der obigen Abbildung ist der Zusammenhang zwischen einsetzendem Lumineszenzstrom und der Hysterese im Vorwärtsstromverhalten in der halblogarithmischen Darstellung aus *Abb. 4.4.13* ersichtlich. Zum Vergleich ist noch der therm-



*Abb. 4.4.12: Abhängigkeit der Lumineszenzintensität vom Umkehrpotential. Erst bei einem Potential von ca.  $-1.25$  V tritt Lumineszenzlöschung auf (3). Neben Potentialeffekten beeinflussen auch noch Zeiteffekte die Form der Lumineszenzkurve. Zusätzlich ist noch die Strom/Spannungskurve eingezeichnet (linke Skala). (50 mV/s (1) bzw. 20 mV/s (2,3), 900 U/min)*

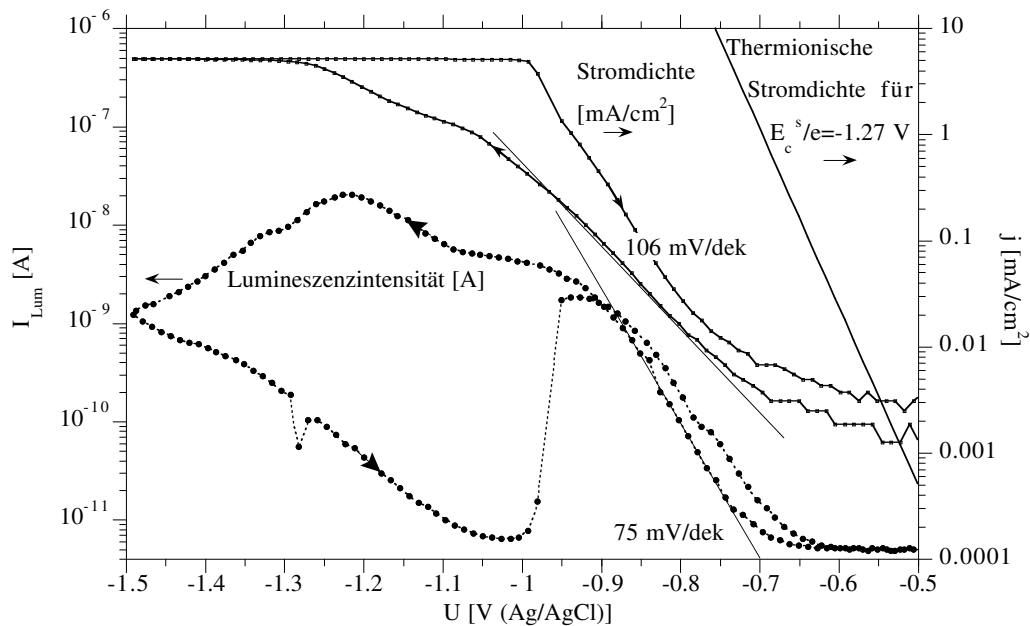


Abb. 4.4.13: Halblogarithmische Auftragung der Lumineszenzintensität (gepunktet, linke Skala) und Elektrodenstromdichte (durchgezogen, rechte Skala) gegen das Potential. Zum Vergleich ist noch der thermionische Strom für  $E_c^s/e = -1.27$  V aufgetragen.

ionische Strom für die Bandposition im Sperrbereich ( $E_c^s/e = -1.27$  V) eingezeichnet worden. Der annähernd sprunghafte Einsatz des Lumineszenzstromes im positiven Durchlauf fällt mit der Flanke des Vorwärtsstromes zusammen. Der sprunghafte Anstieg der Lumineszenz bestätigt die hohen Steilheiten der halblogarithmischen Auftragung der Vorwärtsströme in diesem Bereich. So werden bei niedrigen Vorschubgeschwindigkeiten Steilheiten unter 60 mV/s gefunden (Abb. 4.4.9).

Weiterhin auffällig ist in Abb. 4.4.13, daß bei der Löschung der Lumineszenz die Intensität nicht direkt auf null abfällt. Der annähernd lineare Bereich zwischen -1.4 und -1.1 V (positiver Durchlauf) in der halblogarithmischen Darstellung bedeutet, daß es sich um einen exponentiellen Abfall handelt. Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s ergibt sich eine Abklingzeit von ca. 15 sec. Ähnliche lange Abklingzeiten werden auch bei Potentialsprungmessungen beobachtet (nicht gezeigt), wobei aus dem Sperrbereich zu Potentialen im Vorwärtsstrombereich gesprungen wird. Die Zeitabhängigkeiten zeigen allerdings keinen exponentiellen Verlauf wie man ihn nach obiger Vermutung erhalten würde, sondern gehorchen eher einen logarithmischen Verlauf. Eine einfache Interpretation der Zeitabhängigkeiten ist also nicht möglich.

Im Gegensatz zu den nur schlecht reproduzierbaren Steigungen der Vorwärtsströme zeigen die Lumineszenzströme in der halblogarithmischen Auftragung einheitliche



Steigungen von ca. 75 mV/dek. Dabei sind die Steigungen im negativen und positiven Durchlauf annähernd gleich. Der lineare Abschnitt in der halblogarithmischen Auftragung der Lumineszenz liegt zwischen -0.65 und -0.9 V. In diesem Bereich ist der Elektrodenstrom kleiner als  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  und zeigt in der halblogarithmischen Auftragung keine Linearität. In Abbildung 4.4.10 ist dieser Bereich durch eine graue Hinterlegung hervorgehoben.

Aufgrund der zu positiveren Potentialen verschobenen Bandlage der CdSe-Elektroden bei Abwesenheit von Cyanid ist die Injektionsrate von Löchern deutlich geringer, und es werden keine oder nur schwache Lumineszenzsignale erwartet. In Abb. 4.4.14 ist eine potentialabhängige Elektrolumineszenzmessung einer frisch präparierten CdSe-Einkristallelektrode ohne zusätzliches Cyanid zu sehen. Die Messung wurde in Hexacyanoferratelektrolyt ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{NaCN}/\text{KOH}:0.0125/0.25/0/0.5 \text{ M}$ ) durchgeführt. Die Strom/Spannungskennlinie zeigt eine induktive Hysterese ähnlich der Situation in Anwesenheit von Cyanid (vgl. Abb. 4.4.10). Der Vorwärtsstrom setzt deutlich früher ein, wie es für das positiv verschobene Flachbandpotential zu erwarten ist. Entsprechend ist der Lumineszenzverlauf verschoben: So erhält man ohne Cyanid ein Maximum bei -1.12 V ( $E_c^s/e = -1.15 \text{ V}$ ), während in cyanidhaltiger Lösung der maximale Wert bei -1.25 V ( $E_c^s/e = -1.27 \text{ V}$ ) liegt. Damit ist selbst bei einem energetischen Abstand des Redoxpotentials von sogar 350 mV noch Injektion ins Valenzband möglich. Allerdings sinkt die Intensität um den Faktor 100 ab. Die Charakteristik des Lumi-

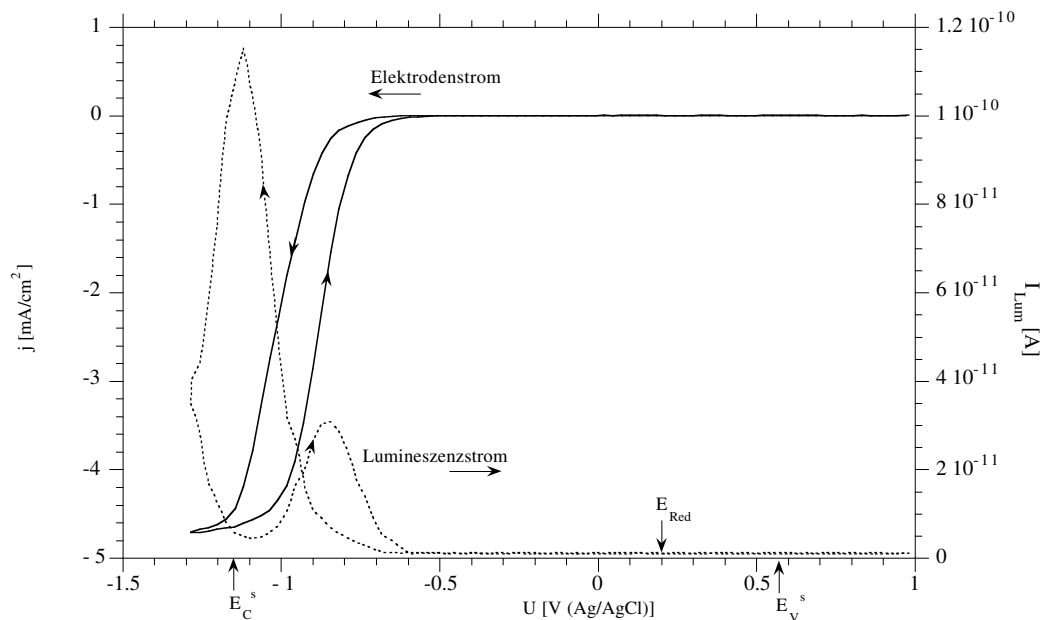


Abb. 4.4.14: Strom- und Lumineszenzverlauf in Abhängigkeit des Potentials ohne zusätzliches Cyanid. Die Charakteristik ist annähernd identisch zum Fall in cyanidhaltiger Lösung (Abb. 4.4.10). Die Kennlinien sind aber anodisch verschoben. (50 mV/s, 900 U/min).

neszenzverlaufes ist identisch mit der Situation in cyanidhaltiger Lösung. So wird die Lumineszenzintensität auch im Bereich der Stufe gelöscht (negativer Durchlauf), während bei positiver Durchlaufrichtung die Lumineszenz im Bereich der Flanke ( $j/U$ -Kurve) wieder ansteigt.

Die Lumineszenzerscheinungen an CdSe-Halbleitern werden zwar durch die Anwesenheit von Cyanid beeinflusst (Bandlage), offensichtlich aber nicht allein bestimmt.

#### 4.5 Stationäre Impedanzmessungen

Zur Überprüfung des Frequenzverhaltens der Halbleiterelektroden im Elektrolyten sind stationäre Impedanzmessungen durchgeführt worden. Hierzu wird bei einem konstanten Potential ein gesamtes Frequenzspektrum durchgeföhren. Die Frequenzen liegen bei den hier durchgeföhrenen Untersuchungen zwischen 0.1 Hz und 1 MHz. Höhere Frequenzen als 1 MHz sind gerätetechnisch nicht mehr meßbar.

Da grundsätzlich alle Elektroden sowohl in Polysulfid- als auch in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ähnliche Impedanzspektren zeigen, soll das Verhalten exemplarisch für den Fall der CdSe-Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt gezeigt werden.

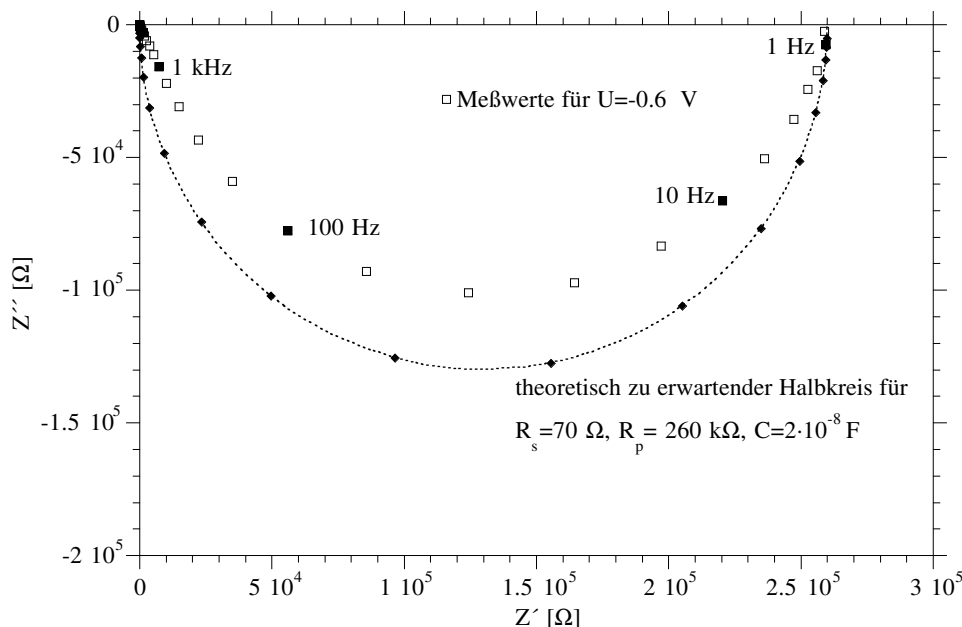


Abb. 4.5.1: Impedanzspektrum einer CdSe-Einkristallelektrode in Hexacyanoferratelektrolyt bei einem Potential von  $-0.6$  V. Die Frequenz wurde in einem Bereich zwischen 1 Hz und 100 MHz variiert. Zusätzlich ist der Halbkreis eines  $R_s$ - $R_p$ / $C$ -Ersatzschaltbildes eingezeichnet, dessen Parallelwiderstand  $R_p$  mit dem der Messung übereinstimmt. (900 U/min,  $U = -0.6$  V<sub>Ag/AgCl</sub>)

In Abb. 4.5.1 ist das Impedanzspektrum der CdSe-Elektrode im Sperrbereich (-0.6 V) gezeigt. Die Meßwerte ergeben einen gestauchten Halbkreis, wie der Vergleich mit dem theoretisch zu erwartenden Halbkreis zeigt. Derartige Spektren lassen sich nicht mehr durch ein einfaches Ersatzschaltbild anpassen sondern bedürfen weiterer komplizierter Glieder. So wird bei abgeflachten Halbkreisen häufig ein Konstant-Phasen-Element (CPE) eingeführt [21]. Die Interpretation der CPE ist unsicher, obwohl derartiges Verhalten an Halbleiter/Elektrolyt-Kontakten häufig beobachtet wird. Meist werden für das Auftreten der CPE Oberflächenrauigkeiten verantwortlich gemacht [17, 21].

Selbst ein Fit mit einer CPE ist jedoch nicht in der Lage, obiges Verhalten zu beschreiben. So treten im hochfrequenten Ast des Spektrums erhebliche Abweichungen auf, die nur durch weitere R/C-Glieder angepaßt werden können. Die Interpretation derartiger komplizierter Ersatzschaltbilder ist schwierig, und von einer Auswertung wurde aus diesem Grunde abgesehen.

Aus diesem Grund wird zur Auswertung der Raumladungskapazität nur der hochfrequente Ast im Bereich zwischen 10 kHz und 1 MHz verwendet. In diesem Frequenzbereich lassen sich die Meßwerte gut mittels eines einfachen  $R_s$ - $R_p$ /C-Gliedes anpassen, wie aus Abbildung 4.5.2-A ersichtlich ist. Die Erweiterung des auszuwertenden Bereichs bis zu Frequenzen von 100 Hz zeigt schon deutliche Abweichungen. In Abbil-

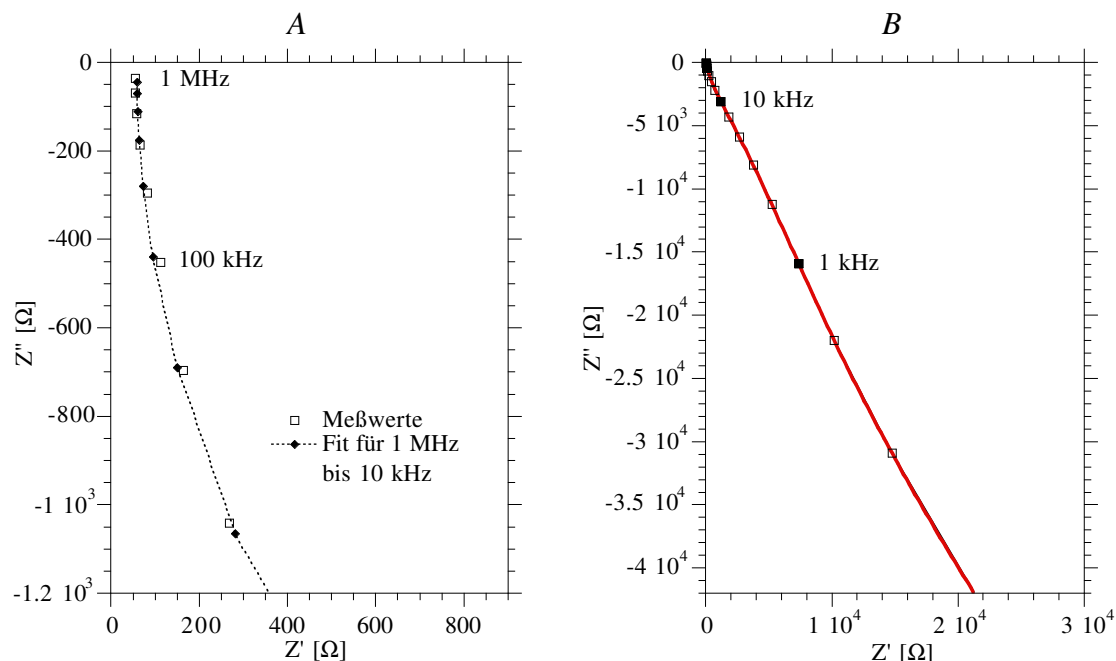


Abb. 4.5.2: Hochfrequenter Ast des Impedanzspektrums aus Abb. 4.5.1 (-0.6 V). Die rechte Abbildung (B) zeigt die Werte für Frequenzen zwischen 250 Hz und 1 MHz. Links ist der Bereich zwischen 40 kHz und 1 MHz abgebildet (A). Zusätzlich ist noch der Fit für ein R-R/C-Glied mit eingezeichnet (A). ( $R_s = 58 \Omega$ ,  $R_p = 5.6 \text{ k}\Omega$ ,  $C = 4 \cdot 10^{-9} \text{ F}$ ).

dung 4.5.2-B ist zu erkennen, daß zu niedrigeren Frequenzen nicht ein Halbkreis beschrieben wird, sondern die  $Z'/Z''$ -Darstellung annähernd linear verläuft. Bei genauerer Betrachtung ist sogar eine leichte S-Form zu erkennen. Offensichtlich ist noch mindestens ein weiteres  $R/C$ -Glied an der Wechselstromantwort beteiligt, das sich ab Frequenzen kleiner als 10 kHz bemerkbar macht. Das im hochfrequenten Bereich mehrere Zeitkonstanten beobachtet werden, ist nicht weiter verwunderlich, wenn man sich die Ergebnisse der Photokapazitätsmessungen anschaut (Kap. 4.6). Denn die Anwesenheit von Störstellen mit unterschiedlicher energetischer Tiefe macht sich durch mehrere Zeitkonstanten bemerkbar. Je nach Geschwindigkeit des Ladungsaustausches zwischen

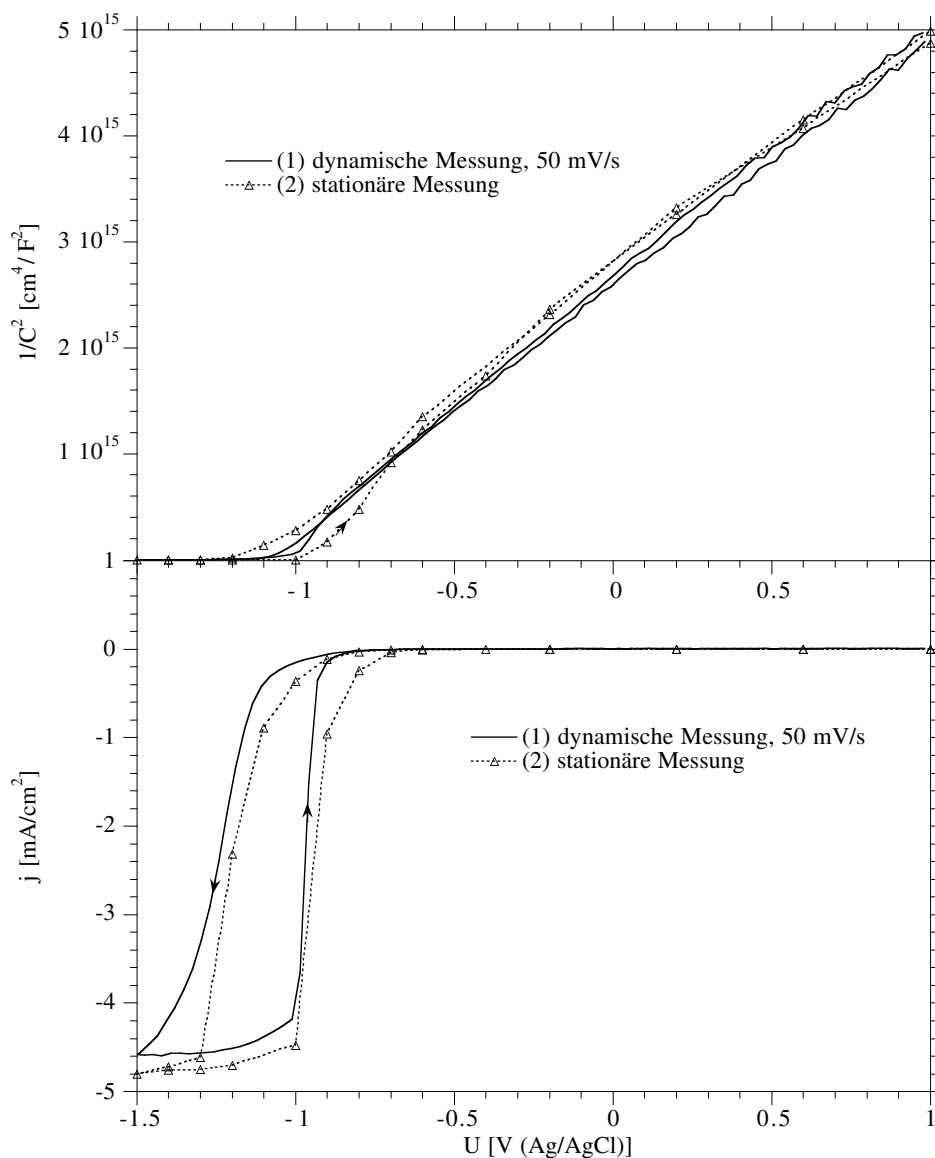
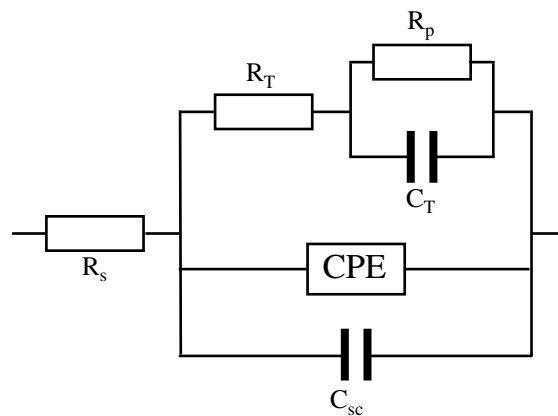


Abb. 4.5.3: Vergleich der Kennlinien aus den dynamischen (1) und stationären (2) Impedanzmessungen. In der oberen Darstellung (A) ist  $1/C^2$ , unten (B) ist  $j$  gegen das Potential aufgetragen. Die Übereinstimmung der Kapazitätswerte aus den stationären und dynamischen Messungen ist ausreichend gut.

dem Störstellenzustand und den Bändern wird die kapazitive Antwort bei unterschiedlichen Frequenzen beobachtet. Eine Auswertung mittels des Ersatzschaltbildes aus *Abbildung 5.4.2* gestaltet sich jedoch als schwierig, da das zweite R/C-Glied nicht die Beteiligung der CPE ersetzt. Insgesamt ist also ein Ersatzschaltbild nötig, das sowohl ein zweites R/C-Glied als auch ein Konstant-Phasen-Element beinhaltet (*Abb. 4.5.4*). Wegen der Komplexität einer Modellierung für dieses Ersatzschaltbild und der daraus resultierenden Mehrdeutigkeit der Interpretation, wird auf einen Auswertungsversuch verzichtet und nur der hochfrequente Ast zwischen 10 kHz und 1 MHz zur Überprüfung der dynamischen Impedanzmessungen ausgewertet. Während bei den stationären Impedanzmessungen mittels eines  $R_s$ - $R_p/C_{sc}$  (siehe *Abb. 2.3.1*) ausgewertet wird, kommt bei den dynamischen Impedanzmessungen eine Serienschaltung von Widerstand und Kapazität ( $R_s$ - $C_{sc}$ ) zum Einsatz (vgl. *Abb. 2.3.1* grau schraffiert).

In *Abbildung 4.5.3* ist der Vergleich zwischen einer dynamischen und einer stationären Messung dargestellt. Die Mott-Schottky-Auftragung zeigt nur geringe Differenzen in der Auswertung zwischen der dynamischen Messung und den stationären Werten. Lediglich im Bereich zwischen -0.7 und -1.2 V treten deutlichere Unterschiede auf. Die Charakteristik der Kurve bleibt aber auch in diesem Fall erhalten. Nur die Größe der Hysterese steigt an. Dieser Bereich wird jedoch für eine Extrapolation des Flachbandpotentials nicht herangezogen, weil hier schon merkliche Vorwärtsströme vorhanden sind (*Abb. 4.5.3-B*). Eine Auswertung der dynamischen Messung zur Extrapolation auf das Flachbandpotential  $U_{fb}$  ist deswegen erlaubt, und man erzielt hinreichend gute Ergebnisse.



*Abb. 4.5.4:* Ersatzschaltbild bei Anwesenheit einer zusätzlichen Zeitkonstante.  $R_T$  und  $C_T$  sind die zusätzlichen Elemente.

Die Übereinstimmung der Strom/Spannungskennlinien (*B*) ist weniger gut. Auffällig ist, daß sowohl im negativen als auch im positiven Durchlauf der Vorwärtstrom im Fall der stationären Messung bei positiveren Potentialen einsetzt, während die Halbstufenpotentiale annähernd identisch zwischen (1) und (2) sind. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Aufnahmezeiten der Messung um Dimensionen differieren. So wird eine dynamische Messung im Minutenbereich aufgezeichnet, während die stationäre Messung sich über 8 h erstreckt. Die Charakteristik der Kennlinie bleibt im stationären Fall ebenfalls erhalten; so ist die Richtung der Hysterese und die Potentialdifferenz zwischen negativem und positivem Durchlauf in beiden Fällen annähernd gleich.

## 4.6 Photokapazitätsmessungen

In Kapitel 4.2 sind schon dynamische Kapazitätsmessungen unter Belichtung gezeigt worden. Dabei tritt im Gegensatz zu den Messungen an CdTe-Einkristallen eine deutliche Veränderung der Steigung auf. Dieses Verhalten lässt sich nicht durch eine lichtinduzierte Flachbandpotentialverschiebung erklären [75], die allein eine Verschiebung der Mott-Schottky-Geraden auf der Potential-Achse bewirkt. Experimentell erhält man jedoch einen über annähernd den gesamten Potentialbereich gekrümmten Verlauf der  $(\omega Z'')^2$ -Werte (Abb. 4.6.1, siehe auch Abb. 4.2.3). Die bestimmten Flachbandpotentiale deuten auf eine im Vergleich zum Dunkeln positiv verschobene Bandkante hin, und die Steigung der Mott-Schottky-Geraden nimmt deutlich ab. Unter der Verwendung des einfachen Ersatzschaltbildes für die Mott-Schottky-Auftragung ist die Steigung der Geraden umgekehrt proportional zur Dotierkonzentration. Eine Verringerung der Steigung lässt also eine lichtinduzierte Änderung der Störstellenkonzentration in der Raumladungszone vermuten. Eine Ursache für derartiges Verhalten können zusätzliche Akzeptoren- bzw. Donatoren-Traps (sogenannte Haftstellen) sein.

Zustände innerhalb der Bandlücke, die kapazitiv unter Belichtung beobachtbar sind, sollten aufgrund ihrer energetischen Lage auch durch Anregung mit Licht bei Wellenlängen mit Energien kleiner als die Bandlücke auftreten (vgl. Kap. 2.5). Eine entspre-

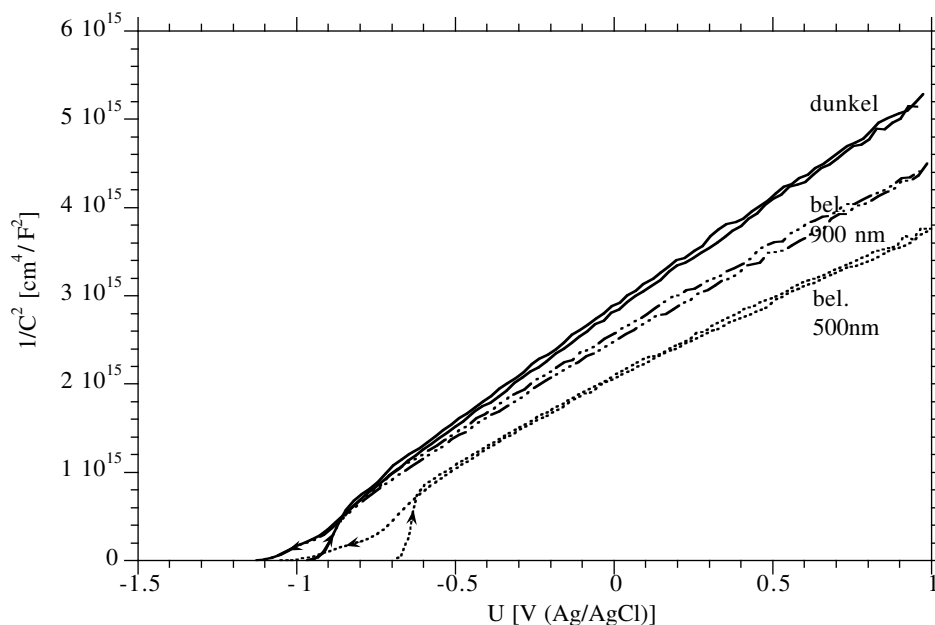


Abb. 4.6.1.: Mott-Schottky-Auftragung einer CdSe-Einkristallelektrode mit einer Dotierung von  $2 \cdot 10^{15}$  in Hexacyanoferratelektrolyt mit NaCN im Dunkeln und unter monochromatischer Belichtung. Im Fall der 500 nm-Belichtung tritt ein Photostrom auf ( $E_{\text{gap}} \geq h\nu$ ), während im Fall der 950 nm-Belichtung kein Photostrom mehr beobachtbar ist. In beiden Fällen tritt eine deutliche Steigungsänderung auf. (200 kHz, 50 mV/sec,  $N_D = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )

Messung	0.9/-0.5 V	0/-0.5
dunkel	-1.11	-1.09
500nm	-1.12	-1.03
950nm	-1.20	-1.13

*Tabelle 4.6.1: Flachbandpotentiale unter Belichtung mit Licht verschiedener Wellenlänge. In der 2. Spalte wird das Flachbandpotential über den gesamten Bereich extrapoliert, während es in der 3. Spalte nur über den Potentialbereich von 0 bis -0.5 V ermittelt wird.*

chende Kapazitätsmessung einer niedrigdotierten CdSe-Einkristallelektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt unter Belichtung bei verschiedenen Wellenlängen ist in *Abb. 4.6.1* gezeigt.

Die Mott-Schottky-Auftragung zeigt eine deutliche Abnahme der Steigung unter Belichtung. Diese Änderungen der Mott-Schottky-Steigungen sind reversibel. Während bei der Belichtung mit 500 nm noch große Photoströme erhalten werden, sind bei Belichtung mit 950 nm keine Photoströme mehr meßbar. Gleichzeitig zeigen beide belichteten Messungen ein mehr oder weniger deutliches Abknicken des Kapazitätsverlaufes bei stärkerer Bandverbiegung. Wertet man das Flachbandpotential über den gesamten Potentialbereich zwischen +1 und -0.9 V aus (lineare Regression), so führt diese Krümmung im Vergleich zum Dunkelfall zu negativen Flachbandverschiebungen unter Belichtung. Eine solche Veränderung ist nicht erklärbar, weil unter Belichtung Löcher erzeugt werden, die eine positive Aufladung des Halbleiters hervorrufen sollten. Deswegen muß diese Steigungsänderung ähnlich einem lichtinduzierten Dotierungsprofil interpretiert werden. Entsprechend ist eine Extrapolation des Flachbandpotentials bei schwacher Bandverbiegung durchzuführen. Eine Auswertung im Potentialbereich zwischen 0 und -0.5 V(Ag/AgCl) führt zu einer positiven Flachbandverschiebung (50 mV) im Fall der 500 nm-Belichtung, währendunter 950 nm-Belichtung immer noch ein negativer liegendes Flachbandpotential erhalten wird. Die entsprechenden Werte sind in *Tabelle 4.6.1* dargestellt. Diese wellenlängenabhängigen Änderungen der Kapazität werden genauer anhand von Photokapazitätsspektren untersucht. Bei einem konstanten Potential im Sperrbereich werden –analog der Photostromspektroskopie– bei unterbrochener Belichtung nicht nur die Stromänderungen sondern zusätzlich noch Imaginär- ( $Z''$ ) und Realteil ( $Z'$ ) detektiert.

Eine Messung ist in *Abb. 4.6.2* abgebildet, wobei entsprechend dem einfachen Ersatzschaltbild für die Raumladungszone ( $R_s, C_{sc}$  in Reihe)  $\Delta C = 1/\omega \Delta Z''$  aufgetragen worden ist. Die Verwendung dieses einfachen Ersatzschaltbildes ist unter der Annahme vertretbar, daß die Änderung von  $Z''$  tatsächlich nur auf die Änderung der

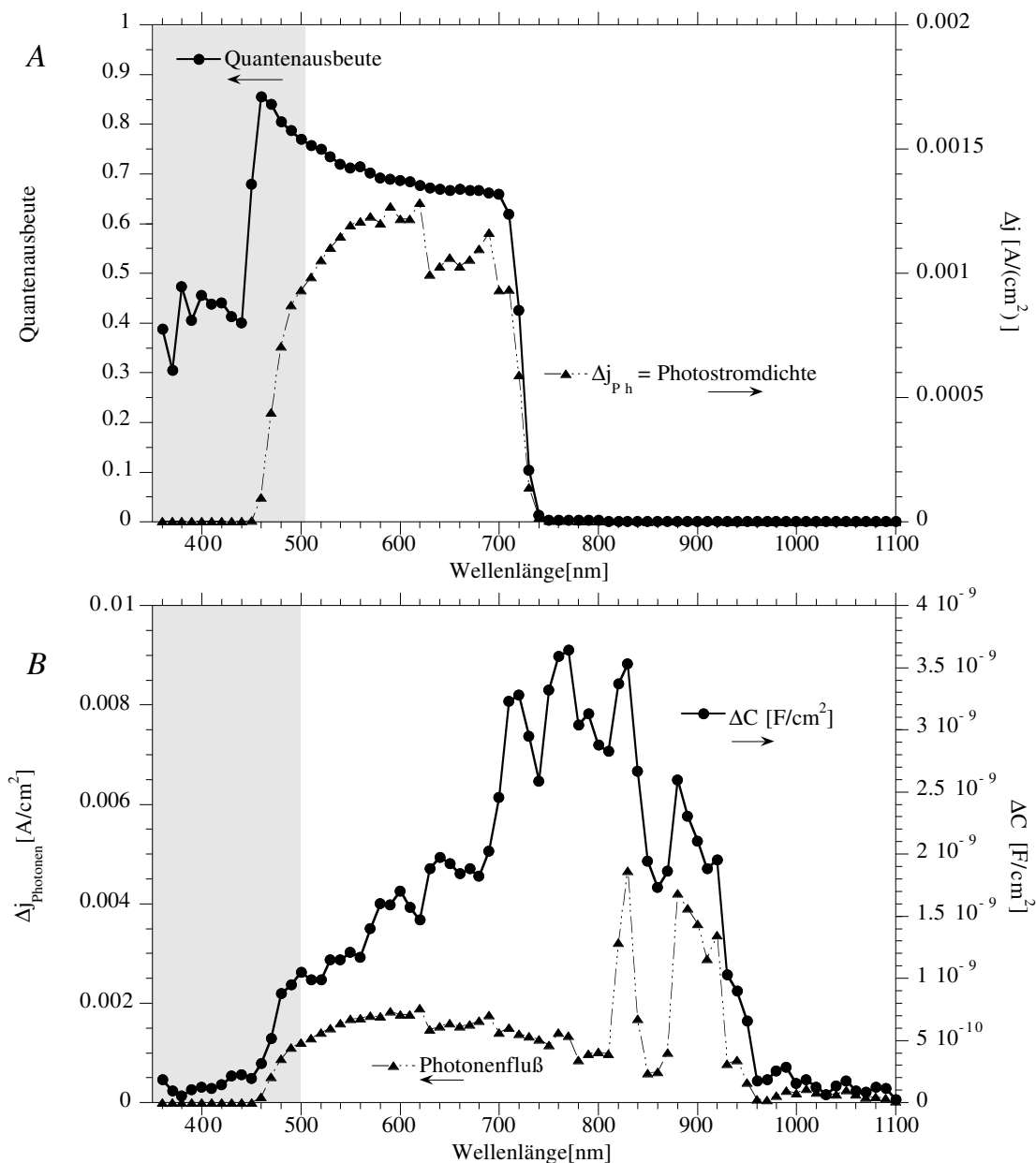


Abb. 4.6.2: Photostrom (A) und Kapazitätsänderung (B) unter monochromatischer Belichtung bei verschiedenen Wellenlängen. In der oberen Abbildung ist der Photostrom und die Quantenausbeute aufgetragen. Der graue Streifen markiert den Wellenlängenbereich, in dem die Elektrolytaborption die Photostromantwort bestimmt. Hier sind die Quantenausbeuten nicht aussagekräftig, weil schon kleine Unterschiede in der Elektrodeneintauchtiefe zu großen Stromunterschieden führen. Entsprechend muß die abfallende Flanke der Quantenausbeute zwischen 450 und 550nm interpretiert werden.

Wie aus untenstehender Grafik (B) ersichtlich ist, folgt das Kapazitätsspektrum nicht direkt dem Photonенfluß des Lampenspektrums (korrigierte Photodiodenstromdichte in [ $A/cm^2$ ]), wie man es für eine Flachbandverschiebung erwarten würde. Allerdings sind Korrelationen bei einzelnen Peaks (830 nm, 900nm) zu erkennen. (200 kHz,  $U_{Ag/AgCl}=+1V$ ,  $N_D \approx 2 \cdot 10^{15} cm^{-3}$ )



Raumladungskapazität zurückzuführen ist. Denn zusätzliche Prozesse, die mit Faraday'schen Strömen zusammenhängen, sind im Sperrbereich zu vernachlässigen. Außerdem wird bei sehr hohen Frequenzen gemessen, so daß nur Prozesse mit sehr kleiner Zeitkonstante erfaßt werden. Deswegen ist die Beeinflussung durch Ladungstransferprozesse verschwindend.

Wie aus *Abbildung 4.6.2-B* ersichtlich ist, erhält man maximale Kapazitätsänderungen bei einer Wellenlänge von ca. 770 nm, was einer Energie von ca. 1.61 eV entspricht. Der Photostrom ist entsprechend der Bandlücke von CdSe (1.72 eV) bei dieser Wellenlänge verschwindend klein. Weder das Photostromspektrum noch der spektrale Verlauf des Photonenflusses korrelieren also direkt mit dem Kapazitätsspektrum. Im Detail sind schwächere Abhängigkeiten zwischen Photonenfluß und Kapazitätsverlauf zu erkennen. So treten bei hohen Photonenflüssen (Peak) relativ zu den Nachbarregionen hohe Kapazitätsänderungen auf. Der spektrale Kapazitätsverlauf muß also neben der Intensitätsabhängigkeit mindestens mit einer weiteren spektralen Verteilung überlagert sein.

Das Auftreten einer zusätzlichen spektralen Verteilung sowie einer Kapazitätsänderung bei Beleuchtung mit niederenergetischem Licht bekräftigt die Vermutung der Anwesenheit von tiefen Donorzuständen, die unter Belichtung ionisiert werden und damit zu einer Verkleinerung der Raumladungszone führen. Die spektrale Verteilung der Kapazitätsänderung läßt allerdings keinen einfachen Zusammenhang erkennen, was durch eine fehlende Normierung auf das Photonenspektrum zurückzuführen ist.

Das im oberen Teil der *Abbildung 4.6.2* gezeigte Quantenausbeutespektrum (des Photostroms) zeigt einen Anstieg der Quantenausbeute zu niedrigen Wellenlängen, während ab 450 nm die Elektrolytabsorption den Photostrom bestimmt. Diese Abhängigkeit ist, wie man am Photostromspektrum erkennen kann, kein Effekt der Elektrode, sondern wird durch das geringfügig andere Korrekturspektrum hervorgerufen. Denn schon geringste Unterschiede der Eintauchtiefe zwischen Elektrode und Photodiode führen im Absorptionsbereich des Elektrolyten zu unterschiedlichen Photostromsignalen. Am langwelligen Ende des Plateaus sind Absorptionseinflüsse jedoch zu vernachlässigen und man erhält Quantenausbeuten von annähernd 70%.

Die Roh-Kapazitätsspektren zeigen beim Ausschalten des Lichtes Transienten, die Abklingzeiten im Bereich von 30 Sekunden besitzen (*Abb. 4.6.3*). Die Relaxation des Systems nach der Störung durch Licht deuten auf einen sehr langsamen Prozeß. Dagegen liegt beim Einschalten eine sprunghafte Änderung vor. Im Sinne des Modells für tiefe Traps (siehe *Abb. 2.4.1*) bedeutet dieses Ergebnis im Fall eines Donorzustands eine hohe Ionisationsrate, während die Besetzungsrate niedrig ist. Ersterer Prozeß ist intensitätsabhängig, während die Besetzung von der Elektronenkonzentration im Leitungsband abhängt. Die Transienten zeigen kein Abklingverhalten, das einem  $\exp(t)$ -Gesetz gehorcht (Reaktion 1. Ordnung). Vermutlich ist der Grund in der Ortsabhängigkeit der Elektronenkonzentration  $n$  zu suchen, die aufgrund der Bandverbiegung zur Oberfläche

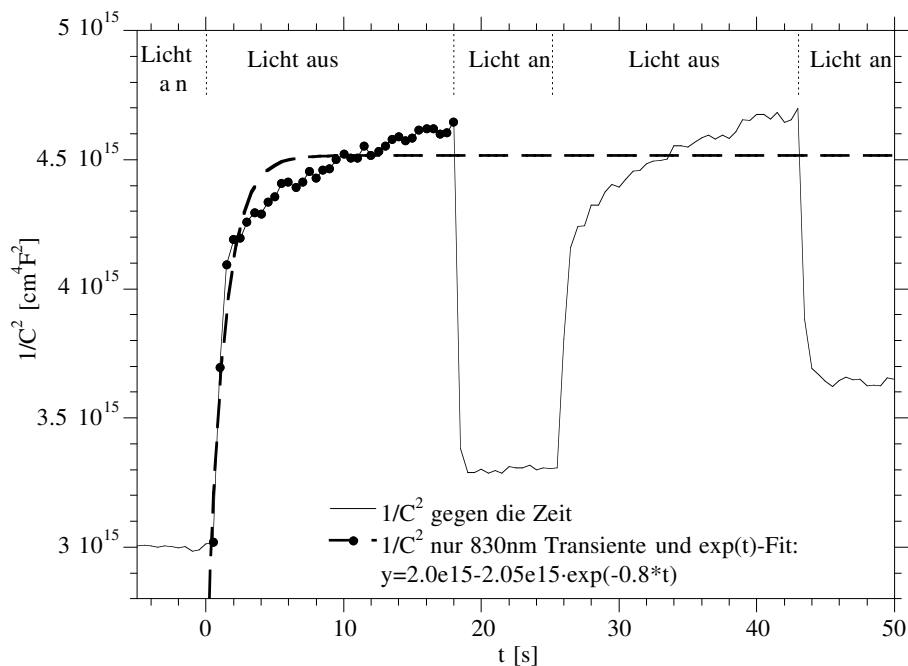


Abb. 4.6.3:  $1/C^2$ -Werte unter Belichtung bei 830nm gegen die Zeit. Die  $1/C^2$ -Werte zeigen nach dem Verlauf sehr langsame Transienten, die erst deutlich nach ca. 20 sec. ein Plateau erreicht. Zusätzlich ist noch ein exponentieller Fit eingezeichnet worden, der den Zeitverlauf aber nicht beschreibt.

hin abnimmt. Für eine quantitative Auswertung muß dann also die Kinetik der Besetzung orts- und zeitabhängig betrachtet werden. Der tatsächliche Zeitverlauf ergibt sich dann als Integral über die gesamte Raumladungszone und ergibt ein komplizierteres multifunktionales Verhalten. Derartige Funktionen werden auch bei DLTS-Untersuchungen (Deep-Level-Transient-Spectroscopy) an Schottky-Kontakten mit hoher Störstellenkonzentration gefunden [109].

#### 4.7 CdTe-Elektroden in Polysulfid

Die Strom/Spannungs-Kennlinien einer CdTe-Einkristall-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung sind in Abb. 4.7.1 dargestellt. Zusätzlich sind noch die Kennlinien eines CdSe-Einkristalls eingezeichnet. Vergleicht man die Dunkelkennlinien beider Halbleitermaterialien, so fällt die annähernd 400 mV negativ verschobene Dunkelkennlinie der CdTe-Elektrode auf. Die offensichtlich andere Lage des Flachbandpotentials kann anhand der Kapazitätskurven bestätigt werden (siehe Abb. 4.7.2) und es ergibt sich ein Wert von ca. -1.84 V im Dunkeln. Unter der Berücksichtigung der Energiedifferenz zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandkante  $\xi$  von 47 mV, die sich nach Gl. 2.3.5 ergibt, erhalten wir eine Position des Leitungsbandes an der Oberfläche  $E_C^s$  von

-1.89 V<sub>Ag/AgCl</sub>. Die hierbei verwendete effektive Zustandsdichte  $N_c$  für CdTe beträgt  $9.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , während für die Dotierung  $N_D = 1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erhalten wird. Im Vergleich zu der CdSe-Einkristall-Elektrode ist die Bandkante damit ebenfalls um ca. 400 mV verschoben. Die deutlich negativer einsetzenden kathodischen Vorwärtsströme im Fall der CdTe-Elektrode ergeben sich also aus den verschiedenen Bandpositionen des Leitungsbandes an der Oberfläche ( $E_c^s$ ).

Auffällig sind die unterschiedlichen Formen der Kennlinien für den belichteten Fall. Erhält man im Fall der CdSe-Elektrode noch einen idealen Verlauf, so zeigt sich für CdTe eine Stufe im Anstiegsbereich des Photostromes (bei ca. -1.4 V). Bezogen auf die Dunkelkennlinie setzt der Photostrom im Fall der CdTe-Elektrode erst ca. 200 mV positiver ein. Interessanterweise fallen die Strom/Spannungskennlinien der beiden Cd-Chalkogenid-Elektroden unter Belichtung annähernd zusammen. So liegen die beiden Maximal-Leistungspunkte (MPP) nur ca. 3 mV (positiver Durchlauf) auseinander, wobei die noch gering unterschiedlichen Stromdichten der CdSe- und CdTe-Elektrode zu berücksichtigen sind. Man beachte dabei, daß aufgrund der unterschiedlichen Bandenergien von CdSe (1.72 eV) und CdTe (1.5 eV) die beiden Kennlinien unter Belichtung mit unterschiedlicher Bestrahlungsstärke aufgenommen sind (OD 0: volle Lichtintensität; OD 0.3: 50%).

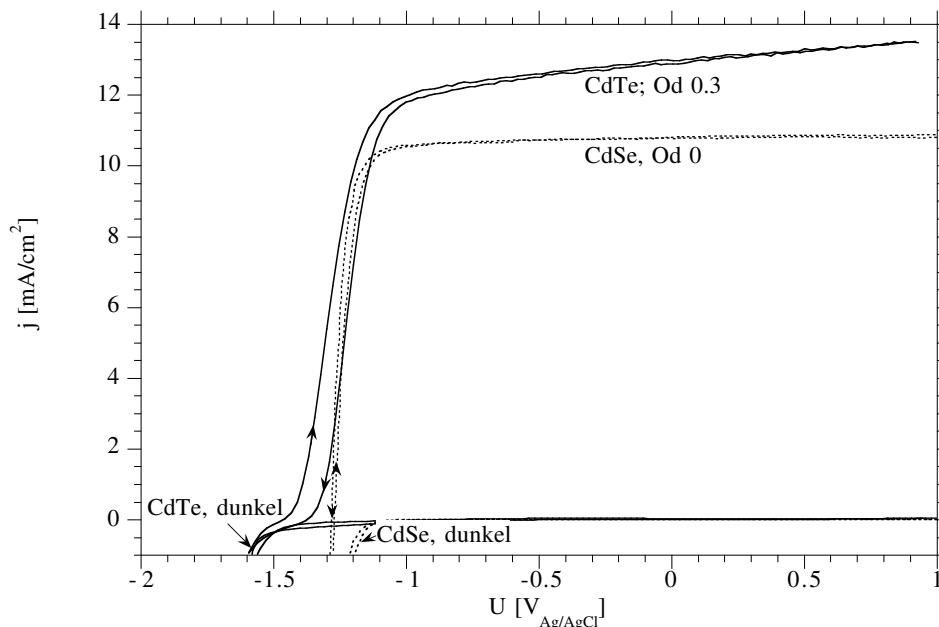


Abb. 4.7.1: *U/I-Kennlinien einer CdSe- und CdTe-Einkristall-Elektrode in Polysulfidelektrolyt im Dunkeln und unter Belichtung. Die CdSe-Elektrode ist mit voller Lichtintensität belichtet worden, während im Fall der CdTe-Elektrode nur mit 50% der Intensität bestrahlt wird. Beide Elektroden sind vorher geätzt worden. (50 mV/s, 400 U/min)*

Die Ursachen für eine derartige Stufe im Photostromanstiegsbereich sind noch nicht vollständig geklärt. Häufig werden Prozesse wie Oberflächenrekombination oder Rekombination in der Raumladungszone dafür verantwortlich gemacht. Die Verifizierung dieser Prozesse ist aber schwierig, da es nur wenig oberflächensensitive Methoden gibt, die eine Untersuchung im Elektrolyten zulassen. Oft wird aber eine Flachbandpotentialverschiebung unter Belichtung bei derartigen Effekten beobachtet. Wie anhand *Abb. 4.7.2 (B)* zu erkennen ist, verschieben sich die Bänder unter Belichtung zu positiveren Potentialen. Für den Fall obiger OD 0.3-Belichtung ergibt sich ein Flachbandpotential von  $-1.62\text{ V}$  ( $E_c^s/e = -1.67\text{ V}$ ); bezogen auf den Dunkelwert haben sich die Bänder also um  $220\text{ mV}$  positiv verschoben. Mit steigender Lichtintensität ist eine stärkere Verschiebung der Geraden zu beobachten. Eine Änderung der Steigung wie bei den CdSe-Elektroden ist im Potentialbereich zwischen  $+1$  und  $-1.1\text{ V}$  nicht vorhanden. In *Abb. 4.7.3* wird die Lage der Leitungsbandkante ( $E_c^s$ ) in Abhängigkeit vom Photostrom gezeigt (Photostrom und Lichtintensität verhalten sich linear zueinander). Bei niedrigen Lichtintensitäten ist eine starke Verschiebung zu beobachten, deren Steigung zu höheren Intensitäten abnimmt. Oberhalb von  $5\%$  der maximalen Lichtintensität (OD 1.3) verhalten sich Photostrom und Flachbandpotential annähernd proportional zueinander.

Weiterhin ist eine Änderung der  $(\omega Z'')^2$ -Kurven unter Belichtung im Potentialbereich negativ von  $-1.1\text{ V}$  zu beobachten. Im Dunkeln ist der  $(\omega Z'')^2$ -Verlauf im gesamten Potentialbereich gerade, während sich bei niedrigen Beleuchtungsstärken (OD 2-1.6) die parallel verschobenen Geraden negativ von  $-1.1\text{ V}$  asymptotisch der Dunkelkurve annähern. Unter starker Belichtung ( $>OD\ 1$ ) bildet sich dagegen eine Stufe in diesem Potentialbereich aus. Die Realteil/Potential-Spektren ändern sich ebenfalls unter Belichtung. So steigt der Wert im Potentialbereich zwischen  $+1$  und  $-1.1\text{ V}$  ebenfalls an, wobei ab einer Lichtintensität von ca.  $5\%$  die Verläufe annähernd zusammenfallen. Negativ von  $-1.1\text{ V}$  ist im Gegensatz zur Dunkelkennlinie eine Stufe zu erkennen. Sowohl der Anstieg des Realteils als auch die Veränderungen der  $(\omega Z'')^2$ -Spektren zeigen, daß weitere kapazitiv erfaßbare Prozesse beteiligt sind. So können Oberflächenzustände, die kapazitiv umgeladen werden, derartige Stufen in dynamischen Kapazitätsmessungen hervorrufen [21]. Prinzipiell bedeutet das eine Erweiterung des einfachen Ersatzschaltbildes, welches aus einer R-C-Serienschaltung besteht, um mindestens ein weiteres R-C-Glied. Weil die Potentialabhängigkeiten für solche Modelle (wie Oberflächenzustände) komplex sind, ist eine quantitative Interpretation der dynamischen Messungen im Vorwärtsstrombereich nicht möglich. Allein impedanzspektroskopische Untersuchungen im gesamten Potentialbereich wären in der Lage, eine qualitative und quantitative Beschreibung zu ermöglichen. Insofern kann ein derartiges zusätzliches Element zu einer Verdeckung der tatsächlichen Raumladungskapazität führen. Ob sich bei Potentialen negativ von  $-1.5\text{ V}$  ein mit dem Dunkelfall identisches Flachbandpotential ergibt, ist also aus den Messungen nur schwer zu ermitteln. Eine Interpretation im Sinne einer potentialabhängigen und photostromabhängigen Flachbandpotentialverschiebung (neg. von  $-1.4\text{ V}$ ) erscheint mir jedoch aus folgenden Gründen sinnvoll:

- (1) Die Vorwärtsströme setzen unabhängig von der Lichtintensität beim gleichen

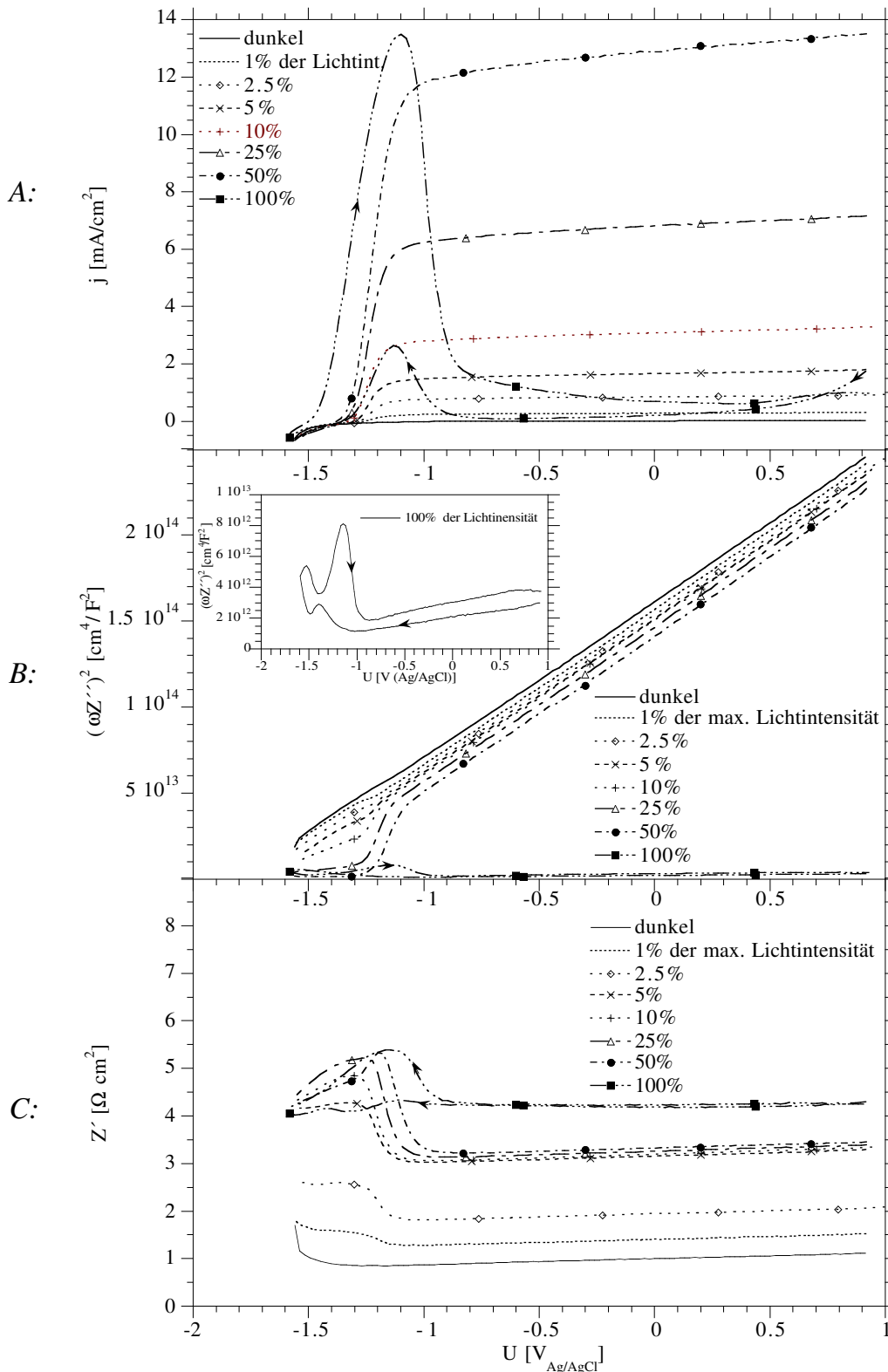


Abb. 4.7.2: Kennlinien einer CdTe-Einkristall-Elektrode unter verschieden starker Belichtung. A: Strom/Spannungskennlinie; B:  $(\omega Z''')^2$ -Auftragung; C: Realteil. Eingezeichnet sind nur die Durchläufe in negativer Richtung. Mit zunehmender Lichtintensität verschiebt sich die Mott-Schottky-Gerade zu positiveren Potentialen. Gleichzeitig erhöht sich der Realteil. (50 mV/sec, 400 U/min, 200 kHz)

Potential ein und die Kennlinien fallen annähernd zusammen. Nimmt man vernünftigerweise den gleichen Ladungstransferprozeß im Vorwärtsstrombereich an, so bedeutet dies auch die gleiche Bandlage.

(2) Die bei positiven Potentialen beobachtbaren Flachbandpotentialverschiebungen sind reversibel; d.h. nach dem Ausschalten des Lichtes erhalten wir wieder sofort  $(\omega Z'')^2$ -Werte, die auf der Dunkelgeraden liegen.

Ausgehend von diesen Ergebnissen ist eine reversible Aufladung der Oberfläche zu vermuten. Die Stärke der Aufladung und damit die Größe der Flachbandpotentialverschiebung ist eng an den Photostrom gekoppelt.

Bis zu einer Photostromdichte von ca.  $14 \text{ mA/cm}^2$  sind die  $j/U$ -Kennlinien der CdTe-Elektrode unter Belichtung bei der gewählten Redoxsystemkonzentration ( $\text{Cs}_2\text{S/S}$ , 2:3, pH 14) stabil. Bezogen auf eine Rotationsgeschwindigkeit von  $100 \text{ U/min}$  beträgt der maximal mögliche Photostrom damit weniger als 3% des Diffusionsgrenzstromes ( $n=1$ ). Erhöht man die Lichtintensität weiter (100%), so erhält man keine sättigenden Photoströme mehr, sondern es sind nur noch einzelne Photostrommaxima im Potentialbereich zwischen  $-0.8$  und  $-1.4 \text{ V}$  zu erkennen. In Abb. 4.7.2 (A) ist die vollständige Kennlinie (negativer und positiver Durchlauf) der CdTe-Elektrode dargestellt. Dabei nehmen die Photoströme im negativen Durchlauf bis zu einem Potential von ca.  $-0.8 \text{ V}$  ab, bevor sie steil ansteigen, um dann parallel mit den Anstiegsflanken der Kennlinien

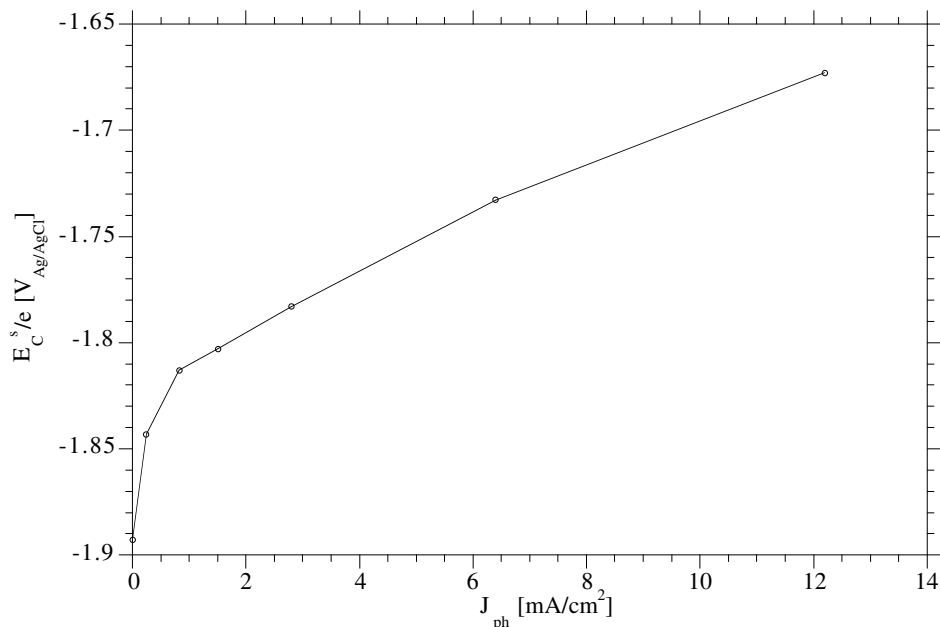


Abb. 4.7.3: Auftragung der Leitungsbandkante an der Grenzfläche  $E_C^s$  von CdTe in Abhängigkeit vom Photostrom. Die zugehörigen Flachbandpotentiale sind aus den dynamischen Impedanzmessungen aus Abb. 4.7.2 entnommen. Nach anfänglicher asymptotischer Änderung erhalten wir bei höheren Intensitäten einen annähernd linearen Verlauf. Lichtintensität und Photostrom verhalten sich linear.

bei niedrigeren Lichtintensitäten abzufallen. Im positiven Durchlauf erhalten wir ein in Bezug auf die Potentialachse analoges Bild. Hier überlagern sich anscheinend Potential- und Zeiteffekte. Die Ursache für die deutlich reduzierten Photoströme im Sperrbereich ist in der Bildung von Deckschichten zu sehen. Längere Bestrahlung mit hoher Lichtintensität führt dann zu einer dickeren Schicht, die den Ladungstransfer blockiert (Zeiteffekt). Bei negativen Potentials ist es dann offensichtlich möglich, die Deckschicht (reduktiv) zu entfernen (Potentialeffekt), so daß wieder ein anodischer Strom fließt. Für eine potentialabhängige Entfernung der Deckschicht spricht auch das deutlich höhere Photostrommaximum im positiven Durchlauf; die Elektrode wird also bei kathodischer Belastung "gereinigt". Betrachtet man die zugehörige dynamische Impedanzmessung, so sind die  $(\omega Z'')^2$ -Werte annähernd konstant und erheblich kleiner als für die anderen Lichtintensitäten. Eine sinnvolle Flachbandpotentialbestimmung ist hier nicht möglich. Die Werte entsprechen in etwa den Kapazitäten im Bereich der Stufe bei 25 und 50% der Intensität (OD 0.6, 0.3). Das legt die Vermutung nahe, daß hier nicht allein die Raumladungskapazität, sondern zusätzlich die Kapazität von Oberflächenzuständen bzw. einer Oberflächenschicht mitgemessen wird. Dafür spricht auch die weitere Erhöhung des Real-Teils. Weiterhin können derartige Oberflächenschichten auch als Isolator wirken, über die ein wesentlicher Teil des Potentials abfällt. Die Kapazität ist dann deutlich erhöht und der Wert für  $(\omega Z'')^2$  entsprechend kleiner. Im positivem Durchlauf ist ein Anstieg ähnlich dem in der Strom/Spannungskurve zu beobachten. Im Sinne obigen Bildes einer Deckschicht führt die Reinigung wieder dazu, daß  $(\omega Z'')^2$  steigt.

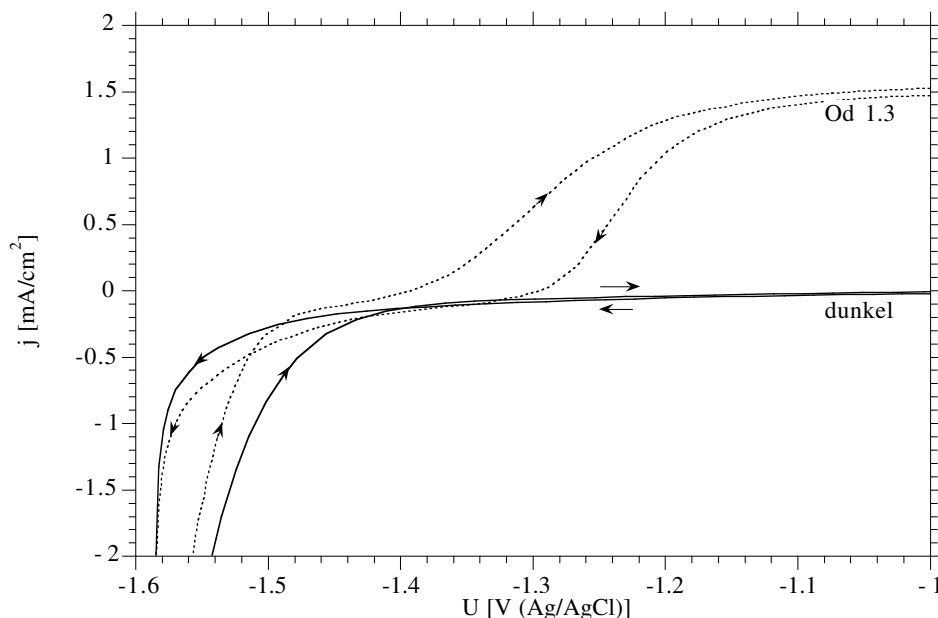


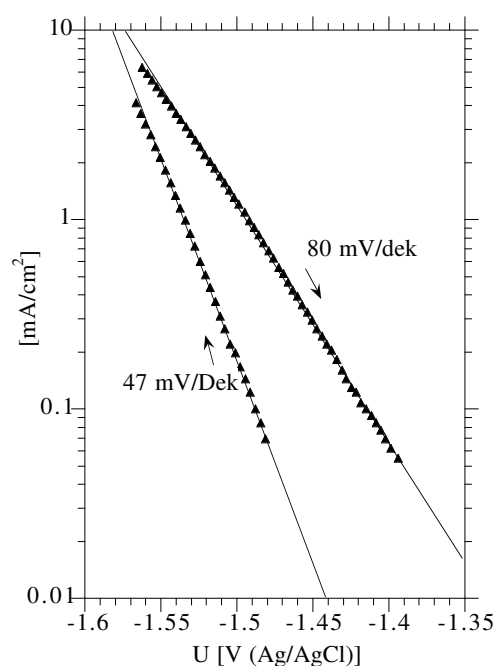
Abb. 4.7.4: Hysterese einer CdTe-Einkristallelektrode in Polysulfid im Dunkeln und unter OD 1.3-Belichtung (5% der max. Lichtintensität). Im Sperrbereich der Kennlinien ist eine kapazitive Hysterese beobachtbar, während unter Vorwärtspolarisation ein induktives Verhalten vorherrscht. Entsprechend erhält man einen Kreuzungspunkt von negativem und positivem Durchlauf. (50 mV/sec, 400 U/min).

Ein weiterer Effekt, der die Veränderung der CdTe-Elektrode bei anodischen Strömen zeigt, ist die deutliche Hysterese zwischen negativem und positivem Durchlauf, wobei letzterer (positive Vorschubrichtung) um ca. 100 mV negativer startet (Abb. 4.7.1). Die Hysterese verläuft also kapazitiv, wie man es für Adsorbate etc. erwartet, ist allerdings deutlich größer als man bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s durch Umladung weniger Monolagen erhalten würde. Wahrscheinlicher ist eine Änderung des Flachbandpotentials wie sie schon oben diskutiert wird. So zeigen die Mott-Schottky-Geraden auf dem positiven Durchlauf ein negativ verschobenes  $U_{fb}$ . Die erhaltenen Geraden besitzen eine geringfügig niedrigere Steigung als im negativem Durchlauf. Vermutlich wird diese Steigungsänderung durch die Überlagerung einer zeitabhängigen Flachbandpotentialverschiebung vom negativeren  $U_{fb}$  ( $=U_{fb,dark}$ ) zum belichteten Wert erhalten. Mit zunehmender Lichtintensität erhalten wir kleinere Steigungen entsprechend einer größeren  $U_{fb}$ -Verschiebung ( $\Delta U_{fb} = U_{fb,ill} - U_{fb,dark}$  nimmt zu). Aufgrund der Vorpolarisation der Elektroden (10 sec bei +1 V) vor dem Start der Messung ändert sich die Steigung auf dem negativem Durchlauf nur geringfügig. Ein Zeiteffekt ist hier auszuschließen.

Ähnlich der CdSe-Elektrode ist das elektrochemische Verhalten der CdTe-Elektrode im Vorwärtsstrombereich komplex und führt zu schlecht reproduzierbaren Strom/Spannungskennlinien. Einige signifikante Effekte sollen hier aber trotzdem erwähnt werden.

Im Gegensatz zu dem Verhalten im anodischen Strombereich zeigen die Hysteresen der CdTe-Elektrode unter Vorwärtspolarisation induktives Verhalten; d.h. die Kennlinie des positiven Durchlaufes verläuft im Bereich der kathodischen Ströme rechts von der des negativen Durchlaufes und es ist ein Überkreuzen der Kennlinien festzustellen. Die-

Abb. 4.7.5: Logarithmische Auftragung der Vorwärtsströme der CdTe-Elektrode. Erst bei hohen Stromdichten sind lineare Bereiche in der logarithmischen Auftragung zu beobachten. Im negativen Durchlauf erhalten wir eine Steilheit von 47 mV/Dek während im positiven Durchlauf nur noch 80 mV/Dek gemessen werden. Die Ströme im positiven Durchlauf sind vom Betrage größer als im negativen Durchlauf (induktive Hysterese).  
(50 mV/sec, 400 U/min)





ser Effekt ist auch anhand der Strom/Spannungskennlinien in *Abb. 4.7.4* zu erkennen. Aufgrund der Richtung der Hysterese und der Ladungsmenge sind direkte Adsorbat-effekte auszuschließen. Diese müßten zu kapazitivem Verhalten führen. Eine weiterhin denkbare Flachbandpotentialverschiebung zu positiven Potentialen ist ebenfalls als Ursache unwahrscheinlich, da zumindest im Sperrbereich gegenteilige Tendenz beobachtet wird. Es kann sich also nur um eine Verbesserung des Ladungstransfers handeln, die z.B. durch die Entfernung von Deckschichten ausgelöst wird. Gestützt wird diese These auch durch die Steilheiten der logarithmisch aufgetragenen Strom/Spannungskurven (*Abb. 4.7.5*). Zeigt die Elektrode im positiven Durchlauf Steilheiten um 80 mV/Dek, so erhält man im negative Durchlauf 47 mV/Dek. Damit erhält man deutlich kleinere Werte als thermionisch für eine Temperatur von 25°C möglich sind (59 mV/Dek). Positive Flachbandpotentialverschiebungen unter ansteigender Vorwärtspolarisation sind recht unwahrscheinlich (an n-Halbleitern), weil die kathodische Polarisation zu einer Akkumulation negativer Ladungen führt. Eine Erklärung für ein derartiges Verhalten scheint mir nur durch die Veränderung des Ladungstransfers möglich zu sein. So könnte die Entfernung einer den kathodischen Stromfluß blockierenden Schicht zu einer steileren Kennlinie führen.

## 4.8 CdTe-Elektroden in Hexacyanoferrat

Um einen Vergleich zum Polysulfidredoxsystem zu ziehen, sind weiterhin Untersuchungen mit CdTe-Einkristall-Elektroden durchgeführt worden. Dabei wird speziell auf den Einfluß zusätzlichen Cyanids geachtet. Entsprechend dem sehr negativ liegenden Flachbandpotential in Polysulfid wird auch in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ein im Vergleich zum CdSe negativ verschobenes Flachbandpotential erwartet.

### 4.8.1 Strom/Spannungsverhalten von CdTe

Die Strom/Spannungskennlinien einer CdTe-Einkristall-Elektrode im Dunkeln (1) und unter Belichtung (2) sind in *Abb. 4.8.1.A* dargestellt. Die Messungen sind in alkalischem Hexacyanoferrat-Elektrolyt ohne zusätzliches Cyanid durchgeführt worden. Wider Erwarten ist die Vorwärtsstromkennlinie im Vergleich zu CdSe (3) nicht zu negativen Potentialen sondern positiv verschoben, obwohl die Flachbandpotentiale deutlich negativer liegen. So erhält man für den unbelichteten Fall der CdSe-Elektrode eine Position für das Leitungsband an der Oberfläche  $E_c^s/e$  von  $-0.85 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  während im Fall der CdTe-Elektrode ein Wert von  $-1.20 \text{ V}$  gemessen wird (*Abb. 4.8.1.B-(1),(3)*).

Unter Belichtung ist allerdings nur instabiles Verhalten zu beobachten. So zeigen die Strom/Spannungskennlinien unter Belichtung einen zu positiven Potentialen verschobenen Photostromeinsatz (2). Zwischen negativem und positivem Durchlauf zeigen sich ausgeprägte Hysteresen und auch das Verhalten im Vorwärtsstrombereich verändert sich signifikant. Die  $(\omega Z'')^2$ -Auftragung zeigt eine völlig andere Charakteristik und die

Extrapolation auf die Ordinate ergibt ein Flachbandpotential von  $-0.6\text{ V}$  ( $E_c^s/e = -0.67\text{ V}$ ). Es tritt also unter Belichtung eine Verschiebung der Bänder um annähernd  $500\text{ mV}$  auf. Beide Effekte deuten auf eine Korrosion des Halbleiters unter Belichtung hin. Dabei gebildete Deckschichten führen zur Aufladung der Halbleiteroberfläche und Blockierung des Ladungstransfers.

Wird die Elektrode stärker negativ polarisiert (Abb. 4.8.2-(2)), so erhält man ebenfalls eine instabile Kennlinie, die sich durch einen reduktiven Peak bei  $-1.1\text{ V}$  und einen oxidativen Peak bei  $-0.9\text{ V}$  auszeichnen. Letzterer Peak kann, wie in Kapitel 4.3 gezeigt,

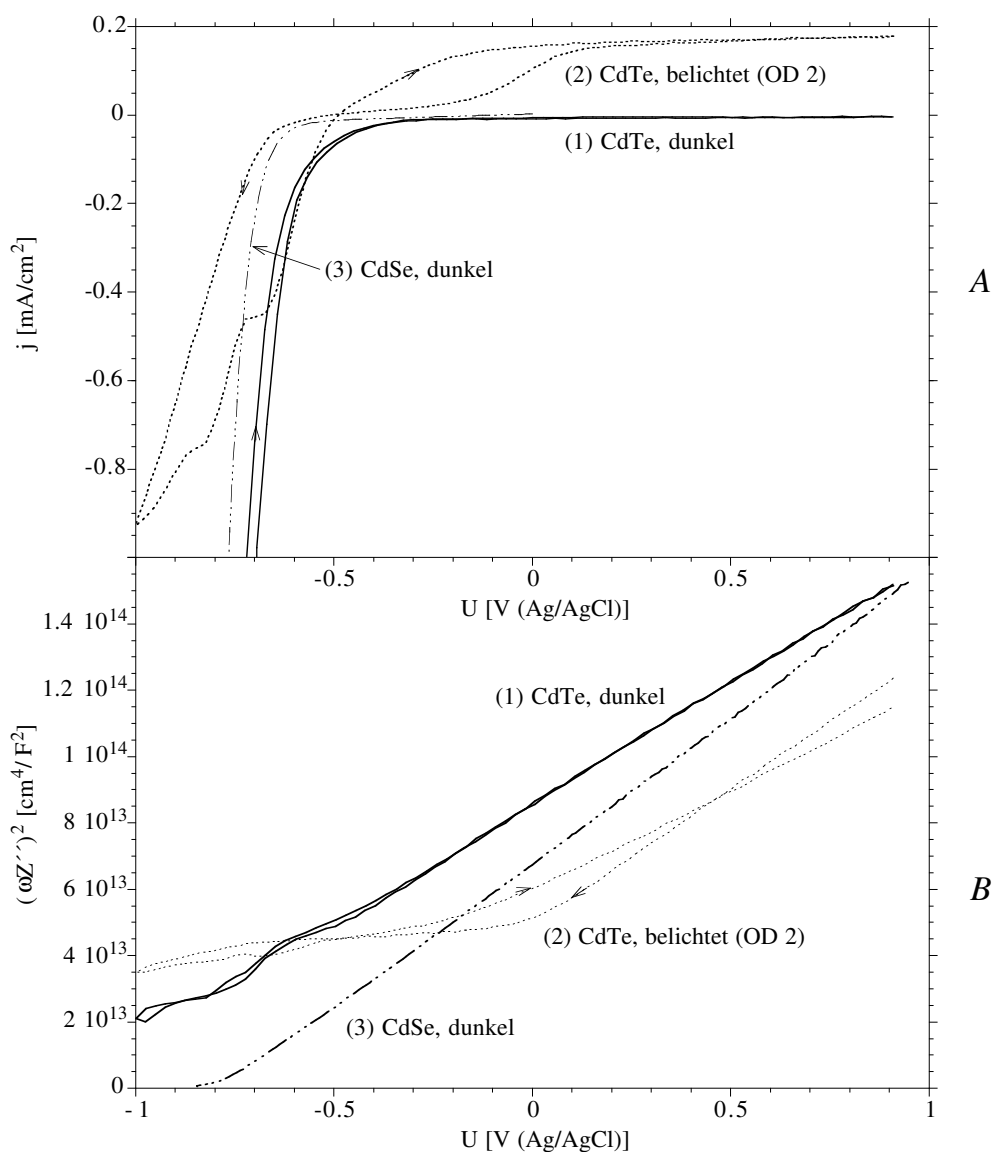
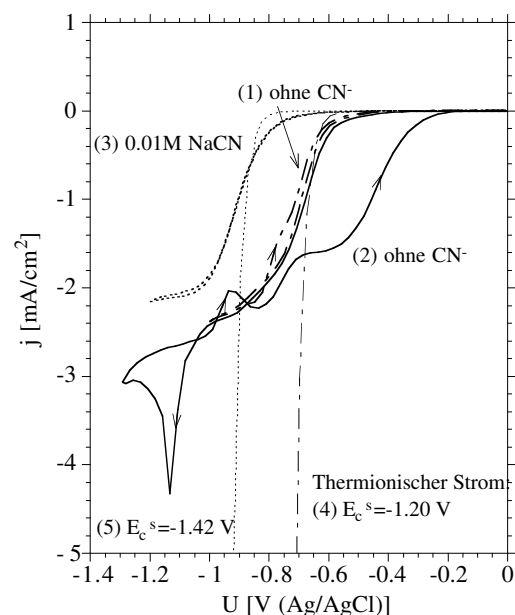


Abb. 4.8.1: Stromdichte bzw.  $(\omega Z''')^2$ -Potential-Kurven in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ohne zusätzliches Cyanid. (1) und (2) zeigen die Kennlinien einer CdTe-Elektrode im Dunkeln und unter Belichtung (OD 2). Zum Vergleich ist die Kurve einer CdSe-Elektrode eingezeichnet. (50 mV/s, 400 U/min, 200 kHz).

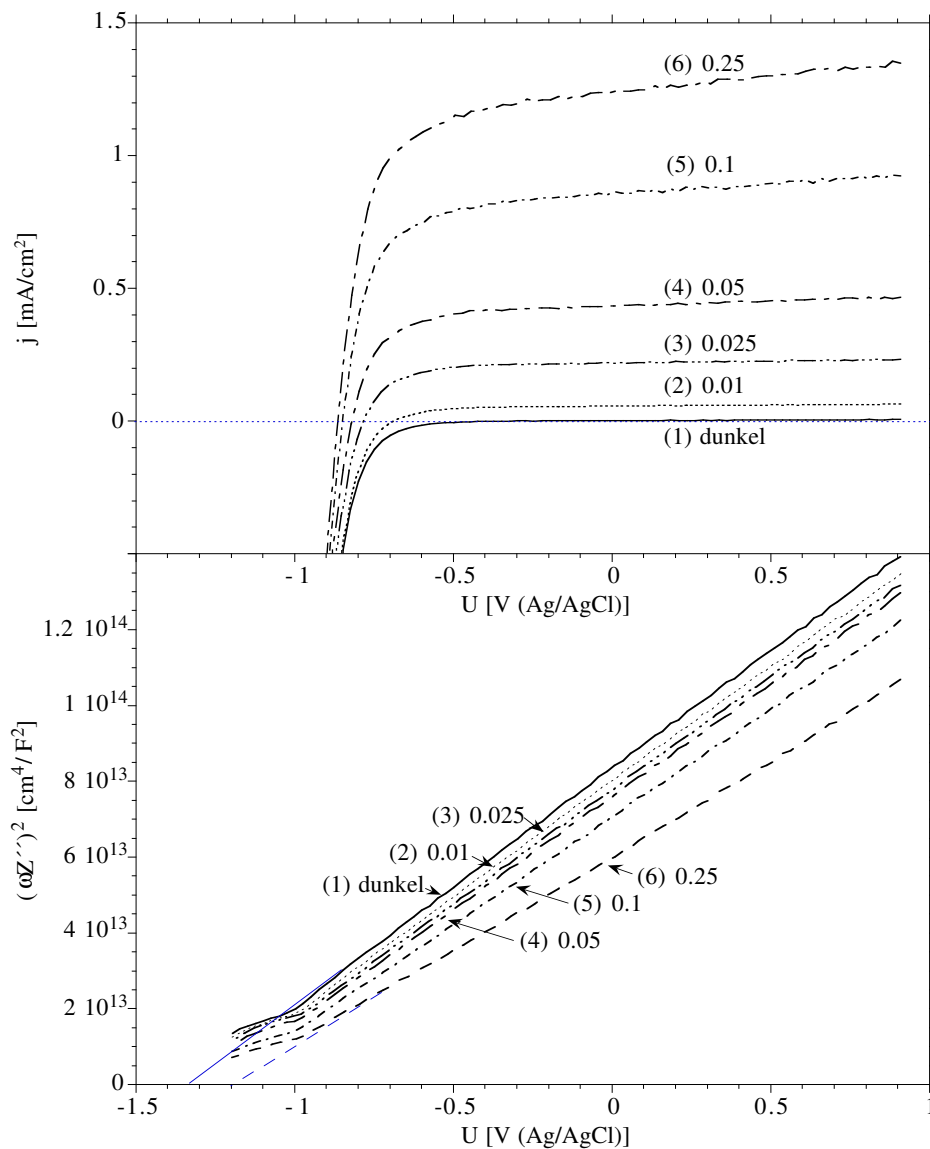
der Oxidation von Cd(0) zu Cadmiumhydroxid zugeordnet werden. Vermutlich ist der Reduktionspeak bei -1.1 V dann der Reduktion einer Cd-Verbindung und der Bildung von elementarem Cadmium zuzuordnen. Die deutliche Hysterese zwischen negativem und positivem Durchlauf ist analog an CdSe-Elektroden beobachtbar und bestätigt die Beteiligung von Cadmium.

Nach der Zugabe von Cyanid ist die Kennlinie deutlich zu negativeren Potentialen verschoben (Abb. 4.8.2-(3)). Die Verschiebung der Kennlinie ist dabei hauptsächlich auf die Änderung des Flachbandpotentials zurückzuführen. So erhält man in 0.01M NaCN -Lösung eine Bandposition für  $E_c^s/e$  von -1.42 V, die damit gegenüber der cyanidfreien Lösung um 200 mV verschoben ist. Der Abstand der Strom/Spannungskennlinien (1) und (3) beträgt ebenfalls ca. 200 mV. Die logarithmische Auftragung der Vorwärtsströme an CdTe zeigt nur ein schwach ausgeprägtes Geradenverhalten, und die Steigungen liegen über 120 mV/Dek. Anders als im Fall der CdSe-Elektroden (vgl. Abb. 4.4.7) ist jedoch im Einsatzbereich der Vorwärtsströme eine recht gute Korrelation mit den theoretisch möglichen Strömen des thermionischen Modells zu finden (Abb. 4.8.2-4 & 5). Die Reduktion der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Spezies ist offensichtlich mit einer deutlich geringeren bzw. keiner Überspannung behaftet. Die geringfügig höheren absoluten Stromdichten der experimentellen Kurven im Vergleich zum thermionischen Strom im Einsatzbereich deuten auf die Beteiligung weiterer Mechanismen. So können Tunnel- und Rekombinationsprozesse (bei Injektion von Minoritätsladungsträgern) zur Erhöhung des Vorwärtsstromes beitragen. Weiterhin ist die Bestimmung des Flachbandpotentials mit einiger Unsicherheit versehen. Es muß hier beachtet werden, daß die eingezeichneten thermionischen Ströme allein als Anhaltspunkt für die maximal möglichen Vorwärtsströme zu sehen sind. Denn eine konsistente modellistische Beschreibung im Sinne des thermionischen Modells ist allein schon aufgrund der geringen Steigungen in der halblogarithmischen Darstellung nicht möglich.

Abb. 4.8.2: Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln einer CdTe-Einkristallelektrode. (1) und (2) sind ohne zusätzliches Cyanid aufgenommen worden, wobei allein das negative Umkehrpotential verändert wurde. Kurve (3) zeigt die gleiche Elektrode nach Zugabe von Cyanid (0.01M). Zusätzlich ist die thermionisch begrenzten Ströme für  $E_c^s/e = -1.2$  V (4) und  $-1.42$  V eingezeichnet (5). (50 mV/s, 400 U/min).



Die Reduktionsstufe in *Abbildung 4.8.2 (3)* ist diffusionskontrolliert und eindeutig von der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentration abhängig. Allerdings ist in Abhängigkeit von der Zeit eine Abnahme der Grenzstromdichte festzustellen, die auf den Verbrauch von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  zurückzuführen ist. Dieser Effekt soll aber im Zusammenhang mit den Elektrolumineszenzmessungen noch genauer diskutiert werden (Seite 91).



*Abb. 4.8.3: Strom- und  $(\omega Z''')$ -Potentialkurven in Abhängigkeit von der Lichtintensität. Die Messungen sind in Hexacyanoferrat-Elektrolyt mit zusätzlichem Cyanid durchgeführt worden (0.01/0.25/ 0.01/0.5). Mit steigender Lichtintensität ist eine zunehmende Verschiebung der Bänder zu beobachten. Die Lichtintensität ist zusätzlich noch durch einen Bandfilter reduziert worden. (50 mV/s, 400 U/min, 200 kHz)*

Licht-Int. [ ]	$U_{oc}$ [V]	$j_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$P_{Mpp}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]	$U_{fb}$ [V <sub>Ag/AgCl</sub> ]	$E_c^s/e$ [V <sub>Ag/AgCl</sub> ]
-	-	-	-	-	-1.36	-1.42
0.01	0.88	0.06	0.03	63	-1.35	-1.41
0.025	0.98	0.22	0.15	69	-1.30	-1.37
0.05	1.02	0.44	0.30	68	-1.28	-1.35
0.1	1.05	0.87	0.61	68	-1.24	-1.30
0.25	1.06	1.26	0.89	67	-1.20	-1.26

*Tabelle 4.8.1: Leistungswerte und Flachbandpotentiale der CdTe-Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt mit zusätzlichem Cyanid. Die Werte sind obigen Strom/Spannungskennlinien entnommen. (50 mV/s, 400 U/min).*

In Anwesenheit von freiem Cyanid sind die Strom/Spannungskennlinien gut reproduzierbar. Es sind stabile Kurven unter Belichtung bis zu einer Photostromdichte von ca. 4 mA/cm<sup>2</sup> meßbar. Allerdings werden dabei intensitätsabhängige Flachbandpotentialverschiebungen beobachtet, wie aus *Abb. 4.8.3* ersichtlich ist. So erhält man für einen Photostrom von 1.26 mA/cm<sup>2</sup> ein gegenüber dem Dunkelfall um ca. 160 mV positiv verschobenes Flachbandpotential. Die einzelnen Werte für die Lage des Flachbandpotentials sind in *Tabelle 4.8.1* aufgeführt. Im Gegensatz zu den Steigungsänderungen der Geraden in der Mott-Schottky-Auftragung für die CdSe-Einkristall-Elektroden sind die Steigungsänderungen im Fall des CdTe nicht durch Störstellen verursacht. Vielmehr handelt es sich bei der Abnahme der  $(\omega Z'')^2$ -Werte um eine Zunahme der Rauigkeit aufgrund von Korrosion. Damit erhöht sich die tatsächliche Elektrodenfläche und die Kapazität der Raumladungszone steigt. So ist die Änderung der Steigung irreversibel und eher an die Meßzeit als an die Lichtintensität gekoppelt. Nach den Untersuchungen sind deutliche Korrosionserscheinungen an den Elektroden zu beobachten. Die Korrosion der CdTe-Halbleiter soll später aber noch genauer diskutiert werden.

Ebenfalls in *Tabelle 4.8.1* sind die charakteristischen Werte für die Strom/Spannungskennlinien aufgeführt. Unabhängig von der positiven Flachbandpotentialverschiebung tritt eine Erhöhung der Leerlaufspannung ( $U_{oc}$ ) auf und führt zu annähernd konstanten Füllfaktoren von 68%.

#### 4.8.2 Elektrolumineszenzmessungen an CdTe-Elektroden

Ähnlich den CdSe-Elektroden ist auch an CdTe Lumineszenz im Vorwärtsstrombereich zu beobachten. Eine entsprechende Messung in cyanidhaltiger Hexacyanoferratlösung ist in *Abb. 4.8.4* dargestellt. Der Lumineszenzstrom ist zur besseren Visualisierung der kleinen Ströme logarithmisch aufgetragen (rechte Skala), während die Strom/Span-

nungs-Darstellung linear skaliert ist (Abb. 4.8.4-A). Mit dem Einsatz des Vorwärtstromes steigt der Lumineszenzstrom an und erreicht im Bereich der Stufe eine Sättigung. Ab einem Potential von -1.3 V wächst der Lumineszenzstrom weiter an und erreicht bei einem Potential von -1.45 V seinen maximalen Wert. Im negativem Durchlauf wird die Lumineszenz wieder gelöscht und setzt erst bei einem Potential von -1.05 V wieder ein. Identisch mit dem Verhalten von CdSe-Elektroden tritt die Löschung der Lumineszenz im Bereich der Diffusionsgrenzstromstufe auf. Vermutlich ist die Löschung auf die Bildung von Cd(0) durch reduktive Korrosion zu führen. So ist in Abb. 4.8.4-A im positiven

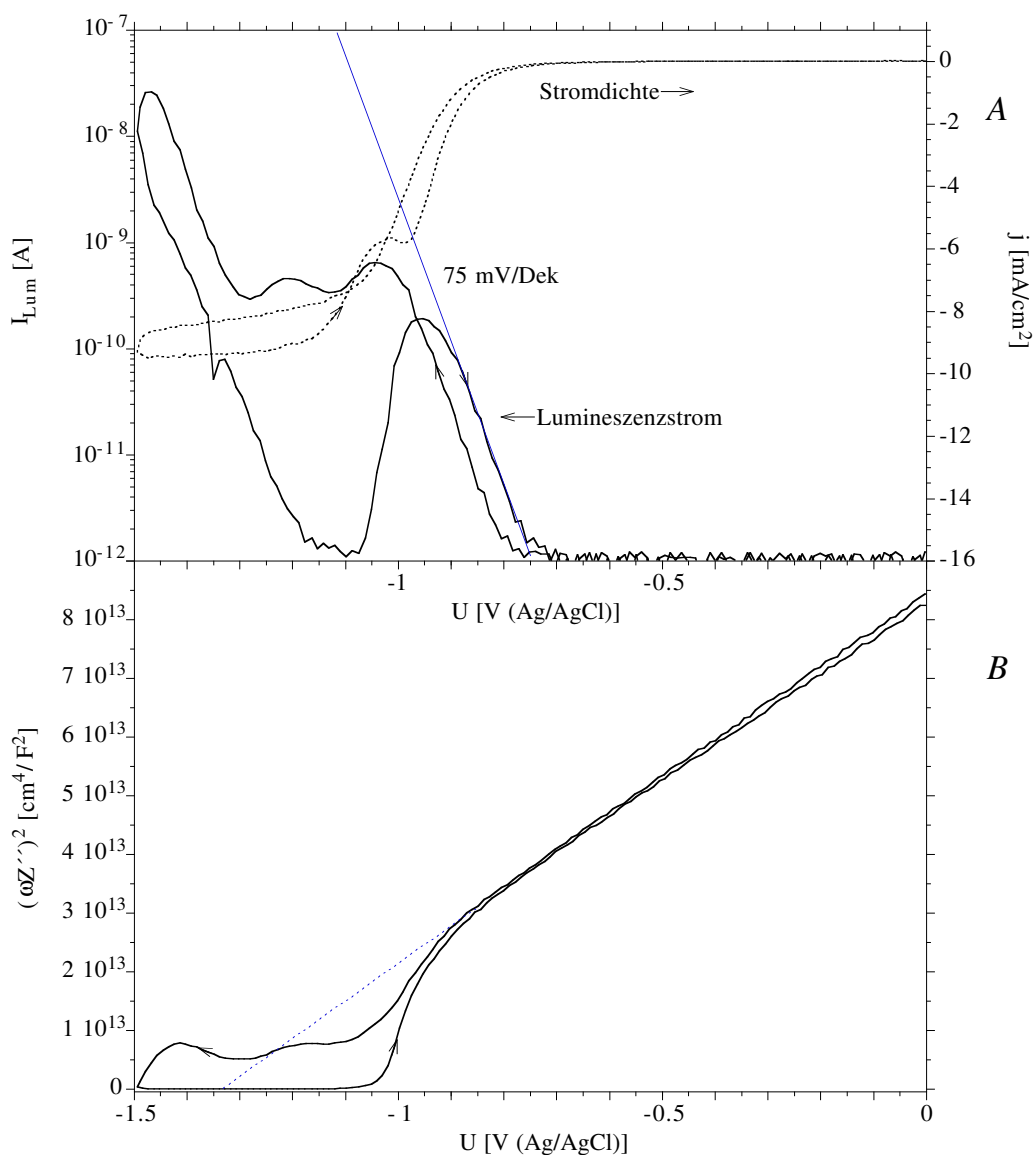


Abb. 4.8.4: Lumineszenz- Strom/-Potential-Kurven einer CdTe-Elektrode in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt (A). Der Lumineszenzstrom ist logarithmisch aufgetragen (linke Achse) während der Elektrodenstrom linear skaliert ist (rechts). Darunter ist die zugehörige dynamische Impedanzmessung gezeigt (B). (0.017/0.25/0.1/0.5; 20 mV/s, 900 U/min, 200 kHz)

Durchlauf der Strom/Spannungskennlinie ein kleiner Oxidationspeak bei -1.05 V zu erkennen, wie er für die Reoxidation von Cd(0) in cyanidhaltiger Lösung gefunden wird. Polarisiert man negativ von -1.5 V, so bildet sich eine weitere Flanke in der Strom/Spannungskennlinie aus und der Oxidationspeak im positivem Durchlauf ist deutlich erhöht (nicht gezeigt). Der Neueinsatz der Lumineszenz ist offensichtlich an die Oxidation elementaren Cadmiums gekoppelt, was den Einfluß des Cd(0) auf die Löschung der Lumineszenz bestätigt.

Im Gegensatz zu den nur unzureichend ausgeprägten Steigungen der halblogarithmischen Strom/Spannungskennlinien zeigen die entsprechenden Lumineszenzauftragungen konstante Steigungen von annähernd 75 mV/Dek. Das Lumineszenzsignal verhält sich also annähernd wie nach dem "dead layer"-Modell erwartet wird (Gl. 2.6.1), das eine Steigung von 60 mV/dek vorhersagt. Offensichtlich führt die Änderung der angelegten Spannung allein zur Variation der Bandverbiegung. Eine Flachbandpotentialverschiebung liegt bis zu einem Potential von -0.9 V nicht vor, wie aus *Abb. 4.8.4-B* ersichtlich ist. Zwischen -0.9 und -1.2 V ist aus den dynamischen Kapazitätsmessungen die Lage des Flachbandpotentials nicht quantitativ abzulesen, da die Auswertung im Sinne der R-C-Serienschaltung die Raumladungskapazität nicht richtig wiedergibt. Wie aus *Abb. 4.8.4-B* ersichtlich ist, sind die  $(\omega Z'')^2$ -Werte gegenüber der Gerade der Raumladungszonenkapazität ( $1/C^2$ , gestrichelt) in diesem Potentialbereich reduziert. Eine positive Flachbandpotentialverschiebung bei Akkumulation von Elektronen an der Oberfläche (Vorwärtspolarisation) ist auf jeden Fall auszuschließen, so daß nur die Beeinflussung durch eine zusätzliche Kapazität in Frage kommt. Die Plateaus in der Lumineszenz- und Strom/Spannungsauftragung deuten jedoch auf eine Flachbandpotentialverschiebung. Entsprechend ändert sich im Potentialbereich zwischen -1.1 und -1.3 V die Bandverbiegung nicht, so daß der Lumineszenzstrom konstant bleibt.

Unklar ist jedoch die Interpretation des zweiten Lumineszenzanstieges negativ von -1.3 V, obwohl der Elektrodenstrom bis zu einem Potential von -1.48 V konstant bleibt. Ob die Potentialänderung tatsächlich zu einer Verringerung der Barrierenhöhe oder einer Verschiebung der Bandlage führt, kann aus den dynamischen Impedanzmessung nicht ermittelt werden.

Ab einem Potential von -1.45 V ist in den  $(\omega Z'')^2$ /Potential-Kurven eine deutliche Erniedrigung des Imaginärteils zu beobachten. Die Verringerung ist analog der Löschung der Lumineszenz auf die Bildung von Cd(0) zurückzuführen, das zu einer drastischen Erniedrigung des Imaginärteils führt. Der Grund ist wahrscheinlich in der Erhöhung der Gesamtkapazität durch die Helmholtzkapazität abgeschiedenen Cd-Metalls zu sehen [58].

Die Lumineszenz ist, wie in *Kapitel 4.4.3* schon erwähnt, auf Band-Band-Rekombination zurückzuführen. Dabei rekombinieren ins Valenzband injizierte Löcher mit den Elektronen des Leitungsbandes (Majoritäten).

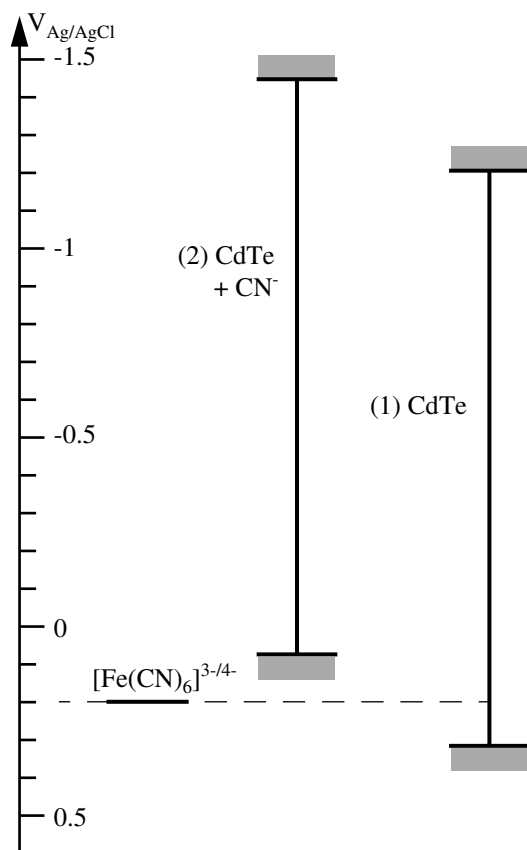


Abb. 4.8.5: Bandlagen der CdSe-Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt (1) und mit zusätzlichem Cyanid (2). Das Redoxpotential liegt unterhalb der Valenzbandkante.

Die Intensität der Lumineszenz hängt dann neben der Konkurrenz durch Rekombination über Störstellen (meist nicht strahlend) von den Konzentrationen der Majoritäten und der Minoritäten ab. Während erstere Konzentration nach dem "dead-layer"-Model im Innern des Halbleiters konstant ist, wird die Minoritätskonzentration  $p_x$  durch die Bandverbiegung variiert (thermionisches Model). Die Konzentration  $p_x$  hängt dann von der Oberflächenkonzentration der Löcher ab ( $p_x = p_s \cdot \exp(-eU_{sc}/kT)$ ). Vernachlässigt man eventuelle Oberflächenrekombination, so wird  $p_s$  allein durch die Injektionsrate von Löchern bestimmt und ist damit von der Konzentration der Spezies "Ox" abhängig. Für die Injektion von Ladungsträgern muß die Lage des Redoxpotentials nahe an der Valenzbandkante liegen, um eine entsprechend gute Überlappung der Zustandsdichte der Spezies "Ox" mit der des Valenzbandes zu erzielen. In Abb. 4.8.5 sind die Bandlagen der CdTe-Elektroden in Hexacyanoferrat-elektrolyt mit (2) und ohne (1) zusätzlichem Cyanid dargestellt. Für den Fall (2) liegt das Redoxpotential unterhalb der Valenzbandkante, so daß eine Injektion

von Löchern ungehindert ablaufen kann.

Im Potentialbereich zwischen +1 und -0.9 V findet keine Flachbandpotentialverschiebung statt, so daß eine Injektion von Löchern auch dann möglich sein muß, wenn der meßbare Elektrodenstrom sehr klein ist (Sperrbereich). Denn nach Gl. 2.2.6 ist die Injektion von Löchern unabhängig vom angelegten Elektrodenpotential, sofern keine Flachbandpotentialverschiebung auftritt. Positiv von -0.7 V ist eine Lumineszenzercheinung nicht mehr beobachtbar. Hier stellt sich die Frage, wie die injizierten Löcher "verbraucht" werden, da eine Aufladung des Halbleiters, die zu einer sichtbaren Flachbandpotentialverschiebung führen müßte, nicht beobachtet werden kann (Abb. 4.8.4). Dabei bestehen grundsätzlich zwei mögliche Reaktionswege:

- (1) Die injizierten Löcher oxidieren den Halbleiter, führen also zur Korrosion.
- (2) Die Löcher werden in den Halbleiter injiziert und oxidieren eine weitere Elektrolytspezies. Da diese Reaktion grundsätzlich auch homogen ablaufen kann, handelt es sich hierbei um eine Katalyse.



Da, wie oben schon erwähnt worden ist, erhebliche Korrosionserscheinungen an CdTe-Halbleitern in cyanidhaltiger Hexacyanoferrat-Lösung beobachtet werden konnten, wurde die Vermutung (1) genauer untersucht.

Zur Untersuchung des Korrosionsabtrags wurde ein Teil der Elektrode mittels eines Polymethacrylat-Streifens (PMMA) abgedeckt und unter Rotation (900 U/min) in den Elektrolyten getaucht. Um jegliche Einflüsse von Fremdelektroden auszuschließen, ist während der Korrosionsversuche nur die abgeklemmte Halbleiter-Elektrode im Elektrolyten verblieben. Im 30 Minuten-Abstand ist eine Strom/Spannungskennlinie zur Kontrolle aufgenommen worden. Vor und nach der Messung ist die Konzentration der II- und III-wertigen Hexacyanoferratspezies mittels einer rotierenden Pt-Elektrode bestimmt worden.

Innerhalb von 1.5 h ist eine Erniedrigung der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentration von  $9.7 \cdot 10^{-3}$  M auf  $6.4 \cdot 10^{-3}$  M festzustellen. Parallel dazu steigt die Konzentration der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Spezies an. Offensichtlich tritt also keine Zersetzung sondern eine Reduktion des Hexacyanoferrat(III)-Komplexes ein. Die CdTe-Elektrode zeigt nach dieser Messung einen star-

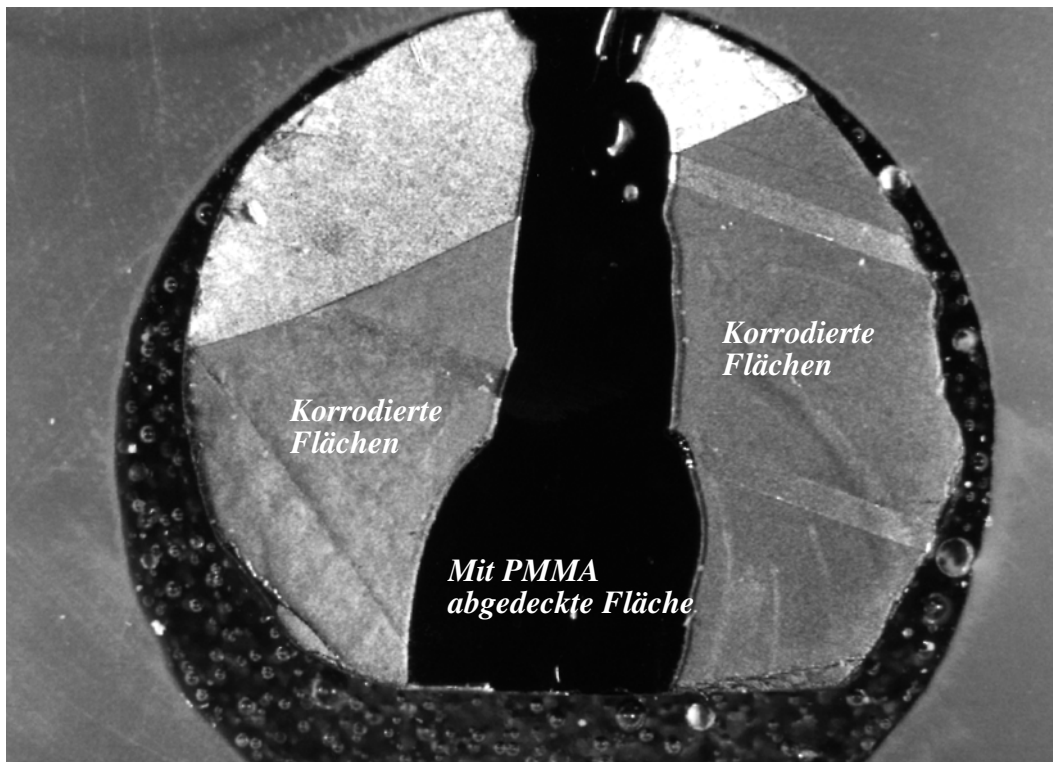


Abb. 4.8.6: Photo einer CdTe-Elektrode nach 1.5 h in Hexacyanoferratelektrolyt mit zusätzlichem Cyanid (0.01/0.01/0.1/0.5). Der mittlere Streifen ist mit PMMA abgedeckt worden (jetzt entfernt) und zeigt keine Korrosionserscheinungen. (Vergrößerung 15x). Der blasenhaltige Randbereich besteht aus 2-Komponenten-Klebstoff und dient zur Fixierung der Elektrode im Halter.

ken Abtrag im unbedeckten Bereich, wie aus *Abb. 4.8.6* zu erkennen ist. Der mittlere Streifen der Elektrode ist mit PMMA abgedeckt gewesen und zeigt keine Korrosionserscheinung. Weiterhin ist zu erkennen, daß der Einkristall mehrere Zwillingsversetzungen mit unterschiedlichem Korrosionsmuster aufweist (Streifen). Zur quantitativen Auswertung der Messung ist die Oberfläche mit einem Profilometer abgetastet worden. Die Stufe zwischen korrodiertem und abgedeckter Fläche läßt sich daraus zu knapp 14 µm bestimmen. Mit den Flächen für die unbedeckte (0.083 cm<sup>2</sup>) und den bedeckten Teil der Elektrode (0.023 cm<sup>2</sup>) läßt sich ein Abtragsvolumen von 1.1·10<sup>-4</sup>cm<sup>3</sup> ermitteln, was einer Stoffmenge von 2.7·10<sup>-6</sup> mol CdTe entspricht.

Ein Vergleich mit der verbrauchten Stoffmenge [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (n<sub>Fe(II)</sub>=1.7·10<sup>-5</sup>) bestätigt einen Verbrauch von 6 Löchern pro Formeleinheit CdTe. Setzt man für obige Gleichung eine Kinetik erster Ordnung an, so kann man für den Zeitraum der Messung mittels der maximal möglichen Injektionsströme (Diffusionskontrolle) die Ätzrate abschätzen. So erhalten wir nach Levich für rotierende Elektroden einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und Konzentration. Da sich die Konzentration der Spezies "Ox" mit zunehmender Zeit verringert, folgt:

$$-\frac{dc_{Ox}}{dt} \cdot V = j_{lim(t)} \cdot \frac{A_F}{F} = 0.62 \cdot A_F \cdot D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} c_{Ox} \quad \text{Gl. 4.8.1}$$

mit:  $c_{Ox}$  : Konzentration der oxidierten Spezies (hier [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) [mol/cm<sup>3</sup>]  
 $V$  : Elektrolytvolumen, hier: 5 cm<sup>3</sup>  
 $j_{lim(t)}$  : Diffusionsgrenzstromdichte, zeitabhängig [A/cm<sup>2</sup>]  
 $A_F$  : freie Elektrodenfläche, hier 8.3·10<sup>-2</sup> [cm<sup>2</sup>]  
 $F$  : Faraday-Konstante, 96488 [C/mol]  
 $D$  : Diffusionskonstante, für [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>: 6.4·10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s  
 $\nu$  : kinematische Viskosität, für 0.5 M KOH: 1.01·10<sup>-2</sup> cm<sup>2</sup>/s  
 $\omega$  : Rotationsgeschwindigkeit, hier: 94.25 s<sup>-1</sup>

Nach Integration erhält man dann die bekannte exponentielle Abhängigkeit für eine Reaktion 1. Ordnung, wobei sich im Exponenten nur bekannte Größen der Levich-Gleichung befinden.

$$c_{Ox} = c_{Ox}^o \cdot \exp(-0.62 \cdot A_F D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} t) \quad \text{Gl. 4.8.2}$$

mit:  $c_{Ox}^o$  : Anfangskonzentration der Spezies Ox (hier [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>) [mol/l]  
 $D$  : Diffusionskoeffizient, 6.4·10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s  
 $\nu$  : kinematische Viskosität, 1.02·10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s  
 $t$  : Zeit [s]

Mit *Gleichung 4.8.2* erhält man dann für die Untersuchungszeit  $t = 5640$  s und eine [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Anfangskonzentration  $c_{Ox}^o$  von 9.71·10<sup>-3</sup> M eine Endkonzentration von 6.39·10<sup>-3</sup> M. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der experimentell erhaltenen [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Konzentration von 6.35·10<sup>-3</sup> M überein, so daß auf eine diffusionsbegrenzte Korrosionsreaktion geschlossen werden kann.

## 5 Diskussion der Messungen an Einkristallelektroden

Vorangestellt ist ein Kapitel, das sich mit der unterschiedlichen Präparation der Einkristall-Elektroden auseinandersetzt. Hier wird aufgrund des komplizierteren Verhaltens vor allen Dingen auf die CdSe-Elektroden eingegangen.

Das elektrochemische Verhalten der CdSe-Elektroden wird dann, getrennt nach den verwendeten Redoxsystemen, zuerst in Polysulfid-, dann in Hexacyanoferrat-Elektrolyt diskutiert.

Anschließend wird ein Kapitel über Störstellen in CdSe-Halbleitern angefügt, welches die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen und frequenzabhängigen Impedanzmessungen aufgreift und diskutiert.

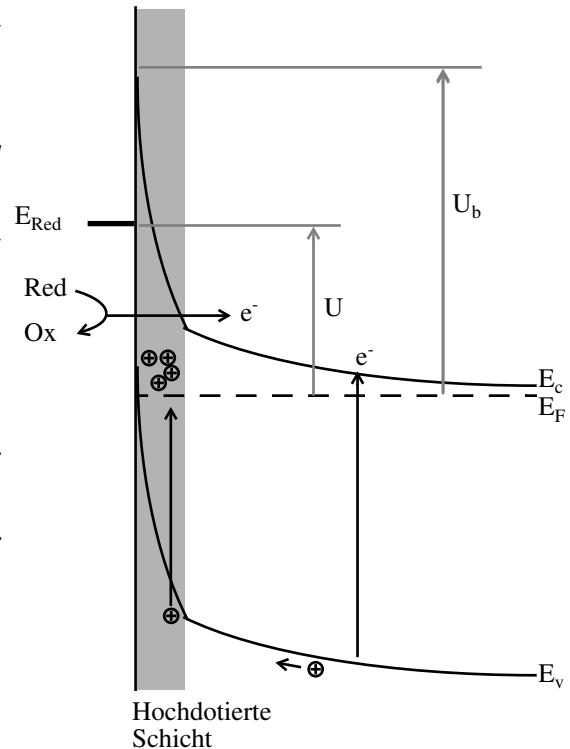
Die Ergebnisse der CdTe-Einkristall-Elektroden sollen anschließend behandelt werden, weil sie sich signifikant von den Ergebnissen der CdSe-Elektroden unterscheiden.

### **5.1 Einfluß der Präparation auf das elektrochemische Verhalten**

Aufgrund der mechanischen Bearbeitung der Halbleitermaterialien (Sägen, Polieren) ist eine Verletzung der Oberfläche der Halbleiterelektroden wahrscheinlich, und es zeigt sich ein deutlicher Einfluß auf das elektrochemische Verhalten der Elektroden, wie die Kennlinien entsprechend präparierter Elektroden im Dunkeln und unter Belichtung zeigen (*Abb. 4.1.1 & 4.1.2*). Selbst eine unter dem Lichtmikroskop einwandfrei glänzend aussehende Elektrode, die nach einem Fein-Polierschritt mit einer Körnung von 50 nm erhalten wird, zeigt Strom/Spannungskennlinien mit hohen Sperrströmen im Dunkeln. Die Kennlinien unter Belichtung zeigen nur sehr niedrige Füllfaktoren sowie starke Potentialabhängigkeiten und verhalten sich nicht additiv zu den Dunkelkurven. Im Bereich starker Bandverbiegung fließen unter Belichtung erhebliche anodische Ströme, die Quantenausbeuten deutlich über 1 ergeben.

Insofern kann der Photoeffekt ( $U > 0.6 V_{\text{Ag/AgCl}}$ ) nicht im Sinne eines primären Photostromes interpretiert werden. Die Ursachen für ein derartiges Verhalten werden in der Literatur selten diskutiert, auch wenn ähnliche Ergebnisse oft bei polykristallinen Elektroden beobachtet werden [60]. Der steile exponentielle Anstieg läßt aber Tunneleffekte vermuten, wie sie für MIS-Dioden (metal-insulator-semiconductor) im Falle starker Inversion beobachtet werden [23]. Dabei werden unter starker Bandverbiegung Majoritätsladungsträger in das Leitungsband injiziert. Der Potentialabfall zwischen Metall und Halbleiter verteilt sich bei der MIS-Diode auf Isolator und Raumladungszone, wobei erstere aufgrund ihrer geringen Dicke durchtunnelt wird. Ähnliche Effekte werden bei Halbleitern mit einer extrem hochdotierten Oberflächenschicht erhalten. In *Abb. 5.3.2* ist ein derartiger Fall skizziert. Über die sehr dünne Isolatorschicht fällt ein erheblicher Teil des angelegten Potentials ab. Aufgrund der geringen Dicke der Schicht läßt sie sich leicht durchtunneln. Die Rückreaktion ist wegen der niedrigen Zustandsdichte der

Abb. 5.1.1: Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt mit einer hochdotierten Oberflächenschicht. Die Redoxspezies Red kann Ladungsträger ins Leitungsband injizieren, weil die sehr dünne hochdotierte Schicht durchtunnelt werden kann. Unter Belichtung werden Minoritätsladungsträger in die Oberflächenschicht transportiert und bleiben dort haften. Entsprechend fällt ein wesentlicher Teil des Potentials über diese Schicht ab. Die geringe Dicke der Schicht erhöht die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Majoritätsladungsträgerinjektion.

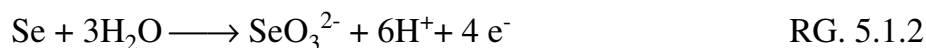


Komponente Ox an der Leitungsbandkante gering. Derartige Schichtbildung ist bei den CdSe-Elektroden aufgrund des Poliervorgangs und der Lagerung an Luft leicht möglich, wobei die Interpretation im Sinne einer hochdotierten Schicht sicherlich nur eingeschränkt gültig ist, weil die Kristallstruktur an der Oberfläche erheblich gestört ist. Deswegen ist es auch leicht vorstellbar, daß unter Belichtung Minoritätsladungsträger in dieser Oberflächenschicht "haften" bleiben und wie eine hochdotierte Zone wirken. Ein derartiger Effekt kann eine deutlich andere Form der Strom/Spannungskennlinie unter Belichtung erklären.

Nach Ätzen der Elektroden ist dagegen annähernd ideales Verhalten der Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln und unter Belichtung zu erhalten (Abb. 4.1.1 & 4.1.2); d.h. Dunkel- und Hellkennlinie zeigen additives Verhalten, und es werden nur noch geringe Potentialabhängigkeiten beobachtet. Dieses "ideale" Verhalten der geätzten Elektrode bestätigt die obige Vermutung. Die ungeätzten Elektroden besitzen erhebliche Störungen des Kristallgefüges an der Oberfläche, die in der Lage sind, Minoritätsladungsträger (also Löcher) einzufangen und zumindest bei schwacher Bandverbiegung als Rekombinationszentren zu wirken. Das konnte auch durch Photolumineszenzmessungen bestätigt werden, die an ungeätzten Elektroden keine Lumineszenzbanden beobachten lassen (nicht gezeigt). Erst nach einer Ätzprozedur erkennt man Band/Band-Rekombination, wie sie für direkte Halbleiter üblich ist.

Die hohen Ätzraten der Behandlung mit Königswasser führen zu einer rauen Oberfläche mit starker Selenbelegung. Der Ätzvorgang ist also inhomogen, weil die Bildung

bzw. Auflösung der Selenschicht die weitere Ätzgeschwindigkeit bestimmt. Die Gesamtreaktion läßt sich wie folgt formulieren:



Die letzte Gleichung stellt dabei wohl den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Die dicken Selenschichten machen eine intensive Reinigung der Elektroden nötig. Zur Entfernung der zurückbleibenden Selenschicht dient alkalische Cyanid- oder Sulfidlösung, die Selen unter Bildung von Selenocyanat ( $\text{SeCN}^-$ ) oder Selenosulfid ( $\text{SeS}^{2-}$ ) lösen. Die Auflösungsgeschwindigkeiten sind jedoch unterschiedlich. Während Sulfidlösung Selenmetall im Bereich von wenigen Sekunden löst, liegt die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesse der Cyanidlösung im Bereich von mehreren Stunden (vgl. RG. 4.3.7). Aus diesem Grund sind die Reinigungsschritte mit Cyanid bei erhöhter Temperatur durchgeführt worden.

Beste Ergebnisse werden jedoch nach kurzem Photoätzen erhalten und führen zu deutliche steileren Kennlinien unter Belichtung. Die positive Wirkung des Photoätzens auf das photoelektrochemische Verhalten wird in der Literatur wiederholt diskutiert [26, 27, 28, 29, 30]. So berichten Tenne und Hodes [27] über einen Anstieg von Photostrom und Leerlaufspannung nach kurzem Photoätzen (1sec) eines CdSe-Einkristalls. Längeres Photoätzen (10 sec) dagegen verringert die Leerlaufspannung wieder, während der maximale Photostrom konstant bleibt. Gleichzeitig beobachten sie eine Verschiebung des Vorwärtsstroms zu positiveren Potentialen. Sie schreiben die Erhöhung des Photostroms einer Zunahme der Oberflächenrauhigkeit zu, die die Reflexionsverluste verringert. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen ein feines Lochmuster, wobei die Löcher Abstände von 100-1000 nm aufweisen. Derartige Strukturen sind auch an den hier untersuchten CdSe-Einkristallen beobachtet worden, wie in *Abb. 4.1.4* gezeigt worden ist.

Diese Löcher, an denen der Photoätzprozeß offenbar bevorzugt abläuft, werden auf Störungen durch die Dotierungsatome des Halbleiters zurückgeführt. So kann ein Anstieg der Löcherdichte mit anwachsender Dotierungskonzentration festgestellt werden [31]. Insgesamt entsteht dabei eine niedrigdotierte Oberflächenzone, die zu einer dickeren Raumladungszone und damit besseren Ladungstrennung führt [27, 32]. Die Ursache für die bevorzugten Angriffsstellen des Photoätzprozesse werden allerdings noch widersprüchlich diskutiert. So werden von Tenne und Hodes die Ätzstellen sowohl durch lokal unterschiedliche elektrische Felder, d.h. einen bevorzugten Lochtransfer in der Nähe von Donoratomen, als auch durch Gitterfehler (bzw. -unterschiede), die eine leichtere Korrosion ermöglichen, erklärt [27]. In beiden Fällen wird die Ätzstruktur aber auf die Dotierungsstellen zurückgeführt.

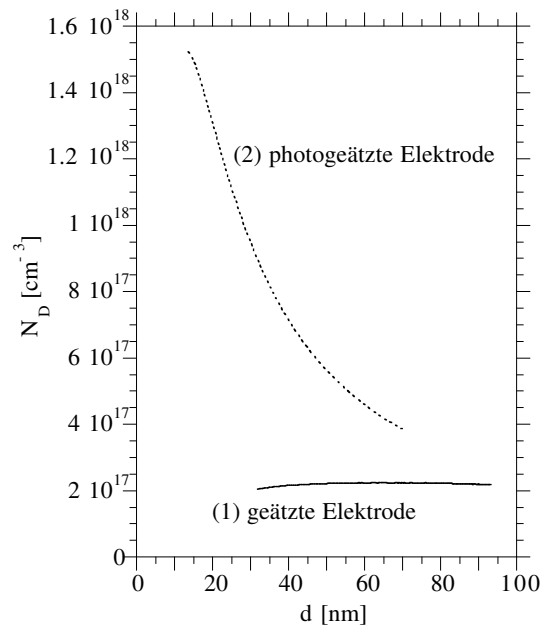
Bestätigung erhält diese Interpretation durch die Untersuchung In-dotierter CdSe<sub>0.54</sub>Te<sub>0.46</sub>-Halbleiter. Nach Photoätzen konnte eine Abnahme der Indium-Oberflächenkonzentration anhand der Photolumineszenzbanden (bei 4.5K) beobachtet werden. Parallel dazu aufgenommene Auger-Elektronenspektren bestätigen ein deutlich niedriges In/Cd-Verhältnis nach dem Photoätzen [33].

Für beide diskutierten Modelle ist es aber notwendig, nicht nur die Dotierungsatome der ersten Monolage zu berücksichtigen, sondern es wird eine Dicke von 100-10 Å benötigt [27], um eine entsprechende Ätzpunktdichte zu erhalten. Dabei bleibt die Chemie der Donoratome völlig unberücksichtigt. So ist neben der Fremddotierung von CdSe mit dreiwertigen Kationen (Al, In) bzw. Anionen der siebten Hauptgruppe (Cl) auch Eigendotierung möglich. Gerade letzterer Fall spielt eine wesentliche Rolle, denn p-CdSe ist aufgrund eines Selbstkompensationseffektes nicht bekannt. Meist werden die Donorniveaus bei eigendotiertem CdSe durch Selenvakanz ( $V_{Se}$ ; Schottky-Fehlordnung) gebildet. Es sind jedoch auch Dotierungen durch interstitielles Cd ( $Cd_i$ ; Frenkel-Fehlordnung) möglich, wenngleich bei Raumtemperatur die Eigendotierung aufgrund der Schottky-Fehlordnung dominiert [34]. Wenn die Ätzmuster des Photoätzprozesses bei CdSe also an die Dotierungsatome gekoppelt sind, ist nicht nur ein Einfluß der Dotierungskonzentration, sondern auch der Dotierungsart zu erwarten. Derartige Untersuchungen mit verschiedenen Dotierungsarten sind aber in der mir bekannten Literatur nicht durchgeführt worden. Ausgehend von einem Photoätzprozeß in saurer Lösung, der zu elementarem Selen und  $Cd^{2+}$  führt [35], ist eine Selenanreicherung an der Oberfläche zu erwarten. Somit ist ein Ausheilen vorhandener Selenfehlstellen und ein Absinken der Oberflächendotierung möglich.

Ein solches Dotierungsprofil sollte dann einen Einfluß auf den Potentialverlauf innerhalb der Raumladungszone haben und die entsprechenden  $(\omega Z'')^2$ -Verläufe müßten ein konvexes Profil zeigen.

Die dynamischen Impedanzmessungen an hochdotierten CdSe-Elektroden ( $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) zeigen jedoch genau die entgegengesetzte Tendenz, wie aus *Abbildung 4.1.5* ersichtlich ist. So erhält man nach Photoätzen ein deutlich konkaves  $(\omega Z'')^2$ -Profil, das erst bei starker Bandverbiegung die ursprüngliche Steigung (nach Ätzen mit verdünntem Königswasser) in der Mott-Schottky-Auftragung zeigt. Offensichtlich liegt also keine Erniedrigung der Dotierungskonzentration an der Oberfläche sondern eine Erhöhung vor. Erst bei starker Bandverbiegung wird wieder die ursprüngliche Dotierung erhalten. Daß derartige Profile nur bei hochdotierten CdSe-Elektroden (und polykristallinen Elektroden) zu beobachten sind, kann man leicht anhand der Dicke der Raumladungszone erklären. So beschränkt sich die Änderung der Dotierung anscheinend auf einen dünnen Bereich an der Oberfläche. Bei den  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ -dotierten CdSe-Elektroden ist diese Zone dick gegenüber der Raumladungszone, während bei den  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ -dotierten Halbleitern die Dicke dieser Zone vernachlässigbar ist, so daß die dynamischen Impedanzmessungen nicht beeinflußt werden.

Abb. 5.1.2: Darstellung der Dotierkonzentration  $N_D$  gegen die Dicke der Raumladungszone für den Fall einer hochdotierten Elektrode. Für eine geätzte Elektrode (1) ist  $N_D$  annähernd konstant, während die Dotierkonzentration nach Photoätzen (2) zur Oberfläche hin rapide ansteigt. Die Werte sind für die Elektrode aus Abbildung 4.1.5 errechnet worden.



Das Dotierungsprofil läßt sich nach der Mott-Schottky-Gleichung (Gl. 2.3.3) aus der Steigung der  $(\omega Z'')^2$ -Auftragung errechnen. In Abbildung 5.1.2 ist die Auftragung der Dotierkonzentration gegen die Dicke der Raumladungszone aufgetragen, die sich nach Gl. 2.4.1 bestimmen läßt. Für den Fall der geätzten Elektrode (1) ist die Dotierkonzentration im gesamten Potentialbereich konstant, während die Dotierkonzentration der photogeätzten Oberfläche (2) stark ansteigt (siehe Abb. 4.1.5). So erhöht sich die Konzentration an der Oberfläche auf annähernd das Zehnfache. Mit steigender Dicke nimmt  $N_D$  ab, erreicht aber selbst bei einer Dicke von 70 nm noch nicht die ursprüngliche Dotierkonzentration. Die Form der Kurve läßt aber eine asymptotische Annäherung an den Verlauf (1) erwarten.

Die Werte für die Dicke der hochdotierten Zone sind mit 70 nm sehr hoch und lassen zunächst eine anderweitige Beeinflussung der dynamischen Impedanzprofile erwarten. So ist gerade im Zusammenhang mit den SEM-Bild aus Abb. 4.1.4 die kapazitive Beeinflussung durch "pin-holes" denkbar, die durch die Raumladungszone reichen und somit die Helmholtzkapazität mit erfassen. Die kaum veränderten Sperrströme lassen diese Vermutung jedoch nicht zu.

Im Sinne dieser Deutung ist die größere Steilheit der Photostromkennlinie nicht auf die Entfernung von Donatoren zurückzuführen, sondern die erhöhte Oberflächendotierung senkt die Rekombination aufgrund des stärkeren elektrischen Feldes im oberflächennahen Bereich.

## 5.2 CdSe-Elektroden in Polysulfid-Elektrolyt

Im folgenden werden die Ergebnisse der CdSe-Elektroden in Polysulfid-Elektrolyt diskutiert. In *Kapitel 5.2.1* wird dabei speziell auf die Strom/Spannungskennlinien unter Belichtung eingegangen, während *Kapitel 5.2.2* die Flachbandpotentiale in Abhängigkeit von verschiedenen Elektrolyten und pH-Werten behandelt.

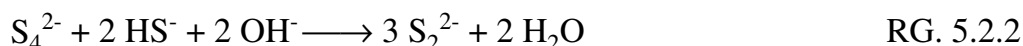
### 5.2.1 Strom/Spannungskennlinien

Die belichteten CdSe-Einkristall-Elektroden im Polysulfid-Redoxsystem unter Belichtung zeichnen sich durch eine hohe Langzeitstabilität aus. Es sind hohe Stromdichten bis zu  $40 \text{ mA/cm}^2$  möglich. Wie die hier durchgeführten Untersuchungen bestätigen konnten, ist die Stabilität des photoelektrochemischen Systems durch die hohen Elektrolytkonzentrationen möglich. So ist der hier gewählte Elektrolyt 2 M an  $\text{Cs}_2\text{S}$  und 3 M an S. Die Sättigungskonzentration bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  beträgt für  $\text{Na}_2\text{S}$  2.5 M [61] und für  $\text{K}_2\text{S}$  8.9 M [40]. Diese großen Konzentrationen der Redoxpartner sorgen für hohe Ladungstransfergeschwindigkeiten, auch wenn die Geschwindigkeitskonstante selbst niedrig ist. Derartig hohe Konzentrationen zeichnen das Polysulfidredoxsystem aus und sorgen für Diffusionsgrenzstromdichten im Bereich mehrerer  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Im Fall des Hexacyanoferrat-Redoxsystems dagegen sind deutlich geringere Sättigungskonzentrationen möglich, die für die  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Spezies bei ca. 0.5 M liegt ( $25^\circ\text{C}$ ). Die Diffusionsgrenzstromdichte liegt damit um mehr als 1 Dekade niedriger.

Die Redoxreaktion des Polysulfids werden in der Literatur divergent diskutiert, weil je nach Zusammensetzung des Elektrolyten unterschiedliche Kettenlängen der Verbindung  $\text{S}_x^{2-}$  dominieren. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, daß neben den doppelt negativ geladenen Polysulfidspezies das einfach negativ geladene Supersulfid ( $\text{S}_2^-$ ) an den Redoxreaktionen beteiligt ist [45, 38]. Die Oxidationsreaktion wird deswegen wie folgt formuliert [45]:



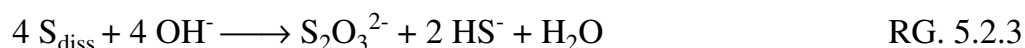
Bei den hier vorliegenden Konzentrationen liegt die Kettenlänge im Bereich zwischen 3 und 4, so daß die Bildung der aktiven Disulfid-Spezies durch die homogene Reaktion (RG. 5.2.2) bestimmt wird [45].



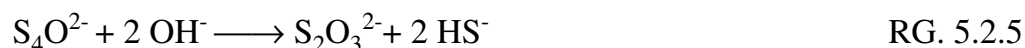
An CdSe-Elektroden findet die Reduktion des Polysulfids durch die Übertragung eines Leitungsbandelektrons statt (Leitungsbandprozeß). Die aktive Spezies ist hier das Supersulfid-Radikal, das durch homogene Dissoziation des Tetrasulfids ( $\text{S}_4^{2-}$ ) entsteht [45].



Die Stabilität des photoelektrochemischen Systems  $\text{CdSe}/\text{S}_x^{2-}$  selbst ist eher durch die Zersetzung des Elektrolyten als durch Korrosion des Halbleitermaterials begrenzt. So konnte selbst nach Monaten des Betriebs unter realen Bedingungen keine nennenswerten Mengen an Korrosionsprodukt im Elektrolyten festgestellt werden [39]. Der Elektrolyt hatte sich jedoch weitestgehend zersetzt. So wurden erhebliche Mengen an Thio-sulfat gefunden, das nach *RG. 5.2.3* durch spontane Zersetzung entsteht [39].



Die Zersetzung findet spontan statt, weil Polysulfid-Lösungen thermodynamisch instabil sind [62]. Neuere Untersuchungen zeigen, daß offensichtlich die  $\text{S}_5^{2-}$ -Spezies entscheidend an der Reaktion beteiligt ist, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Austauschreaktion eines Schwefelatoms gegen Sauerstoff ist [63]:



Die Zersetzungsgeschwindigkeit hängt entscheidend von der Konzentration der  $\text{S}_5^{2-}$ -Spezies ab, wobei die Halbwertszeiten im Bereich von 1 bis mehreren hundert Tagen liegen [63]. Für den hier verwendeten Elektrolyten (2 M an  $\text{S}^{2-}$  und 3 M an S) muß mit Halbwertszeiten im Bereich von ca. 70 Tagen gerechnet werden [63].

Bei den hier durchgeführten Messungen treten jedoch weitaus schnellere Zersetzungsreaktionen auf, so daß nicht allein die Disproportionierungsreaktion nach *RG. 5.2.3* und *RG. 5.2.5*, sondern auch die Oxidation durch in die Meßzelle eindiffundierenden Sauerstoff eine Rolle spielen muß (vgl. *Kap. 4.2*). Die Eindiffusion von Sauerstoff läßt sich bei der hier verwendeten Meßzelle für rotierende Elektroden nur schwer verhindern, weshalb für jede Meßserie frischer Elektrolyt verwendet wurde.

Die Begrenzung der Stabilität durch den Elektrolyten konnte auch anhand von Messungen mit altem Elektrolyten festgestellt werden, bei dem deutlich reduzierte Photoströme auftreten (*Kap. 4.2*). Erst nach Austausch des Elektrolyten zeigen sich wieder die ursprünglichen hohen Sättigungstromdichten. Nennenswerte Korrosionserscheinungen an der Elektrode sind dabei nicht zu beobachten.

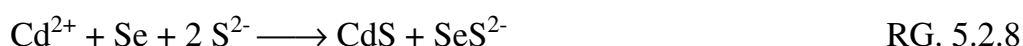
Neben der hohen Konzentration der Redoxspezies, die für eine hohe Ladungstransfergeschwindigkeit notwendig ist, findet aber auch noch eine Oberflächenänderung der Elektrode statt. So zeigen die dynamischen Kapazitätsmessungen in Anwesenheit von Sulfid zu negativen Potentialen verschobene Flachbandpotentiale. Man erhält für den Fall der CdSe-Elektrode in 1 M KOH einen Wert  $E_c^s/e = -1.09 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , während in Polysulfid-Elektrolyt die Leitungsbandkante an der Oberfläche bei  $-1.49 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  liegt. Offensichtlich adsorbiert Sulfid an der CdSe-Oberfläche und verschiebt die Bänder zu

negativen Potentialen. Unklar bleibt dabei, ob sich dabei Sulfid bzw. Polysulfid an Selen oder Cd-Plätzen anlagert, weil beide Elemente recht starke Wechselwirkungen mit den Schwefelspezies eingehen. Denn Cadmium bildet mit Sulfid das schwerlösliche CdS, während Selen mit Sulfid (bzw. Polysulfid) zur Kettenbildung ähnlich den Polysulfiden ( $\text{SeS}_x^{2-}$ ) neigt.

Heller et al. konnten zeigen, daß CdSe-Elektroden eine Oberflächenreaktion eingehen, wobei Selen gegen Schwefel ausgetauscht wird [65]:



Unter Berücksichtigung eines zu langsamen Ladungstransfers zum Redoxsystem wird der Austausch durch die Korrosion des Halbleiters noch unterstützt, wobei elementares Selen als Thioselenid in Lösung geht (RG. 5.2.7, RG. 5.2.8):



Auger, XPS und Lumineszenzdaten bestätigen dieses Ergebnis einer CdS-Oberfläche [67]. Die dabei entstehenden recht dünnen Schichten verhindern weitere Korrosion und können aufgrund ihrer geringen Dicke durchtunnelt werden [65]. Sie stören den Ladungstransfer also nicht. Erst nach starker Korrosion findet der Aufbau dickerer Schichten statt, die merkliche Potentialabfälle nach sich ziehen.

Der Wirkungsgrad der CdSe-Elektroden in Polysulfid ist stark von der Absorption des Elektrolyten abhängig, der einen beträchtlichen Teil des kurzwelligeren Lichtes bis 550 nm absorbiert. Die hohen Schwefelkonzentrationen sorgen selbst bei geringen Dicken des Elektrolyten für hohe Absorptionen, so daß der Wellenlängenbereich bis 550 nm nicht zum Photostrom beiträgt. Der Sättigungsphotostrom ist deshalb deutlich gegenüber dem theoretisch möglichen Wert reduziert, der sich allein durch die Absorption des Halbleiters ergibt ( $\lambda < 720 \text{ nm}$ ). Die Absorptionskante des Elektrolyten ist dabei von der Schwefelkonzentration abhängig und verschiebt sich mit steigendem Schwefelgehalt zu größeren Wellenlängen.

Einen weiteren starken Einfluß besitzt die Lage des Redoxpotentials in Bezug auf die Strom/Spannungskurve. So ergibt sich die tatsächlich nutzbare Spannung eines photoelektrochemischen Systems als Differenz zwischen dem Redoxpotential und dem Spannungswert, der gegen die Referenzelektrode gemessen wird. Hierbei werden allerdings jegliche Überspannungen an der Gegenelektrode vernachlässigt. Eine entsprechende Darstellung der Strom/Spannungskennlinien unter Belichtung gegen das Redoxpotential ist in *Abbildung 5.3.1* gezeigt. Die Messungen sind mit einem 550 nm Kantenfilter aufgenommen worden, um Einflüsse durch die Lichtabsorption im Elektrolyten zu eli-

minieren. Für den Fall des Polysulfidelektrolyten erhält man eine Leerlaufspannung von 660 mV (1), die deutlich kleiner als die des Hexacyanoferratsystems mit 1.09 V ist (2). Der Unterschied der Leerlaufspannungen (430 mV) spiegelt nicht allein die Differenz der Redoxpotentiale wieder ( $\Delta U_{Red} = +0.2 - (-0.7) [V_{Ag/AgCl}]$ ), sondern ist auch durch die unterschiedliche Form der Strom/Spannungskennlinie reduziert (vgl. Kap. 5.2.2). Diese Verschiebung der Kennlinien ist auf die unterschiedlichen Flachbandpotentiale in Polysulfid und Hexacyanoferratelektrolyt zurückzuführen und soll weiter unten noch genauer diskutiert werden.

### 5.2.2 Flachbandpotentiale

Das Flachbandpotential der CdSe-Einkristall-Elektroden reagiert recht empfindlich auf Änderungen des Elektrolyten. Speziell weiche Anionen [122] führen zu einer deutlichen Verschiebung der Bandkanten zu negativen Potentialen. Grundsätzlich ist das Flachbandpotential der CdSe-Elektrode bei pH 14 deutlich gegenüber den Werten in neutraler und saurer Lösung verschoben. Ein exakter Wert ist allerdings nur schwer zu ermitteln, weil deutliche Polarisierungseffekte auftreten. So verschiebt sich das Flachbandpotential mit sinkendem Umkehrpotential (negative Seite) zu negativeren Werten, wobei sich erhebliche Hysteresen in der  $(\omega Z'')^2$ -Auftragung ergeben. Offensichtlich ist das Flachbandpotential in alkalischer Lösung deutlich potentialabhängig, was auf die Akkumulation von Ladungen an der Oberfläche zurückzuführen ist. Der Grund ist in den nur schlecht löslichen Korrosionsprodukten des CdSe zu sehen.

pH-Wert	Belicht.	Elektrolyt	$E_c^s/e [V_{Ag/AgCl}]$
0	dunkel	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0.70
7	dunkel	1 M KCl	-0.80
14	dunkel	1 M KOH	-1.09
14	dunkel	1 M KOH, 1 M NaCN	-1.42
11	dunkel	1 M KCl, 0.25 M Se <sup>2-</sup>	-1.16
14	dunkel	1 M CsOH, 2 M Cs <sub>2</sub> S, 3 M S	-1.49
14	belichtet	1 M CsOH, 2 M Cs <sub>2</sub> S, 3 M S	-1.49

Tabelle 5.2.1: Bandlage von CdSe-Elektroden in verschiedenen Elektrolyten und bei unterschiedlichen pH-Werten.

Einen Anhaltspunkt für die Bandlage  $E_c^s/e$  in alkalischer Lösung gibt der Wert aus *Tab. 5.2.1-3. Zeile*, der als negativer Grenzwert gesehen werden kann. Die Lagen der Leitungsbandkante an der Oberfläche bei pH 0 und 7 sind in der *1. und 2. Zeile* dargestellt und liegen bei positiveren Werten. Die Abhängigkeit des Flachbandpotentials im pH-Bereich zwischen 0 und 7 ist nur gering, der Unterschied zu pH 14 fällt jedoch recht deutlich aus.

Die Zugabe "weicher" Anionen verschiebt das Flachbandpotential deutlich zu negativen Werten. So erhält man in 1 M NaCN-Lsg einen Wert für  $E_c^s/e$  von  $-1.42 V_{Ag/AgCl}$ . Ähnliche Verschiebungen sind auch in Selenidlösung zu finden. Die Instabilität des Selenids, das spontan zerfällt, macht eine exakte Bestimmung der Elektrolytzusammensetzung schwierig. Vermutlich ist die Lösung eher als Polyselenid aufzufassen. Der Wert für die 0.25 M  $Se^{2-}$ -Lösung liegt mit  $-1.16 V$  zwischen dem für die Cyanidlösung und dem in alkalischer Lösung. Die Wirkung des Selenids ist also schwächer als die der Schwefelspezies.

Die stärksten Verschiebungen werden in Polysulfidelektrolyt gemessen, wo man eine Bandposition für die Leitungsbandkante an der Oberfläche von  $-1.49 V_{Ag/AgCl}$  erhält. Gegenüber der Situation in 1 M KOH hat sich  $E_c^s/e$  also um 400 mV verschoben. Diese starken Verschiebungen der Flachbandpotentiale bestätigen die Vermutung, daß eine Adsorption der Elektrolytspezies oder sogar der Austausch mit Oberflächengruppen stattfindet.

Die Flachbandpotentiale für die CdSe-Elektrode in Polysulfidelektrolyt sind intensiv untersucht worden. Wrighton et al. [64] bestimmen ein Flachbandpotential von  $-1.45 V_{SCE}$  in Na-haltigem Polysulfidelektrolyt (1:1:1,  $S^{2-}:S:OH^-$ ), wobei sie davon ausgehen, daß der Abstand zwischen Leitungsbandkante und Fermienergie kleiner als 100 mV ist. Licht et al. stellen in Polysulfidelektrolyt einen kationensensitiven Effekt fest, wobei sich das Flachbandpotential beim Wechsel von Kalium zu Cäsium zu negativeren Potentialen verschiebt. Für den Cäsium-Polysulfidelektrolyt (1:1:1,  $S^{2-}:S:OH^-$ ) erhalten sie einen Wert von  $-1.63 V_{SCE}$ , während in Li-, Na- und K-haltiger Lösung  $U_{fb} = -1.53 V_{SCE}$  ist [44]. Neuere Untersuchungen von Allongue et al. finden jedoch nur einen geringfügigen Unterschied zwischen Na- und Cs-Polysulfid-Lösung. Sie bestimmen für den K- bzw. Cs-haltigen Elektrolyten (1:2:3,  $S^{2-}:S:OH^-$ ) einen Wert von  $-1.54 V_{SCE}$  bzw.  $-1.56 V_{SCE}$  [68].

Ein direkter Vergleich zwischen den Werten für das Flachbandpotential aus der Literatur und den eigenen Messungen fällt schwer, weil die Literaturwerte den Abstand zwischen Leitungsbandkante und Fermienergie ( $\xi$ ) nicht berücksichtigen. Bei unterschiedlicher Dotierung der Halbleiter kann es also zu deutlichen Abweichungen kommen, wobei sich eine Abhängigkeit von 59 mV/Dek ergibt (*Gl. 2.3.5*). Außerdem ist nur im Falle der Messungen von Allongue [68] ein identischer Elektrolyt verwendet worden. Unter der Voraussetzung, daß Halbleitermaterialien mit annähernd identischer Dotie-

ung verwendet werden, ist ein Vergleich erlaubt. Mit dem hier gemessenen Wert für  $U_{fb} = -1.45_{\text{Ag/AgCl}} = -1.49 \text{ V}_{\text{SCE}}$  ergeben sich nur um ca. 50-70 mV niedrigere Flachbandpotentiale als die von Allongue et al [68]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit von  $\pm 30 \text{ mV}$  für die hier vorgestellten Messungen ist eine gute Übereinstimmung festzustellen.

Wie in *Tabelle 4.2.1* gezeigt worden ist, hat die Belichtung bei dem hier verwendeten Cs-Polysulfid-Elektrolyten (1:2:3,  $\text{S}^{2-}:\text{S}:\text{OH}^-$ ) keinen Einfluß auf die Lage des Flachbandpotentials. Dieses Ergebnis wurde auch von Allongue et al. [68] gefunden. Wie die eigenen Untersuchungen bestätigt haben, treten erst bei einer Erniedrigung der Elektrolytkonzentrationen um den Faktor 10-100 signifikante Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung auf [vgl.: 68].

### 5.3 CdSe-Elektroden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt

Das Verhalten der CdSe-Elektroden in alkalischem Hexacyanoferrat-Elektrolyten ist komplex. Ähnlich der Elektrochemie in Polysulfid, bei der sich eine Oberflächenschichtänderung durch Austausch von Selen gegen Schwefel vollzieht, geht die CdSe-Oberfläche eine deutliche Wechselwirkung mit dem Hexacyanoferrat ein. Dabei ist die Elektrochemie des Cadmiumselenids in Anwesenheit von Hexacyanoferrat eng mit dem elektrochemischen Verhalten in alkalischer Lösung ohne Redoxsystem verknüpft.

Im folgenden sollen zuerst die Kennlinien unter Belichtung diskutiert werden, da sie sich deutlich von frisch präparierten Elektroden hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens unterscheiden. Die Lage des Flachbandpotentials ist eng mit dem Verhalten der Strom/Spannungskennlinie verknüpft und werden parallel dazu diskutiert.

Die Elektrochemie frisch präparierter Elektroden wird dagegen in *Kapitel 5.3.3* behandelt. Die Messungen stehen in engem Zusammenhang mit den anschließend diskutierten Elektrolumineszenzmessungen in Hexacyanoferrat-Elektrolyt.

#### 5.3.1 Kennlinien unter Belichtung

Wie anhand der *Abbildung 5.3.1* zu erkennen ist, zeigen die belichteten CdSe-Einkristall-Elektroden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt deutlich höhere Leerlaufspannungen als die in Polysulfid-Elektrolyt. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß beide Kennlinien mit einem 550 nm Kantenfilter belichtet worden sind. Aufgrund des zu kürzeren Wellenlängen verschobenen Absorptionsspektrums von  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  ist der tatsächliche Photostrom noch um ca. 40% höher. Stärker belichtete CdSe-Elektroden zeigen in Hexacyanoferratelektrolyt (ohne Cyanid) keine stabilen Kennlinien mehr.

Aufgrund der deutlich höheren Spannungen ist die maximale Leistung der photoelektrochemischen Zelle in Hexacyanoferrat mit  $9.8 \text{ mW/cm}^2$  um fast 70% größer als die in Polysulfid ( $5.8 \text{ mW/cm}^2$ ).

Die Füllfaktoren der CdSe-Elektrode unterscheiden sich mit 75% (Hexacyanoferrat) und 76% (Polysulfid) im Prinzip nicht. Bei gleicher Steilheit der Kennlinie ist theoretisch aber eine deutliche Zunahme des FF beim Übergang vom Polysulfid- zum Hexacyanoferrat-Redoxsystem zu erwarten, weil der Anteil der durch die  $j/U$ -Kurve eingeschlossenen Fläche im Vergleich zu der eines Rechtecks, welches die Achsen bei  $j_{sc}$  und  $U_{oc}$  schneidet, steigt. Die Ursache der niedrigeren Steilheit im Anstiegsbereich der belichteten Kennlinie (2) im Vergleich zu der in Polysulfid (1) ist auf eine Flachbandpotentialverschiebung im Anstiegsbereich der Kennlinie zurückzuführen (Kap. 4.4.1).

Bei höheren Stromdichten als  $12 \text{ mA/cm}^2$  sind in Hexacyanoferrat-Elektrolyt nur noch instabile Kennlinien zu erhalten, und der Photostrom sinkt innerhalb eines Zyklus deutlich ab. Die Ursache für das Absinken des Photostromes ist eine Deckschichtbildung durch Korrosionsprodukte. Die Korrosion in alkalischen Elektrolyten ist nach den Reaktionsgleichungen 4.3.1 und 4.3.2 definiert und führt zur Bildung von Cd(II) und Selen bzw. Selenit. In Anwesenheit von Hexacyanoferrat führt die Bildung von Cd(II)

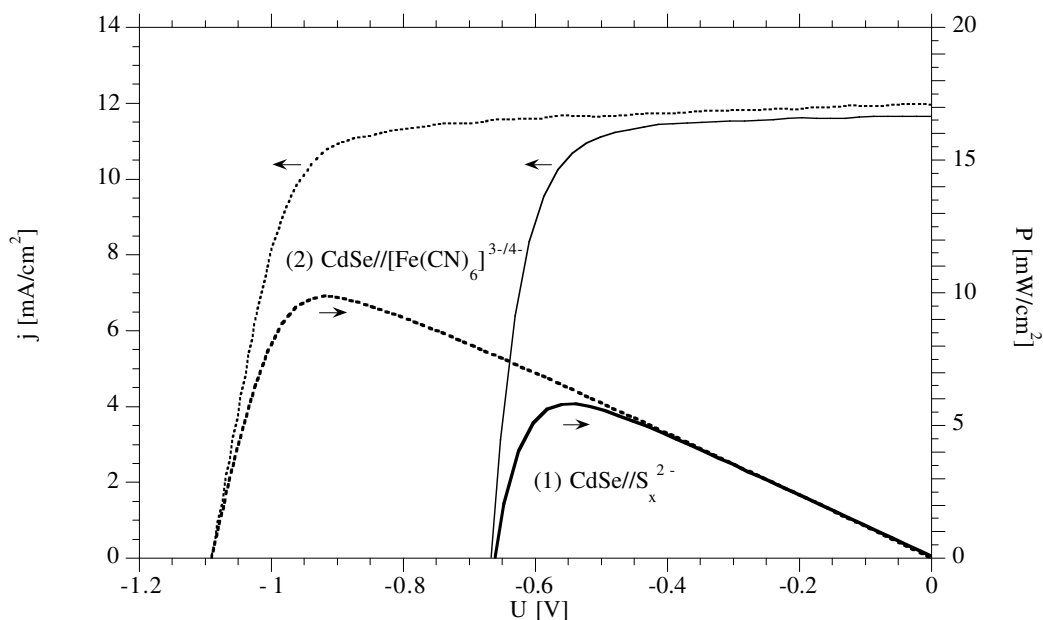


Abb. 5.3.1: Strom/Spannungskennlinien einer CdSe-Einkristall-Elektrode in Polysulfid (1) und Hexacyanoferrat-Elektrolyt (2). Die Kennlinien sind aus Abb. 4.2.1 bzw. Abb. 4.4.1 (bei höherer Lichtintensität) entnommen und gegen das Redoxpotential aufgetragen worden. Beide Kennlinien sind bei der gleichen Lichtintensität unter Verwendung eines 550 nm Kantenfilters aufgenommen worden. Zusätzlich ist noch die elektrische Leistung dargestellt (rechte Skala). (50 mV/s, 400 U/min)

nicht allein zu einer Cadmiumhydroxid-Schicht, sondern es reagiert auch zu einem dem Berliner Blau ähnlichen Cadmiumhexacyanoferrat-Produkt. Die Bildung derartiger Produkte ist von Bocarsly et al. [52, 53, 54] genauer untersucht worden. Auger- und XPS-Untersuchungen zeigen zweifelsfrei, daß an der Oberfläche neben den Korrosionsprodukten wie Selen(0) und  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  auch Eisen [57] nachweisbar ist. Je nach Ätzvorgang und weiterer Behandlung ändert sich dabei die Menge und der Oxidationszustand des Eisens. So wird nach längerer Dunkelmessung in alkalischem Hexacyanoferrat-Elektrolyten nur ein geringes Auger-Signal gefunden, während nach längerer Belichtung die Intensität des Eisen-Peaks deutlich ansteigt. Mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen [52, 53] läßt sich an der Oberfläche ein Hexacyanoferratkomplex nachweisen, dessen Bande auf die Anwesenheit von verbrückten Cyanidgruppen, wie sie in Metall-Hexacyanoferrat-Komplexen beobachtet werden, weisen. Die leicht verschobenen Maxima deuten auf einen Komplex ähnlich dem Berliner Blau. Neuere IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen dieses Ergebnis, indem sie den Vergleich zu Hexacyanoferrat-Adsorbaten auf Cd-Elektroden ziehen [55]. Je nach Polarisation sind an der Cd-Elektrode Banden bei  $2075$  &  $2120\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2170\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Erstere 2 Banden deuten auf einen II-wertigen Hexacyanoferratkomplex, entsprechend der Summenformel  $\text{K}_2[\text{CdFe}(\text{CN})_6]$ , während letzterer auf  $\text{K}[\text{CdFe}(\text{CN})_6]$  hindeutet [53, 57]. Entsprechende Ex- und In-Situ Laser-Raman-spektroskopische Untersuchungen an CdSe-Elektroden zeigen, daß selbst unter Belichtung nur der IIwertige Cadmium-Eisenkomplex vorhanden ist. Offensichtlich hat der Minoritätsladungstransfer keinen wesentlichen Einfluß auf die Oxidationsstufe des Komplexes, was für einen schnellen heterogenen Ladungstransfer spricht. Die Bildung dieses IIwertigen  $\text{K}_2[\text{CdFe}(\text{CN})_6]$ -Komplexes wird von Bocarsly [57] und Tacconi et al. [55] für die gute Stabilisierung des  $\text{CdSe}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -Systems verantwortlich gemacht. Anhand von Gewichtsveränderungen von CdSe-Elektroden unter Belichtung mittels der EQCM-Technik (Electrochemical Quartz Crystal Microgravimetry) konnte eindeutig bestätigt werden, daß in Anwesenheit von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  die Masse zunimmt. Dagegen ist in Abwesenheit des Redoxsystems eine lineare Abnahme der Masse mit der Zeit zu beobachten, die einem Massenverlust von  $66\text{ g/mol}$  Elektronen entspricht, womit sich folgende Korrosionsreaktion [55] bestätigt:



Dagegen führt die Korrosion in Anwesenheit von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  zum Aufbau eines Cadmiumeisenkomplexes, der bei entsprechender Schichtdicke weitere Korrosion verhindert.



Die Dicke dieser Schichten wird von Bocarsly aufgrund von Transmissionsmessungen an CdSe-Partikeln mit ca.  $1000\text{ \AA}$  abgeschätzt [57]. Dagegen sind die Schichtdicken von unbelichteten Elektroden deutlich dünner und eng mit der Ätzmethode verknüpft.

pH-Wert	Belicht.	Elektrolyt	$E_c^s/e$
14	dunkel	1 M KOH	-1.09
14	dunkel fr. präp.	1 M KOH, 1 M NaCN	-1.42
14	dunkel n. Bel.	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	-0.85
14	dunkel OD 1	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	-0.83
14	dunkel n.Bel.	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0.1 M NaCN	-0.97
14	OD 1 n.Bel.	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0.1 M NaCN	-0.95
14	OD 0.3 n.Bel.	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0.1 M NaCN	-0.91
14	dunkel fr. präp.	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$	-1.15
14	dunkel fr. präp.	1 M KOH + $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 0.1 M NaCN	-1.26

Tabelle 5.3.1: Bandlagen von CdSe-Elektroden in verschiedenen Elektrolyten und mit unterschiedlicher Vorgeschichte bei pH 14.

Wie *Reaktionsgleichung 5.3.2* verdeutlicht, ist für die Bildung dieser Schichten die Anwesenheit von Cd(II)-Zentren entscheidend. So werden beste Ergebnisse mit einem  $\text{Br}_2/\text{MeOH}$ -Ätzzvorgang erzielt [57], bei dem nur eine niedrige Selenbelegung der Oberfläche zurückbleibt.

Diese Ergebnisse werden auch durch die hier vorgestellten Kapazitätsmessungen widerspiegelt, die eine deutliche Veränderung der Bandlage nach Zugabe von Hexacyanoferrat zeigen (*Tabelle 5.2.1*). So verschiebt sich das Flachbandpotential bei Addition von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Bezogen auf den tabellierten Wert von  $-1.09 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  in 1 M KOH ist eine positive Verschiebung zu erhalten. Bei längerer Belichtung in Anwesenheit von Hexacyanoferrat stabilisiert sich ein Potential für die Leitungsbandkante von  $E_c^s/e = -0.86 \text{ V}$ . Die Ursache ist im Aufbau der oben angeführten  $[\text{CdFe}(\text{CN})_6]^{2-/}$ -Schicht zu sehen (*RG. 5.3.2*), die als Nebenreaktion zur direkten Oxidation des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  abläuft.

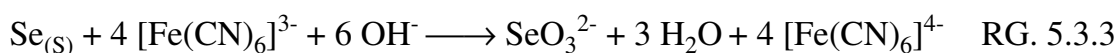


Unklar bleibt bei diesem Modell aber der Einfluß des elementaren Selens. Denn die Korrosion des Cadmiumselenids unter Belichtung führt im allgemeinen zur Bildung einer amorphen Selenschicht [71] (siehe *RG. 5.3.1, RG. 5.3.2*). Zwar kann  $\text{Cd}^{2+}$  durch Selenschichten bis zu 500 Å diffundieren [73], so daß weitere Korrosion stattfinden kann, eine Beeinflussung der Photoelektrochemie durch entstehendes  $\text{Se}(0)$  ist aber wahrscheinlich. So beobachtet Frese [70, 71] bei sehr dicken Selenschichten auf CdSe-Elektroden ein Absinken der Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich ( $\lambda < 600$  nm). Er schließt daraus, daß innerhalb der Selenschicht zwar Photonen absorbiert werden, diese aber nicht zum anodischen Photostrom beitragen. Für den Minoritätsfluß stellt diese Schicht aber keinen weiteren Widerstand dar. Weitere Untersuchungen abgeschiedener Selenschichten auf CdSe, die 0.04-0.15 µm dick sind, zeigen neben der Abschwächung der anodischen Ströme bei kürzeren Wellenlängen, kathodische Photoströme im Vorwärtsstrombereich [74]. Die Spektren der kathodischen Photoströme zeigen eine Absorptionskante von ca. 1.94 eV, die der Bandkante des abgeschiedenen trigonalen Selens entspricht [72]. Dieses Ergebnis wird im Sinne eines n-CdSe/p-Se/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>-Heterokontaktes interpretiert, wobei je nach Polarisation die p-Se/[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup>- oder die n-CdSe/p-Se-Grenzschicht den Photostrom bestimmt. Allerdings führt die amorphe Selenkonfiguration, wie sie durch Korrosion entsteht und bei den hier durchgeführten Messungen vorhanden ist, nur zu schlecht ausgeprägten Heterokontakten [72]. Weiterhin ist die Anwesenheit derartig dicker Selenschichten aufgrund der Präparationsbedingungen (Reinigung etc.) auszuschließen, so daß die Diskussion im Sinne eines n-CdSe/p-Se-Heterokontaktes hier nicht zutreffend ist. Allerdings können schon wenige Monolagen dicke Schichten (>50 Å) zu einem merklichen Potentialabfall führen, der sich meßtechnisch in einer Erniedrigung der Barrierenhöhe im Halbleiter bemerkbar macht. Wird kapazitiv nur die Raumladungskapazität gemessen, so beobachtet man ein positiv verschobenes Flachbandpotential [73] (*Abb. 5.3.2*). Zwar ist der Potentialabfall über einer derartigen Schicht bei geraden Bändern (Flachbandfall) vernachlässigbar, die Extrapolation des Flachbandpotentials aus den Kapazitätsmessungen geschieht aber immer bei einer noch mehrere 100 mV starken Bandverbiegung, so daß sich ein Potentialabfall über einer Isolatorschicht anteilmäßig bemerkbar macht.

Neben der Ausbildung der von Bocarsly et al. [57] nachgewiesenen [CdFe(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-/</sup>-Schicht ist somit auch die Beteiligung einer Selenschicht an der Stabilisierung der CdSe-Elektroden in alkalischem Hexacyanoferrat-Elektrolyt möglich. Wie oben schon erwähnt wurde, ist der Einfluß des Selens nicht weiter diskutiert worden. Mehrere Beobachtungen machen aber die Beteiligung von Selen an der Ausbildung einer [CdFe(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-/</sup>-Schicht wahrscheinlich:

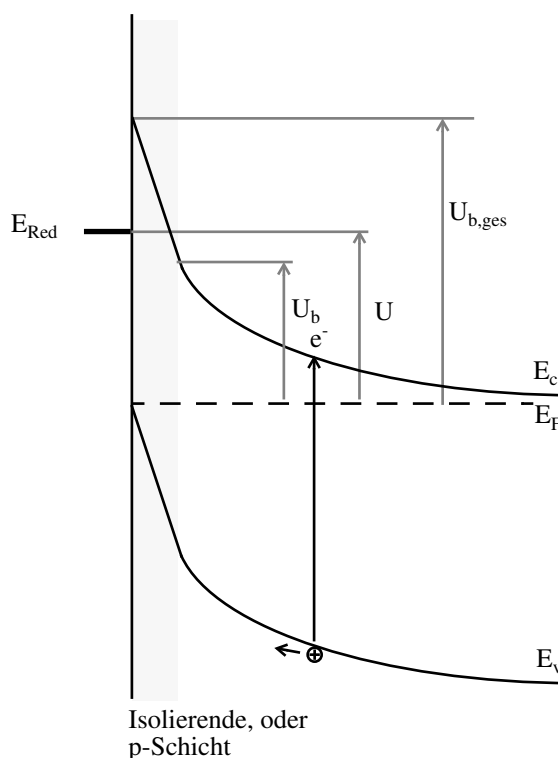
- (1) Wie Auger und XPS-Untersuchungen zeigen [57] steigt der Se-Anteil nach längerer Belichtung (relativ zum Cd-Peak) an. Dabei ist eine deutliche Menge des Cadmiums als  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  gebunden.
- (2) Wie oben angeführt wurde, ist die Bildung von elementarem Selen beim Aufbau einer [CdFe(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-/</sup>-Schicht unvermeidbar. Ein entscheidendes Problem ist also die Entfernung des Selens. Die oxidative Entfernung von Selen tritt erst bei

Potentialen positiv von -0.5 V auf, wie anhand des Photostromeinsatzes in alkalischer Lösung (ohne zusätzliches Redoxsystem) gezeigt werden kann (Kap. 4.3). Erst ab diesem Potential ist thermodynamisch die Oxidation von Selen zu Selenit möglich (vgl. RG. 4.3.2). Da der Photostrom in Anwesenheit von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  schon deutlich früher sättigt, ist eine Oxidation von gebildetem Selen bei derartigen Potentialen nicht möglich. Weiterhin ist thermodynamisch gesehen die Oxidation des Selen durch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  nach *Reaktionsgleichung 5.3.3* möglich. Derartige Effekte werden aber nicht beobachtet, wie die Untersuchung dicker Selschichten in  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  zeigen [72].



(3) Bocarsly et al. beobachten einen stabilisierenden Einfluß bei Bestrahlung der Elektrode mit kurzwelligem Licht (488 nm), während die Beleuchtung mit 633 nm zu unstabilen Strom/Zeit-Profilen führen [57]. Die Ursache sieht er in der spektralempfindlichen Bildung der  $[\text{CdFe}(\text{CN})_6]^{2-/}$ -Schicht, die ähnlich dem Berliner Blau eine relativ schlecht definierte Stöchiometrie besitzt und von der Kationenart, dem pH-Wert etc. abhängig ist. Die Belichtung mit kurzwelligem Licht führt dann zu einer besseren Ausbildung der Oberflächenschicht. Derartige Photoeffekte werden aber auch in Anwesenheit von Selschichten beobachtet, die wie oben angeführt eine größere Bandlücke als CdSe besitzen [74]. Entsprechend könnte also

Abb. 5.3.2: Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt mit einer isolierenden oder p-leitenden Oberflächenschicht. Die Potentialdifferenz innerhalb der Raumladungszone  $U_b$  ist deutlich reduziert, weil schon ein merklicher Potentialabfall über der Oberflächenschicht vorhanden ist. Kapazitiv läßt sich nur  $U_b$  bestimmen. Der gesamte Potentialabfall ist deutlich größer ( $U_{b, \text{ges}}$ ). Die Schicht ist so dünn, daß sich eine weitere Raumladungszone innerhalb der p-schicht nicht auswirkt und identisch wie eine Isolatorschicht behandelt werden kann (konstantes elektrisches Feld in der ganzen Schicht).



auch die Absorption des Selens (488 nm) zu einer Veränderung der Oberflächenschicht führen. Eine Möglichkeit ist z.B. die photoinduzierte Reduktion (p-Halbleiter) des Selens nach:



(4) Untersuchungen an CdTe-Elektroden zeigen keine derartige Stabilisierung. Wenn allein eine  $[\text{CdFe}(\text{CN})_6]^{2-/-}$ -Schicht die Korrosion verhindert, müßte auch an CdTe-Elektroden ein entsprechender Effekt beobachtbar sein (*Kap. 4.8*).

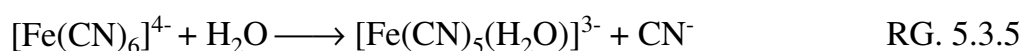
Eine vollständige Klärung der Zusammensetzung der Deckschicht an CdSe-Elektroden in  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  kann in diesem Rahmen nicht gegeben werden. Unbestritten ist jedoch die Beteiligung derartiger Oberflächenänderungen, wie die Kapazitätsmessungen frisch präparierter und belichteter Elektroden demonstrieren (*Abb. 4.4.7 & Abb. 5.3.9*). In *Tabelle 5.2.1* sind die Flachbandpotentiale für CdSe-Elektroden in verschiedenen Redoxsystemen und nach unterschiedlicher Vorbehandlung aufgeführt.

Unter Belichtung verschieben sich die Bänder zu positiven Potentialen, wie aus *Abbildung 4.4.4* und *Tabelle 5.2.1* ersichtlich ist. Derartige Flachbandpotentialverschiebungen bedeuten eine Aufladung der Oberfläche durch die Akkumulation von positiven Ladungen. Die Ursache für die Aufladung der Oberfläche wird meist in einem zu langsamen Ladungstransfer zum Elektrolyten gesehen [68]. Die generierten Ladungen können also nicht schnell genug durch den Elektrolyten abgefangen werden.

### 5.3.2 Einfluß des Cyanids

Die Zugabe von Cyanid verschiebt die Vorwärtsstromkennlinie zu negativen Potentialen. Die Differenzen der Potentiale liegen mit ca. 200 mV bei ähnlichen Werten wie die Verschiebungen der Flachbandpotentiale. So erhalten wir nach Zugabe von Cyanid ein Flachbandpotential von -0.97 V für die CdSe-Elektrode (*Tabelle 5.2.1, Abb. 4.4.2*), das damit um ca. 120 mV negativer liegt als ohne Cyanid. Die Flachbandpotentialverschiebung allein kann nicht den Unterschied der Strom/Spannungskennlinien im Dunkeln erklären. Offensichtlich sind neben energetischen Aspekten auch noch kinetische Änderungen zu berücksichtigen.

Licht et al. [50] haben für die erhöhte Stabilität der CdSe-Elektrode in Hexacyanoferrat vor allen Dingen die Verminderung der Zersetzung des Elektrolyten nach *RG. 5.3.5* verantwortlich gemacht, die durch die erhöhte Cyanid-Zugabe zurückgedrängt wird.



Die Verschiebung der Bandposition belegt aber eindeutig, daß es sich bei der Zugabe des Cyanids nicht allein um eine Modifizierung des Elektrolyten handelt, sondern daß auch noch eine Veränderung der Halbleiteroberfläche stattfindet.

Unter Belichtung ist dagegen bei Anwesenheit von Cyanid keine entsprechend verschobene Kennlinie zu beobachten. Zwar ist die Leerlaufspannung analog der Dunkelkennlinie zu negativen Potentialen verschoben, der Anstiegsbereich des Photostromes verläuft aber deutlich flacher, so daß die Sättigung des Photostroms bei annähernd den gleichen Potentialen auftritt wie in der cyanidfreien Lösung. Bei genauerer Betrachtung ist sogar eine leichte Verschiebung des Punktes maximaler Leistung (MPP) zu positiven Werten zu beobachten (Abb. 5.3.3). Trotz des deutlich höheren Leerlaufpotentials ist also keine Erhöhung der Ausgangsleistung zu erhalten. Entsprechend des flacheren Anstiegsbereichs sinkt der Füllfaktor von 74% (1) auf 61% im Fall der cyanidhaltigen Lösung.

Ähnlich den Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung in cyanidfreien Elektrolyten ist auch bei Anwesenheit von Cyanid eine Verschiebung der Bänder zu beobachten. Die Größe und Richtung der Flachbandpotentialverschiebung ist in beiden Fällen annähernd gleich und beträgt nur ca. 20 mV bei Belichtung bei 1/10 der max. Lichtintensität, wie aus Abbildung 4.4.4 und Tabelle 5.2.1 zu erkennen ist.

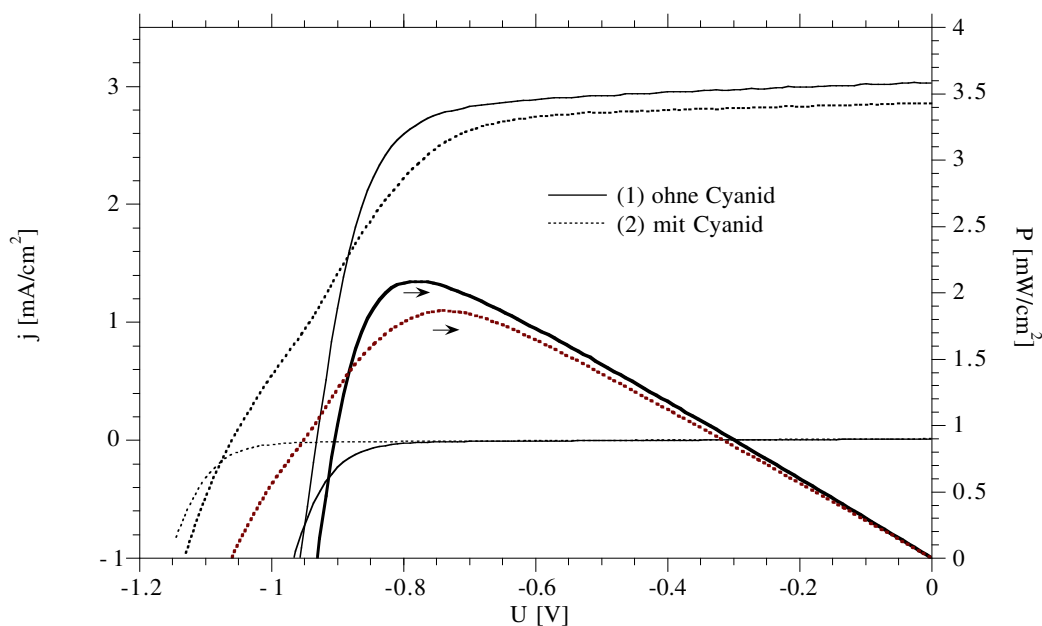


Abb. 5.3.3: Strom und Leistung einer CdSe-Einkristall-Elektrode als Funktion des Potentials relativ zum Redoxpotential. Kurve (1) ist in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ohne zusätzliches Cyanid aufgenommen worden. Im Fall (2) ist die Lösung 0.1 M an NaCN. Die Kennlinien sind der Abb. 4.4.2 entnommen. (50 mV/s, 400 U/min)

Ob es sich dabei um delokalisierte oder lokalisierte Oberflächenladungen handelt, wird widersprüchlich diskutiert. Zumeist wird aber die Existenz von Oberflächenzuständen (OFZ) – also lokalisierten Ladungen – angenommen. Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung werden recht oft beobachtet, wie an CdS [92, 75], TiO<sub>2</sub> [17] etc. Häufig wird parallel mit derartigen Flachbandpotentialverschiebungen auch eine stärkere Neigung der Halbleiterelektroden zur Korrosion festgestellt, so daß die Größe der Verschiebung oft als Indiz für die Stärke der Korrosion genommen wird [69]. Häufig werden die Oberflächenzustände durch Korrosionszwischenprodukte erklärt [68, 94].

Der Nachweis derartiger Oberflächenzustände ist schwierig, da die meisten anwendbaren Untersuchungsmethoden nur unzureichend oberflächensensitiv sind. Mittels der Impedanzspektroskopie sind jedoch verschiedene Modelle entwickelt worden, die die Anwesenheit von Oberflächenzuständen belegen [21, 94, 95]. In dynamischen Impedanzmessungen ist bei der Anwesenheit von OFZ oft eine Mulde in der  $(\omega Z'')^2$ -Auftragung zu beobachten, die durch die Kapazität der Oberflächenzustände verursacht wird. Voraussetzung für einen solchen Effekt ist die Wechselwirkung des OFZ mit den Majoritätsladungsträgern [96]. Deswegen werden Oberflächenzustände kapazitiv nur bei kleinen Bandverbiegungen beobachtet [94]. Ein entsprechendes Modell zeigt *Abbildung 5.3.4*. Die Generation von Ladungsträgern (1) führt zur direkten Oxidation des Redoxsystems (2) und Bildung von Oberflächenzuständen (3). Die OFZ müssen zur kapazitiven Erfassung mit den Leitungsbandelektronen wechselwirken (4). Dabei wird die Rate vor allen Dingen durch die Konzentration der aufgeladenen OFZ ( $c_{OFZ^*}$ ) und die der Elektronen ( $n_s$ ) bestimmt. Bei flacheren Bändern nimmt die Kapazität also wieder ab, weil die Reaktion (4)  $c_{OFZ^*}$  herabsetzt: man erhält also ein Maximum. Ob der direkte Ladungsaustausch zwischen dem OFZ und dem Elektrolyten (5, 6) eine Rolle spielt, wird widersprüchlich diskutiert. Wenn jedoch die Reaktion (5) dominant wird, sinkt  $c_{OFZ^*}$  und eine impedanzspektroskopische Erfassung nach diesem Modell ist auszuschließen.

Die  $(\omega Z'')$ -Darstellung in *Abbildung 4.4.4* zeigen unter Belichtung eine solche Mulde bei Potentialen um -0.6 V. Besser ist die zusätzliche Kapazität in der  $1/\omega Z''$ -Auftragung (äquivalent zu C) in *Abbildung 5.3.5* zu erkennen. Unter OD 0.3-Belichtung tritt im Potentialbereich zwischen -0.5 und -0.8 V ein Peak auf. Eine solche zusätzliche Kapazität könnte durch die Umladung von Oberflächenzuständen verursacht wer-

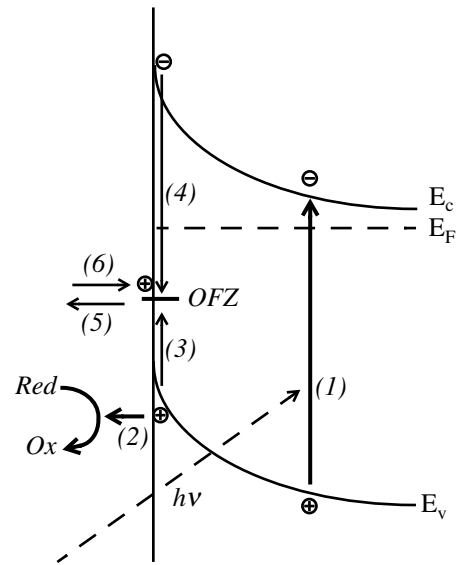


Abb. 5.3.4: Modell für die Rekombination via OFZ. Die Oberflächenzustände werden durch Löcher aus dem Valenzband positiv aufgeladen und durch Leitungsbandelektronen wieder reduziert.

den. Sowohl bei niedrigeren Intensitäten als auch im Dunkelfall ist ein derartiges Maximum nicht zu erkennen. Prinzipiell ist aus diesem Peak eine Abschätzung der Konzentration an Oberflächenzuständen möglich. Hierfür wird jedoch unter der Annahme monomolekularer Bedeckung die Kenntnis der Oberflächenkapazität vorausgesetzt. Meist wird hierfür ein Wert, wie er für die Helmholtzkapazität an Metallelektroden gefunden wird, eingesetzt. Ob diese Modellvorstellung (monomolekulare Bedeckung, Helmholtzkapazität) richtig ist, bleibt zumindest im Fall der CdSe-Elektroden, die zur Bildung von Oberflächenschichten neigen, fraglich.

Ein weiteres Indiz für die Beteiligung von Oberflächenzuständen ist aus der Strom/Spannungskennlinie zu ermitteln, die unter Belichtung eine S-Form zeigt. Frank et al. [97] führen derartige Kurven auf Flachbandpotentialverschiebungen im Anstiegsbereich der Kennlinie unter Belichtung zurück. Die Ursache der Bandverschiebung sehen sie in der Umladung von Oberflächenzuständen, wobei sie keine diskreten Energieniveaus der Oberflächenzustände sondern eine kontinuierliche energetische Verteilung annehmen. Mit abnehmendem direkten Ladungstransfer (Abb. 5.3.4-(2)) wird die S-Form der Kennlinien stärker und die Flachbandpotentialverschiebung wird größer. Mit diesem Modell ist ein kontinuierlicher Übergang von rechteckförmigen (hoher FF) zu S-förmigen Kennlinien erklärbar. In diesem Modell wird keine Rate für den Ladungstransfer in die Oberflächenzustände benötigt, da sie im Gleichgewicht mit der Löcherkonzentration an der Oberfläche des Halbleiters stehen. Somit ist allein eine Beschreibung der Strom/Spannungskennlinien in Abhängigkeit von der Geschwindig-

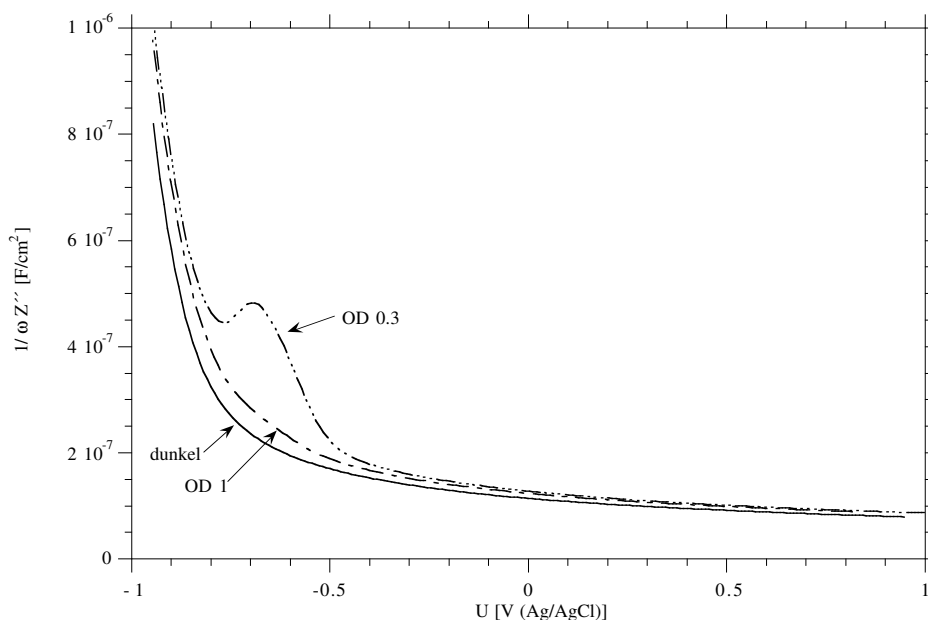


Abb. 5.3.5:  $\omega Z''$ -Auftragung der dynamischen Impedanzwerte aus Abb. 4.4.4. Die Kurven spiegeln prinzipiell den Verlauf der Raumladungskapazität wider. Im Falle der Od 0.3-Belichtung ist zwischen -0.5 und -0.8 V eine Erhöhung der Werte zu erkennen, die vermutlich durch Oberflächenzustände verursacht werden. (50 mV/s, 400 U/min, 200 kHz).

keit des direkten Ladungstransfers möglich. Allerdings setzen Frank et al. als Bedingung einen vernachlässigbaren Majoritätsladungstransfer (bei  $U_{oc}$ ) zum Redoxsystem voraus; d.h. die Abnahme des Stromes ist allein durch Rekombination (Oberflächen- und Rekombination im Innern) verursacht. Wie aus der *Abbildung 4.4.6* ersichtlich ist, beeinflußt die oxidierte Form des Redoxsystems die Kennlinie bei kleinen Bandverbiegungen. Offensichtlich ist die Abnahme des Photostromes nicht allein auf Rekombination zurückzuführen, sondern es ist eine Kompensation des Photostroms durch Ansteigen des Majoritätsstroms (Vorwärtsstrom über das Leitungsband) zu beobachten. Da die  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentrationen im allgemeinen deutlich kleiner als die der reduzierten Form des Hexacyanoferrats gewählt wurde, können die hohen Photoströme von bis zu  $20 \text{ mA/cm}^2$  nicht allein durch die Reduktionsströme kompensiert werden ( $j_{red, lim} \approx 3.6 \text{ mA/cm}^2$  bei 400 U/min). Offensichtlich liegt also ein gemischter Mechanismus vor, bei dem sowohl die Rekombination als auch die Majoritätsströme zum Redoxsystem eine Rolle spielen.

Interessanterweise zeigen die Strom/Spannungskennlinien ohne zusätzliches Cyanid keine S-Form sondern eine eher rechteckige Kurve. Unabhängig davon sind jedoch Flachbandpotentialverschiebungen im belichteten Fall zu beobachten (*Abb. 4.4.2*). Die Lage des Beginn des Sättigungspunktes fällt bei den Kurven mit und ohne Cyanid (*Abb. 4.4.2*) annähernd zusammen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß im belichteten Fall bei hinreichend starker Bandverbiegung das gleiche Flachbandpotential vorliegt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie die dynamischen Impedanzmessungen aus *Abb. 4.4.2* bestätigen. Zusätzlich ist die Lage der Leitungsbandkante noch in *Tabelle 5.2.1 (Reihe 2-5)* aufgeführt. Man erhält eine um jeweils 20 mV positiv verschobene Bandposition unter OD 1-Belichtung, wobei das Wertepaar für den cyanidfreien Fall um 90 mV positiver liegt. Unabhängig von der energetischen Lage des Valenzbandes im Dunkeln tritt also eine Verschiebung der Bänder unter Belichtung auf. Da die Lage des Redoxpotentials unabhängig von der Anwesenheit des Cyanids ist, kann die Flachbandpotentialverschiebung unter Belichtung nicht im Sinne einer nötigen Überspannung interpretiert werden. Denn trotz völlig unterschiedlicher Lagen der Valenzbandkante ist in beiden Fällen das gleiche  $\Delta U_{fb}$  zu beobachten. Die Bildung von Oberflächenzuständen ist also allein an die Löcherkonzentration  $p_s$  gekoppelt und dabei unabhängig von der absoluten Bandposition. Auf der anderen Seite führt die Anwesenheit von Cyanid in diesem Fall zu einer verstärkten Oberflächenrekombination im Photostromanstiegsbereich. Wie aus *Abb. 4.4.2-B* zu erkennen ist, knickt die Gerade für den belichteten Fall in Anwesenheit von Cyanid schon deutlich früher ab als ohne Cyanid. Die Kennlinie des Anstiegsbereichs wird also offensichtlich durch eine Flachbandpotentialverschiebung beeinflußt. Die maximale Verschiebung des Flachbandpotentials in diesem Potentialbereich von 20 mV (Differenz Hell/Dunkel- $U_{fb}$ ) kann die hohe Differenz der  $U_{oc}$ -Potentiale von 130 mV (mit und ohne Cyanid) nicht erklären. Die S-Form der Kennlinie ist also neben der Flachbandpotentialverschiebung auch auf erhöhte Rekombination über Oberflächenzustände zurückzuführen. Zwar stehen die Oberflächenzustände immer in einem dynamischen Gleichgewicht mit  $n_s$  und  $p_s$ , die Rate der Prozesse (3) und (4) aus *Abb. 5.3.4* kann dagegen unterschiedlich sein. In dem hier vorliegenden Fall ist die Rate (3)

zur Aufladung des Oberflächenzustandes sehr groß. Dies legt die Vermutung nahe, daß nicht allein der direkte Ladungstransfer (2) sondern auch die Oxidation des Redoxsystems aus dem Oberflächenzustand (5) möglich ist. Daß die S-Form der Kennlinie nicht allein von einem direkten Vorwärtsstrom über die Barriere herrühren kann, ist offensichtlich; denn im Dunkelfall setzen die Vorwärtsströme erst bei deutlich negativeren Potentialen ein, auch wenn der thermionische Strom um mehrere Dimensionen größer ist (kein additives Verhalten von Dunkel- und Hellkennlinie, vgl. *Abb. 4.4.3*).

Offensichtlich führt die Anwesenheit von Cyanid neben einer Erhöhung der Leerlaufspannung allein zu einer besseren Stabilisierung [50]. Die Ursache ist vor allen Dingen in der Modifizierung der Oberflächenschicht und der Entfernung etwaiger Korrosionsprodukte zu sehen. Eine Verbesserung der maximalen Leistung (MPP) ist aber nicht zu erhalten.

### 5.3.3 Korrosion und Kennlinien unter kathodischer Vorwärtspolarisation

Frisch präparierte CdSe-Elektroden zeigen eine deutlich andere Bandlage als länger belichtete Elektroden (*Abb. 4.4.7*). Im Vergleich zu den Messungen der CdSe-Elektroden unter Belichtung liegen die Flachbandpotentiale frisch präparierter Halbleiter bei deutlich negativeren Werten (*Abb. 5.3.9*). Auch das Vorwärtsstromverhalten ist im negativen Durchlauf verschoben, wie in *Abbildung 4.4.7* demonstriert worden ist. Die dort beobachteten starken induktiven Hysteresen zeugen von einer Oberflächenänderung, die nicht durch eine Umladung von Oberflächenatomen verursacht sein kann; denn derartige Prozesse können nur kapazitive Hysteresen hervorrufen. Als Ursache für induktive Hysteresen ergeben sich nur zwei schlüssige Modelle:

- (1) Unter kathodischer Belastung ändert sich die Oberfläche dahingegen, daß sie den Ladungstransfer katalysiert.
- (2) Die kathodischen Ströme führen zu einer Veränderung der Oberfläche und bilden einen Festkörperkontakt aus; denkbar ist z.B. die Belegung der Oberfläche mit Metall. Der vorliegende Kontakt besitzt dann entweder ohmsches Verhalten oder ist als Schottky-Diode zu betrachten; d.h. die Barrierenhöhe wird nicht mehr durch den Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt sondern durch den Halbleiter/Metall-Kontakt bestimmt (Fermi-Level-Pinning [86]). Im Falle des ohmschen Kontaktes ist die Barrierenhöhe natürlich vernachlässigbar klein. Derartige Veränderungen können schon bei der Abscheidung von weniger als einer Monolage Metall auftreten [58].

Dabei ist eine Kombination beider Modelle durchaus möglich.

Das Auftreten der Hysteresen in unterschiedlichen Elektrolyten bestätigt, daß es sich hierbei nicht um einen Effekt handelt, der allein auf die Bildung einer Cadmium-Hexacyanoferrat-Schicht zurückzuführen ist. So kann man sowohl in cyanidhaltigem Elektrolyt mit (*Abb. 4.4.7*) und ohne Hexacyanoferrat (*Abb. 4.3.6*) eine ähnliche Charakteristik der Strom/Spannungskennlinien beobachten. Eine Kopplung an die Anwesenheit von freiem Cyanid ist, wie aus *Abbildung 4.4.14* ersichtlich, ebenfalls auszuschließen.



Zwar ist die Hysterese in diesem Fall deutlich schwächer ausgeprägt und die Kennlinie ist zu positiveren Potentialen verschoben, aber die grundsätzliche Charakteristik der Hysterese bleibt erhalten. Die Ursache kann also nicht allein in der Bildung eines Cadmium-Hexacyanoferrat-Produkts gesucht werden, wie es von Bocarsly et al. angenommen wird [57]. Vermutlich ist die Hysterese auf die Bildung von elementarem Cadmium, das einen Festkörperkontakt mit dem Halbleiter bildet, zurückzuführen. Da in Anwesenheit von Cyanid die Hysterese besonders ausgeprägt ist, soll im folgenden vor allem die Situation in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt diskutiert werden.

Das Auftreten der Hysterese hängt entscheidend vom Umkehrpotential ab. So wird die Hysterese erst nach Erreichen des Grenzstromes signifikant, während die Polarisation bis zum Halbstufenpotential annähernd hysteresefrei verläuft. Zusätzlich spielen aber noch Zeiteffekte eine Rolle. So nimmt die Hysteresebreite mit sinkender Durchlaufgeschwindigkeit zu (Abb. 4.4.9), wobei sich speziell die Lage der Flanke des positiven Durchlaufes verändert. Gleichzeitig werden die Kurven im positiven Durchlauf steiler und erreichen Steigungen in der halblogarithmischen Auftragung bis zu 17 mV/Dek (bei: 5 mV/s). Derartige Steilheiten widersprechen einem einfachen Ladungstransfermodell, das bei Verzehnfachung des Stromes mindestens eine Potentialänderungen von 59 mV ( $T=300\text{K}$ ) vorhersagt (Kap. 2.2). Die Voraussetzung dafür ist aber, daß die Variation des Potentials allein eine Änderung der Bandverbiegung nach sich zieht. Potentialänderungen, die Flachbandpotentialverschiebung bewirken, führen also zu einer Verfälschung des Ergebnisses, weil sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_c^-$  aufgrund der Änderung der Zustandsdichte ( $D_{Red}$ ) an der Leitungsbandkante ( $E_c^s$ ) ändert (Gl. 2.2.4). So werden im Vorwärtsstrombereich oft Flachbandpotentialverschiebungen beobachtet [21, 58], die zu einer Erhöhung ( $>59$  mV/Dek) der halblogarithmischen Steigungswerte (vs. Elektrodenpotential) führen. Derartige Effekte konnten mittels impedanzspektroskopischer Messungen aufgeklärt werden [21, 58]. Im Falle der Erhöhung der Steigungswerte ( $>59$  mV/Dek) haben die Flachbandpotentialverschiebung und die Potentialänderung das gleiche Vorzeichen. Für die hier beobachteten kleineren Steigungswerte ( $<59$  mV/Dek) muß deswegen eine entgegengesetzte Änderung der Bandlage gefordert werden; d.h. mit positiver werdendem Elektrodenpotential verschiebt sich das Flachbandpotential zu negativen Werten. Ein solches Verhalten ist bisher nicht veröffentlicht worden. Man bedenke aber, daß die Auflösung eines ohmschen Metall-Halbleiter-Kontaktes ein entsprechendes Beispiel ist. Denn liegt das Auflösungspotential der Metall-Schicht positiver als das Flachbandpotential des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes, so wächst die Barrierenhöhe bei der Auflösung des Metalls an.

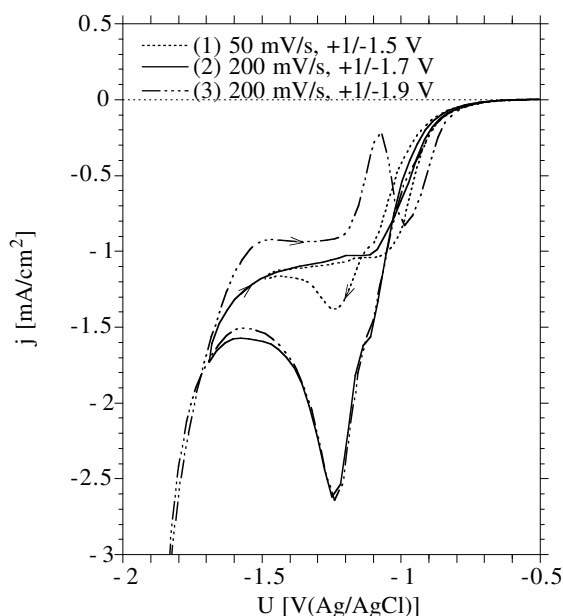
Auf der anderen Seite können die hohen Steilheiten der halblogarithmischen Strom/Spannungskurven auch durch eine Änderung der Geschwindigkeitskonstante an sich ( $k_{c,max}^-$ ) verursacht sein. Selbst die am weitesten zu positiven Potentialen verschobene Kurve weist immer noch deutlich geringere Ströme auf als nach dem thermionischen Modell maximal möglich wären. Auch dieser Fall läßt sich durch die Bildung eines ohmschen Kontaktes erklären, da die Metallbelegung die Reduktion des

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  katalysieren kann. Entsprechend der Bedeckung der Elektrode ist dann eine unterschiedlich starke Beeinflussung der Kinetik ( $k_{c,max}^-$ ) zu erwarten.

Deswegen geht eine Interpretation von der Bildung eines Cd//CdSe-Kontaktes aus. Die Bildung des Cadmiums geschieht dabei durch reduktive Korrosion des CdSe bzw. einer Cadmiumhexacyanoferratschicht. Die Strom/Spannungskurven ohne Rotation zeigen jedoch keinen Cd-Auflösungspeak im Bereich der Flanke des positiven Durchlaufes (Abb. 5.3.6). Ein Oxidationspeak ist erst nach Polarisation bis negativ von -1.7 V zu beobachten (3). Die Potentiallage des Peaks von ca. -1.1 V bestätigt die Oxidation von Cadmium zu  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  (vgl. RG. 4.3.6, Abb. 4.3.5). Eine nennenswerte Reoxidation von Cadmium läßt sich also erst nach Polarisation bis in den Potentialbereich der reduktiven Korrosion erzielen ( $\varphi_o = -1.55 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  vgl. RG. 4.3.4). Wie anhand der Messung (3) zu erkennen ist, liegt der Oxidationspeak des Cadmiums links neben der Flanke des positiven Durchlaufes. Derartige Effekte werden auch bei Untersuchungen unter Rotation beobachtet, wo der Cd-Oxidationspeak und die Anstiegsflanke mehr als 100 mV auseinanderliegen. Die Verursachung der Flanke durch eine andere Cd-Spezies ist aber nicht auszuschließen, womit die Oxidation von Cd(0) zu  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  (Ox-Peak bei  $-1.1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) also nicht vollständig ist. So ist in Kapitel 4.3 die Identität zwischen der Anstiegsflanke und dem Cd/Cd(OH)<sub>2</sub>-Redoxpaar vermutet worden, weil ein 2. Oxidationspeak beobachtet werden konnte (Abb. 4.3.4). Die Beteiligung von Hydroxid-Spezies scheint mir aber in cyanidhaltiger Lösung aufgrund der starken Affinität zwischen Cyanid und Cd(II) eher unwahrscheinlich. Außerdem wird dann in cyanidfreiem Elektrolyten eine hysteresefreie Kennlinie erwartet.

Wahrscheinlicher ist, daß die Oxidation (Abb. 5.3.6) dickerer Cd-Schichten (Cd auf Cd) nicht bei identischem Potential wie die Oxidation der 1. Monolage Cadmium (Cd

Abb. 5.3.6: CdSe-Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt mit zusätzlichem Cyanid. Alle Messungen sind ohne Rotation durchgeführt worden. Die Kurve (1) wurde mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 50 mV/s, (2) und (3) wurden mit 200 mV/s aufgenommen. Die Potentiallage des Reduktionspeaks bei -1.25 V verändert sich nicht. Erst bei einem Umkehrpotential von -1.9 V ist im positiven Durchlauf ein Cd-Oxidationspeak zu erkennen (-1.1 V).



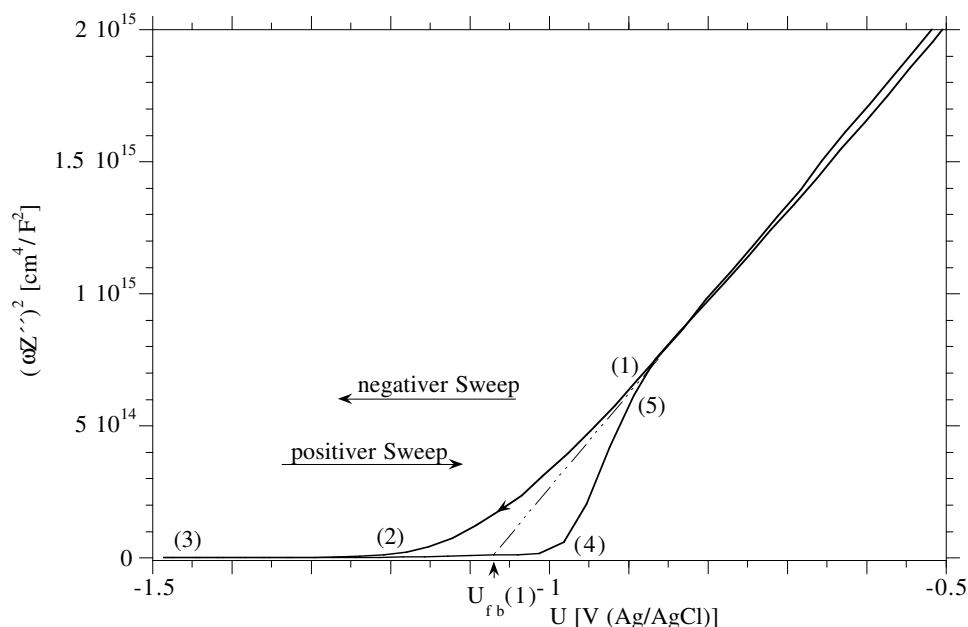
auf CdSe) bzw. Cd aus dem CdSe-Gitter (Cd-Se) stattfindet. Dieser Effekt wird auch als **Under-Potential-Deposition** bezeichnet, und beschreibt die energetisch begünstigte Abscheidung eines Elementes auf einer Fremdunderlage. Häufig werden solche Effekte bei der Abscheidung von unedleren Metallen auf einer edleren Metallunterlage beobachtet [120]. Diese Vermutung wird auch durch die maximal gemessene Ladungsmenge für den zweiten Peak ( $-0.9 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ , Abb. 4.3.4) von weniger als 0.5 Monolagen bestätigt. Die Ladungsmenge des nach reduktiver Korrosion sich bildenden ersten  $\text{Cd}/[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Oxidationspeaks ( $-1.1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) beträgt bis zu 10 Monolagen und beweist die Ausbildung "dickerer" Cd-Schichten (Cd auf Cd).

Die Bildung einer entsprechenden Cd-Belegung ist erst nach reduktiver Korrosion möglich. Eine Hysterese wird jedoch schon bei Umkehrpotentialen ab  $-1.2 \text{ V}$  beobachtet, so daß die reduktive Korrosion von CdSe, die erst bei Potentialen negativ von  $-1.5 \text{ V}$  beginnt, nicht als Quelle des elementaren Cadmiums dienen kann. Die Peaks im negativen Durchlauf der Abbildung 5.3.6 sind durch die Reduktion des Hexacyanoferrats verursacht und diffusionsbegrenzt. Dies wird durch die Wurzel-Abhängigkeit der Stromdichte-Maxima von der Vorschubgeschwindigkeit ( $I_{p,max} \propto \omega^{0.5}$ ) bestätigt (1 & 2). Entsprechend sind unter Rotation derartige Reduktionspeaks auch nicht mehr beobachtbar. Als Cd-Quelle kann also nur die Reduktion oben angeführter  $\text{K}_{1/2}[\text{CdFe}(\text{CN})_6]$ -Schichten dienen, die bei annähernd gleichem Potential wie die direkte  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Reduktion ablaufen muß.

Auf der anderen Seite kann man die Hysterese auch im Zusammenhang mit einer Selenbelegung interpretieren. Wie oben schon erwähnt wurde, bilden selenbelegte CdSe-Elektroden einen p/n-Kontakt aus. Nach kathodischer Belastung bis in den Korrosionsbereich sollte die Oberfläche dann jedoch selenfrei sein, weil nach RG. 4.3.4  $\text{Se}(0)$  als Selenid (bzw.  $\text{HSe}^-$ ) in Lösung geht. Das im Rahmen der reduktiven Korrosion entstehende  $\text{Cd}(0)$  wird im positiven Durchlauf bei einem Potential von ca.  $-1.1 \text{ V}$  oxidiert (mit  $\text{CN}^-$ ), so daß anschließend eine reine CdSe-Oberfläche vorhanden ist. Die Anstiegsflanke des positiven Durchlaufes kann dann nur durch die Oxidation des CdSe verursacht sein. Die oxidative Korrosion des CdSe ist thermodynamisch erst ab Potentialen von ca.  $-0.32 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  möglich, wie RG. 5.3.1 zeigt. Allein die Redoxpaare  $\text{Cd}/[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  ( $-1.14 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ),  $\text{Cd}/\text{Cd}(\text{OH})_2$  ( $-1.02 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) und  $\text{Se}^{2-}$  bzw.  $\text{HSe}^-/\text{Se}$  ( $-0.87$  bzw.  $-0.84 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ) besitzen negativere Redoxpotentiale. Da die Oxidation von Cd bei negativeren Potentialen abläuft, ist allein die Selenid-Oxidation als Reaktion möglich. Entsprechend findet der negative Durchlauf dann an einer selenbedeckten Oberfläche statt, während der positive Durchlauf weitestgehend an einer Cd-bedeckten Fläche abläuft. Untersuchungen mit 0001- (Cd-Seite) und 000 $\bar{1}$ - (Se-Seite) orientierten CdSe-Elektroden in Polysulfidelektrolyt zeigen jedoch, daß die Se-Seite positiver liegende Flachbandpotentiale aufweist [91]. Ähnliches Verhalten wird auch an frisch präparierten CdS-Halbleitern beobachtet, bei denen die anionische Oberfläche eine zu positiven Potentialen verschobene Kennlinie aufweist [92]. Aus diesem Grund ist die Interpretation im Sinne einer Selenbelegung eher unwahrscheinlich.

Das impedanzspektroskopische Verhalten im Vorwärtsstrombereich ist in *Abbildung 5.3.7* für den Fall des cyanidhaltigen Hexacyanoferrat-Elektrolyten illustriert, wird aber analog auch ohne Redoxsystem (in 1 M NaCN-Lösung) beobachtet (*Abb. 4.3.6*). Auch hier ist eine induktive Hysterese zu beobachten, wobei eine auffällige Parallelität zur Strom/Spannungskennlinie besteht (vgl. auch *Abb. 4.4.7*). Die Interpretation der dynamischen Impedanzkurve in diesem Potentialbereich (-0.9 bis -1.5 V) ist im allgemeinen problematisch, weil das verwendete Ersatzschaltbild hier nur eingeschränkte Gültigkeit besitzt. Eine Auswertung der stationären Impedanzmessungen im hochfrequenten Teil (*Abb. 4.5.3*) bestätigt jedoch prinzipiell den Verlauf der dynamischen Messungen, so daß näherungsweise die Identität zwischen  $1/C_{sc}^2$  und  $(\omega Z'')^2$  gegeben ist.

Der negative Durchlauf im Potentialbereich zwischen -0.9 (*Abb. 5.3.7-(1)*) und -1.5 V (*3*) ist dann also im Sinne einer Flachbandpotentialverschiebung zu negativen Potentialen zu verstehen. Dabei ist der Übergangsbereich zwischen (*1*) und (*2*) durch eine Überlagerung des Halbleiter/Elektrolyt und des Halbleiter/Metall-Kontaktes verursacht, während im Bereich zwischen (*2*) und (*3*) der Halbleiter/Metall-Kontakt dominiert. Zwar suggeriert die *Abbildung 5.3.7* zwischen (*2*) und (*3*) eine Konstanz der  $(\omega Z'')^2$ -Werte, eine Sättigung der Kapazität ist hier aber nicht zu beobachten ( $4 \cdot 10^{-8}$  bis  $6 \cdot 10^{-6}$  F/cm<sup>2</sup>), so daß eine Begrenzung durch die Helmholtzkapazität ( $10^{-5}$  bis  $10^{-$



*Abb. 5.3.7:*  $(\omega Z'')^2$ -Verlauf im Vorwärtsstrombereich. Mit  $U_{fb}(1)$  ist das aus dem Sperrbereich extrapolierte Flachbandpotential bezeichnet. Ab (*2*) hat sich ein ohmscher Metall/Halbleiter-Kontakt ausgebildet. Die Potentialänderung führt also nur zu einer Änderung des Potentialabfalls zwischen Metall und Elektrolyt. Im positiven Durchlauf wird ab einem Potential (*4*) die Metallschicht wieder oxidiert und man erhält wieder den ursprünglichen Wert (*5*). (vgl. *Abb. 4.4.7*).

$6 \text{ F/cm}^2$ ) nicht vorliegt. Wertet man diesen Potentialbereich (-1.2 bis -1.5 V<sub>Ag/AgCl</sub>) im Sinne einer Flachbandpotentialverschiebung aus, so erhält man eine vernachlässigbare Bandverbiegung. Da in diesem Potentialbereich die reduktive Korrosion unter Bildung von elementarem Cd stattfindet, ist von einem ohmschen Kontakt (bzw. Schottky-Kontakt mit sehr kleiner Barriere) auszugehen. Da der Potentialabfall dann an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche stattfindet, ist das Strom/Spannungsverhalten dem einer Metall-Elektrode gleichzusetzen.

Ähnlich ist auch der positive Durchlauf zu interpretieren, wobei die Richtung der Verschiebung entgegengesetzt ist. Dabei bleibt der ohmsche Kontakt und damit das metallische Verhalten (im elektrochemischen Sinne) bis zum Punkt (4) erhalten. Hier erst wird die letzte Monolage Cadmium (UPD-Cd) oxidiert und es bildet sich wieder der ursprüngliche Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt aus. Interessanterweise liegt der Punkt (4) positiv vom Flachbandpotential des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes, so daß sich die Bandkante an der Oberfläche ( $E_c^s$ ) trotz positiver Polarisierung in negativer Richtung verschiebt. Dieser Effekt wird unter dem positiv verschobenen Auflösungspotential des UPD-Cadmiums im Vergleich zu dem dickeren Cadmium-Schichten verständlich. Die Ursache für die unterschiedlichen Bildungs- und Auflösungspotentiale ist in den unterschiedlichen Reaktionen zu sehen. Denn während die Bildung des elementaren Cadmiums durch Reduktion des CdSe (bzw. einer Cadmium-Hexacyanoferrat-Schicht) geschieht, führt die Oxidation zum  $[\text{Cd}(\text{CN}_4)]^{2-}$  (bzw.  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ).

Die Interpretation im Sinne der oben diskutierten Ausbildung eines Cd-Schottky-Kontaktes ergibt das in *Abbildung 5.3.8* gezeigte Modell, das die Veränderung der Bänder mit dem Potential beschreibt.

- (1) Im Sperrbereich bleibt die Bandposition an der Oberfläche ( $E_c^s/e$ ) konstant und die Änderung des Elektrodenpotentials führt zur Änderung der Bandverbiegung ( $U_{sc}$ ).
- (2) Mit ansteigendem Vorwärtsstrom erniedrigt sich die Bandverbiegung weiter. Aufgrund der einsetzenden Cd-Metall-Bildung verändert sich das Flachbandpotential (bzw.  $E_c^s/e$ ) geringfügig.
- (3) Mit weiterer negativer Polarisierung wird die Oberfläche reduziert und es bildet sich ein Metall/Halbleiter-Kontakt aus. Ob es sich dabei um einen ohmschen Kontakt, oder einen Schottky-Kontakt mit kleiner Barrierenhöhe handelt, ist unerheblich, denn die Austauschströme am Schottky-Kontakt sind sehr hoch. So sind nach dem thermionischen Modell schon bei einer Bandverbiegung von 0.5 V Stromdichten im  $\text{mA/cm}^2$ -Bereich möglich. Im untenstehenden Beispiel ist der Kontakt exemplarisch als ohmscher Kontakt abgebildet. Die Potentialänderung führt allein zu einem Potentialabfall an der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche.
- (4) Die Polarisierung zu positiven Werten führt zu einer anodischen Verschiebung des Fermi-niveaus im ohmschen Metall/Halbleiter-Kontakt bis zum Auflösungspotential des UPD-Cadmiums. Dabei kann die Position des Fermi-niveaus (formal das

Flachbandpotential) positiv von der Bandposition (bzw. dem Flachbandpotential) im Sperrbereich liegen ( $E_c^s(4)$ ).

(5) Positiv von dem Potential (4) setzt wieder die Oxidation der Cd-Oberfläche ein, so daß der Metall/Halbleiter//Elektrolyt-Kontakt wieder in einen Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt übergeht. Dabei verschiebt sich die Bandkante des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes trotz ansteigenden Potentials zu negativeren Werten bis der ursprüngliche Wert unter (1) erreicht wird.

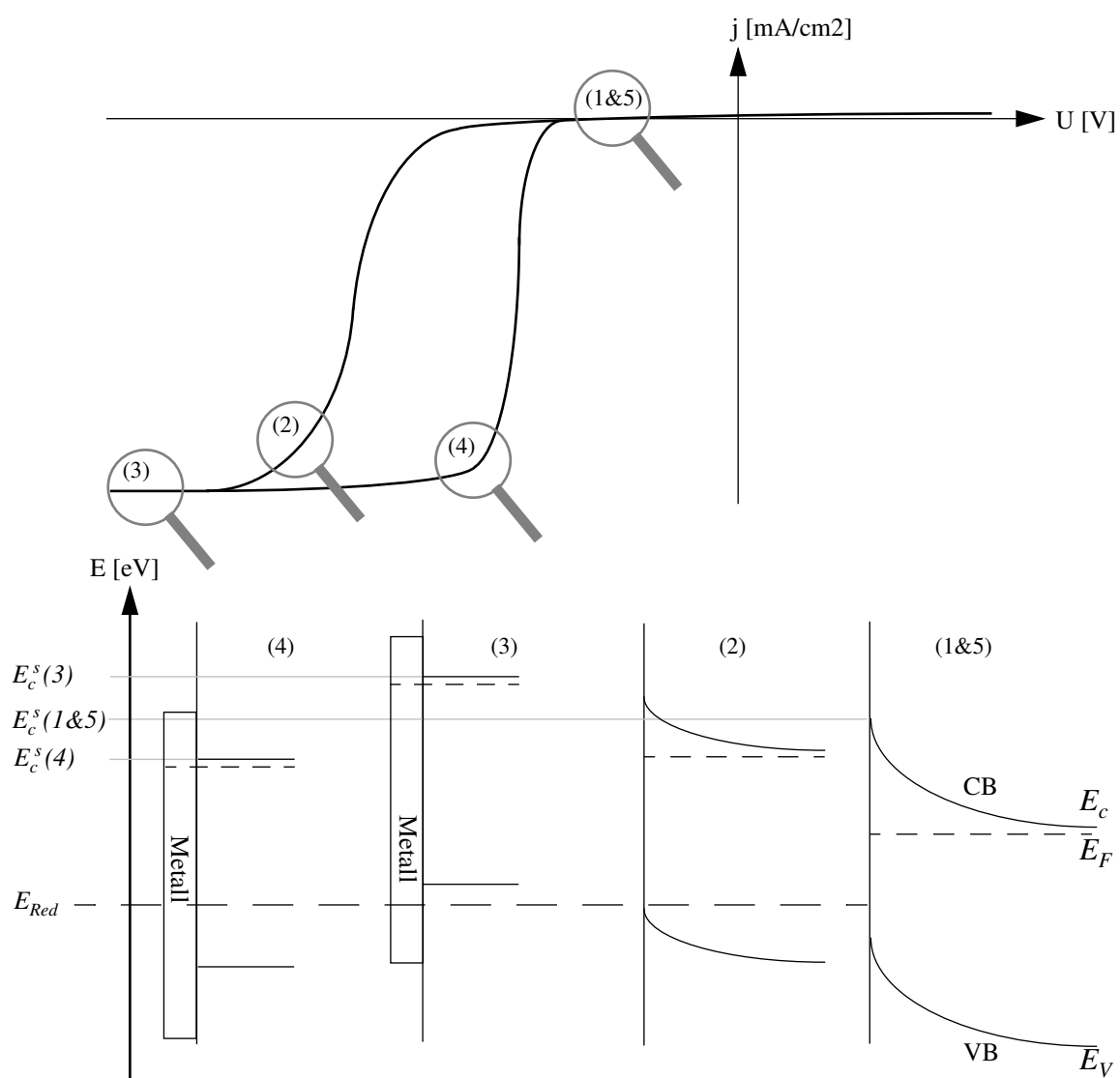
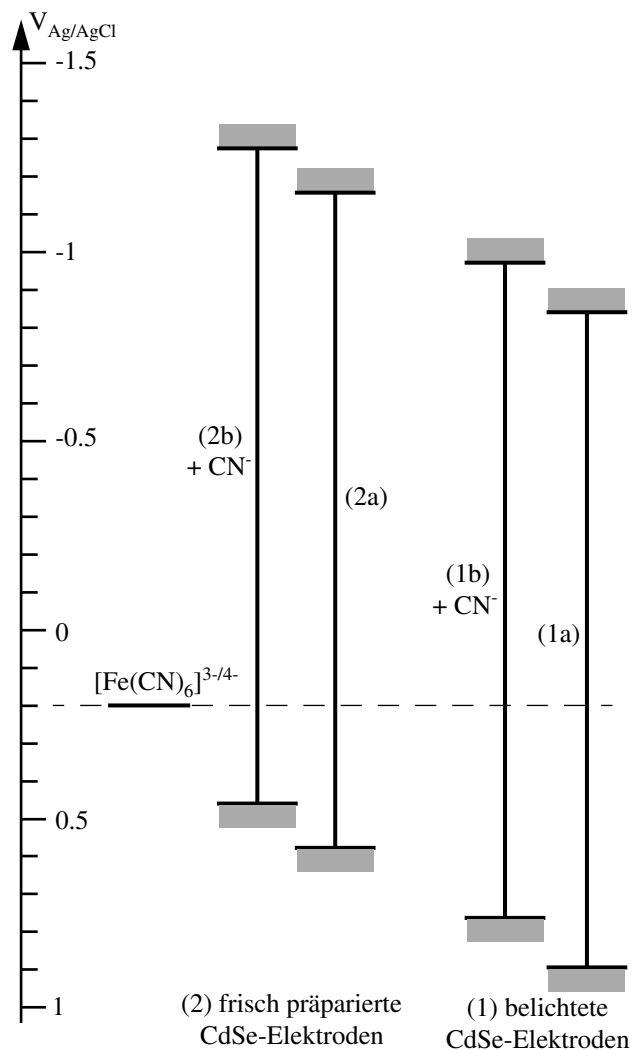


Abb. 5.3.8: Schematische Darstellung der Bandposition des Halbleiters im Bereich der Hysterese. Im unteren Teil der Grafik ist der vermutete Verlauf der Leitungs- und Valenzbandkante über der Raumladungzone für verschiedene Potentiale der Strom-/Spannungskennlinie dargestellt (oben).

### 5.3.4 Elektrolumineszenzmessungen

Wie die Elektrolumineszenzuntersuchungen frisch präparierter Elektroden zeigen, ist selbst in Abwesenheit von freiem Cyanid die Injektion von Löchern ins Valenzband möglich, so daß Korrosion und damit auch der Aufbau einer Deckschicht ohne Belichtung erfolgen kann. Da selbst bei einem Potential von  $-0.6$  V schon ein Lumineszenzsignal auftritt, kann ausgeschlossen werden, daß die Injektion an eine negative Flachbandpotentialverschiebung gekoppelt ist. Offensichtlich ist die Injektion von Löchern also schon möglich, wenn das Redoxsystem mehrere 100 mV oberhalb der Valenzbandkante liegt. Die energetische Situation ist in *Abb. 5.3.9* skizziert. Im Fall der frisch präparierten Elektrode in Anwesenheit von Cyanid liegt das Redoxsystem immerhin noch ca. 250 mV oberhalb der Valenzbandkante. Wie die Messungen ohne Cyanid zeigen (*Abb. 4.4.14*), ist selbst bei einem Abstand von fast 400 mV noch Injektion möglich (2a). Im Gegensatz zu der Reduktion des Polysulfids, die über das Leitungsband abläuft, handelt es sich bei den Vorwärtsströmen in Anwesenheit von Hexacyanoferrat um einen Valenzbandprozeß.

*Abb. 5.3.9: Lage der Bandkanten in Bezug auf das Hexacyanoferrat-Redoxsystem der CdSe-Elektroden. Die belichteten Elektroden zeigen deutlich positiver liegende Bandkanten (1), während die frisch präparierten CdSe-Halbleiter um ca. 300 mV negativer liegen (2). Die Zugabe von Cyanid verschiebt die Bänder in beiden Fällen um ca. 150 mV zu negativeren Potentialen. Entsprechend verändert sich der Abstand zwischen Valenzbandkante und Redoxpotential.*



Messungen in cyanidhaltiger Hexacyanoferratlösung demonstrieren, daß die Injektion von Löchern nicht zu einer vollständigen Zersetzung des Halbleiters führt, sondern eine Stabilisierung auftritt. So zeigen CdSe-Einkristalle in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt (ohne Polarisation) kaum Korrosionserscheinungen (man vergleiche den Fall der CdTe-Einkristalle). Wie *Abb. 5.3.9-(1)* suggeriert, ist die Stabilisierung auf eine anodische Verschiebung der Bandkanten zurückzuführen, die das Redoxpotential in Richtung der Mitte der Bandlücke verlagert und damit die weitere Injektion von Löchern verhindert. Im Sinne der in *Kapitel 5.3.1* diskutierten Oberflächenänderung ist von der Bildung einer dicken Cadmium-Hexacyanoferratschicht auszugehen.

Unter Belichtung verschieben sich die Bänder weiter zu positiven Potentialen wie in *Abbildung 4.4.4* gezeigt wird. Die Ring-Scheiben-Messungen bestätigen den annähernd 100-prozentigen Umsatz des Redoxsystems, so daß die Korrosion vernachlässigbar ist. Mit steigender Intensität tritt eine verstärkte Verschiebung auf, wobei sich ein sättigender Verlauf ergibt. Es findet also noch eine weitere Aufladung der Oberfläche durch Neubildung bzw. Umladung von Zuständen statt. Derartige Effekte sind sowohl anhand der Mulden in den dynamischen Impedanzmessungen als auch an den Flachbandpotentialverschiebungen zu erkennen (*Abb. 4.4.4*). Diese Aufladungsprozesse sind allerdings reversibel; d.h. die anschließende Dunkelmessung zeigt das ursprüngliche Flachbandpotential. Im Gegensatz dazu sind die in *Abbildung 5.3.9-(1)* gezeigten Verschiebungen der Bandkante erst nach längerer Polarisation bis in den Diffusionsgrenzstrombereich rückgängig zu machen. Es handelt sich hierbei offensichtlich um unterschiedliche Effekte, wobei sich unter Belichtung Oberflächenzustände bilden bzw. umladen lassen, während in letzterem Fall eine Oberflächen- bzw. Zwischenschicht ausgebildet wird. Dies ist oben schon ausgiebig diskutiert worden.

Von weiterem Interesse ist die Frage ob es sich bei den Vorwärtsströmen um Valenzband- oder Leitungsbandprozesse handelt. In vielen Fällen werden die Vorwärtsströme an n-Halbleitern im Bild eines Leitungsbandprozesses beschrieben. Wie die Elektrolumineszenzmessungen aber zeigen, ist die Injektion von Löchern in das Valenzband bei Anwesenheit von Hexacyanoferrat möglich. Zumindest ein Teil des Vorwärtsstromes fließt somit als Rekombinationsstrom über das Valenzband (siehe auch *Abb. 2.6.1*).

Der Mechanismus der Elektrolumineszenz wird im allgemeinen nach dem "dead-layer"-Modell [87, 88] beschrieben, das nur strahlende Rekombination im Innern des Halbleiters berücksichtigt (siehe *Kap. 2.6*). Unter dieser Voraussetzung ist die Intensität der Lumineszenz abhängig von der Löcherkonzentration  $p_x$  außerhalb des "dead layer". Allein für  $p_x$  tritt eine Abhängigkeit von der Bandverbiegung auf, während die Elektronenkonzentration am Rande der Raumladungszone (Stelle  $x$ ) konstant bleibt. Allerdings können konkurrierende Rekombinationsprozesse die Löcherkonzentration an der Oberfläche ( $p_s$ ) und damit die weiter im Innern des Halbleiters erniedrigen ( $p_x = p_s \cdot \exp[-(e U_{sc})/kT]$ ). Die Oberflächenrekombinationsrate ist proportional zur Konzentration der Elektronen ( $n_s$ ) und Löcher ( $p_s$ ), den Einfangquerschnitten und der Konzentration etwaiger Zustände. Unter der Annahme, daß die Oberflächenrekombination langsam ist, kann  $p_s$  als konstant angesehen werden, und die Potentialabhängigkeit der



Lumineszenzintensität spiegelt die Änderung der Bandverbiegung wider. Mit Gleichung 2.6.1 ergibt sich -vorausgesetzt es treten keine Flachbandpotentialverschiebungen auf- eine Steigung von 59 mV/Dek. Die in Abb. 4.4.13 gezeigten Steigungen der Lumineszenzströme von ca. 75 mV/dek können also als Indiz für die Änderung der Barrierenhöhe herangezogen werden. Offensichtlich liegt im Potentialbereich zwischen -0.65 und -0.9 V nur eine vernachlässigbare Verschiebung der Bänder vor, die in diesem Lumineszenzstrombereich (2 Dekaden) bei max. 32 mV liegen kann. Derartige geringe Flachbandpotentialverschiebungen können die hohen Steigungswerte (105-115 mV/Dek) in den halblogarithmischen Auftragung der Elektrodenströme (negativer Durchlauf) nicht erklären. Die Situation im positiven Durchlauf ist wie oben angeführt deutlich komplexer.

Die doppeltlogarithmische Auftragung des Lumineszenzstromes (-0.65 und -0.9 V) gegen die Elektrodenstromdichte  $j$  ist in Abbildung 5.3.10 dargestellt. Im Potentialbereich zwischen -0.6 und -0.75 V erhält man eine Steigung  $n$  von 1.1. Es ergibt sich also ein linearer Zusammenhang zwischen  $I_{Lum}$  und  $j$ , wie er für obiges Modell erwartet wird (Kap. 2.6). Dagegen ergibt sich in der doppeltlogarithmischen Auftragung zwischen -1.5 und -2.5 (-0.95 <  $U$  < -0.75 V) ein Wert für  $n$  von 1.9. Man erhält also einen annähernd quadratischen Zusammenhang ( $I_{Lum} \propto j^2$ ). Die Ursache ist aber nicht in einem veränderten Verhalten der strahlenden Rekombination zu sehen, so daß sich die Lumineszenzintensität proportional zum Produkt aus der Elektronen- und Löcherkonzentration verhält, sondern ist allein auf den gehemmten Elektrodenstrom zurückzuführen, der in diesem Potentialbereich eine Steigung von 106 mV/Dek aufweist. Steigungen für  $j$  von 120 mV/Dek werden z.B. bei Rekombination über Störstellen in der Mitte der Bandlücke (Shockley-Rekombination,  $j \propto \exp[-eU/2kT]$ ) gefunden, wie sie an p/n-Kontakten stattfindet.

Abb. 5.3.10: Doppeltlogarithmische Auftragung des Lumineszenzstroms gegen die Elektrodenstromdichte  $j$ . Aufgetragen ist der negative Durchlauf der Messung aus Abb. 4.4.13. Bei kleinen Vorwärtsströmen ist  $I_{Lum} \propto j^2$  (Steigung  $n=1.9$ ) bei größeren einen linearen Zusammenhang zwischen Lumineszenzstrom und Elektrodenstromdichte ( $n=1.1$ ). (20 mV/s, 900 U/min).

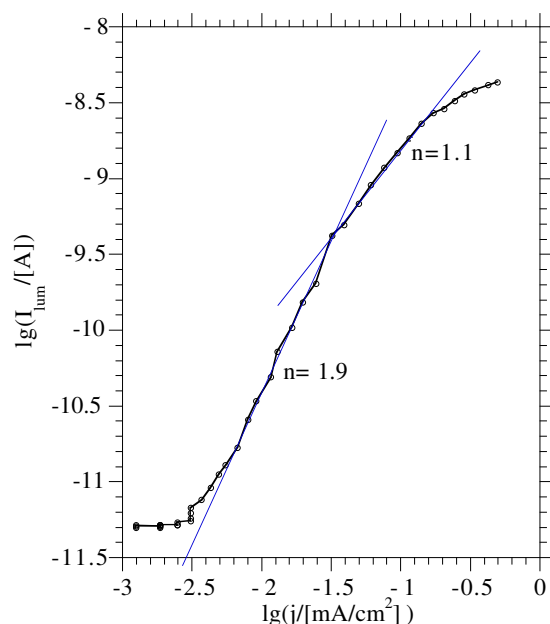
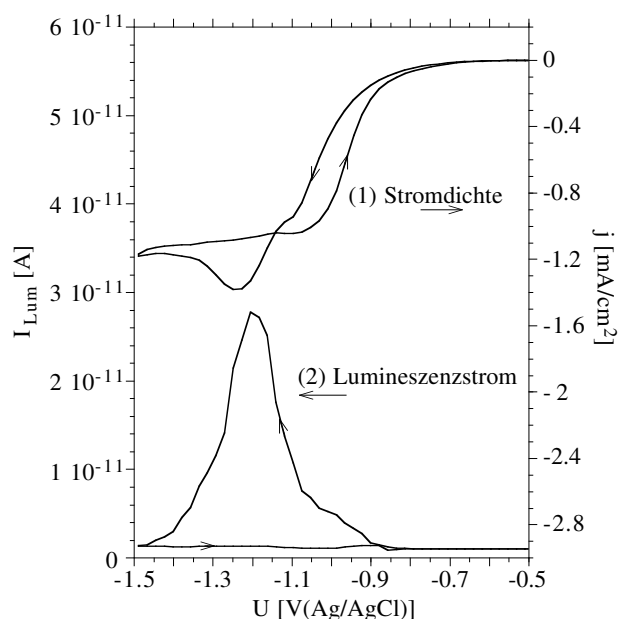


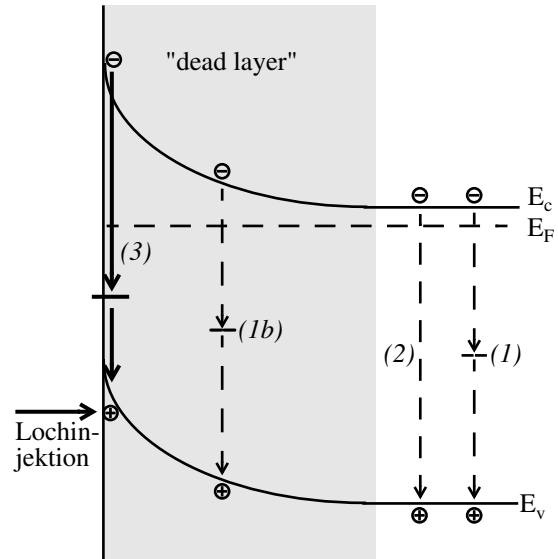
Abb. 5.3.11: Elektroden- und Lumineszenzstrom gegen das Potential. Die Messung wurde ohne Rotation aufgenommen (identisch mit Abb. 5.3.6). Der Reduktionspeak in (1) fällt annähernd mit dem Maximum des Lumineszenzstromes zusammen (2). (Vgl. auch Abb. 4.4.13). (50 mV/s, 0 U/min).



Die direkte Band-Band-Rekombination (strahlend) ist im allgemeinen nur an Halbleitern mit sehr kleiner Bandlücke wie Ge ( $E_g=0.62$  eV) dominant [23]. Der Anteil der strahlenden Rekombination wird für CdS bzw. CdSe um den Faktor  $10^{-2}$  bzw.  $10^{-3}$  niedriger als die Rekombination über Störstellen abgeschätzt [90, 89]. Dabei sind sowohl die Oberflächenrekombination als auch die Rekombination im Innern des Halbleiters über Störstellen zu berücksichtigen. Man muß allerdings bedenken, daß die Rekombination über Störstellen entscheidend von der Materialqualität des Halbleiters bestimmt wird. Damit ist die Aussagekraft dieser Werte nur gering. Ein Vergleich mit den hier durchgeführten Messungen ergeben deutlich niedrige Werte. Ohne Berücksichtigung der Strahlungsverluste erhalten wir für einen Grenzstrom von ca. 600  $\mu$ A einen Lumineszenzstrom von 20 nA, womit der Faktor ca.  $3 \cdot 10^{-5}$  beträgt. Allerdings können die Strahlungsverluste bei dem recht einfachen Aufbau leicht um den Faktor 10 bis 100 größer als das detektierte Signal sein, so daß der bestimmte Wert lediglich als untere Grenze anzusehen ist.

Die Löschung der Lumineszenz tritt bei Anwesenheit von Cyanid bei einem Potential von -1.23 bis -1.27 V auf und fällt damit annähernd mit dem Reduktionspeak aus *Abbildung 5.3.6* zusammen (ohne Rotation). Diese Parallelität ist nochmals in *Abbildung 5.3.11* skizziert. Wie oben schon erwähnt wurde, kann der Reduktionspeak eindeutig auf die Diffusion der oxidierten Spezies zurückgeführt werden. Die Löschung der Lumineszenz zeigt jedoch, daß zusätzlich eine Veränderung der Oberfläche stattfinden muß, die die Lumineszenz zurückdrängt. Im Sinne obigen Modells (*Kap. 5.3.3*) ist mit einer verstärkten Oberflächenrekombination aufgrund der Bildung von OFZ oder der oben erwähnten Cd-Schicht zu rechnen. Da die Bildung offensichtlich an die Reduktion des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  gekoppelt ist, steigt die Wahrscheinlichkeit, daß sich in diesem Peak auch die Reduktion einer adsorbierten Oberflächenspezies –wie ein  $[\text{CdFe}(\text{CN})_6]^{2-/-}$ -Komplex– versteckt. Die Reduktion führt dann zu einer Cd-Metall-Bedeckung, die im

Abb. 5.3.12: Modell der Rekombinationsarten bei Injektion von Löchern am Beispiel eines n-Halbleiters. (1) symbolisiert die Rekombination via Traps, (2) direkte Band-Band-Rekombination und (3) bezeichnet Rekombination über Oberflächen- bzw. Zwischenschichtzustände. Die grauschraffierte Fläche stellt den "dead-layer" dar, in der keine direkte Band-Band-Rekombination stattfindet.



Sinne eines Schottky-Kontaktes wirkt und die Oberflächenrekombination erheblich verstärkt.

Wie die Messungen unter Rotation (Abb. 4.4.12) zeigen, ist die Löschung der Lumineszenz nicht an eine Änderung des Elektrodenstromes gekoppelt, da dieser im Bereich der Stufe konstant bleibt. Die Änderungen der Lumineszenz (Abb. 5.3.12-(2)) können dann nur auf eine verstärkte Oberflächenrekombination durch die Bildung von OFZ zurückgeführt werden (3). Damit wird die Löcher-Konzentration an der Oberfläche  $p_s$  reduziert und die Rekombination im Innern verringert ( $p_x \propto p_s$ ). Zusätzliche Veränderungen der Bandlage können diesen Effekt verstärken.

Sowohl dieser Effekt als auch das sehr niedrige Verhältnis zwischen Lumineszenz- und Elektrodenstrom ( $3 \cdot 10^{-5}$ ) bestätigen, daß es sich bei den Vorwärtsströmen um einen gemischten Prozeß unter Beteiligung von Valenz und Leitungsband handelt.

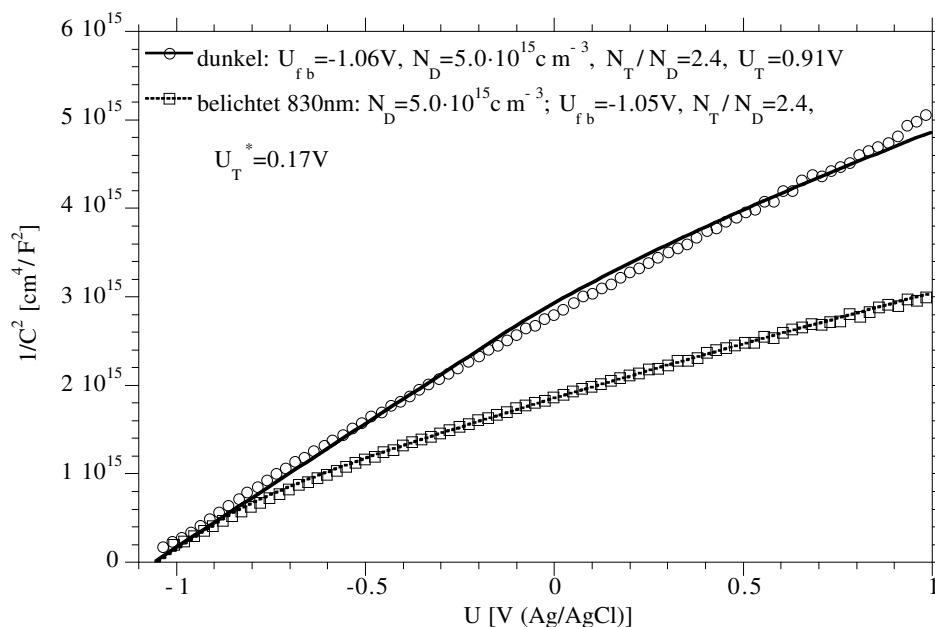
Der erneute Einsatz der Lumineszenz im positiven Durchlauf hängt eindeutig mit der Reoxidation der Oberfläche zusammen. Denn Lumineszenzeinsatz, Flachbandpotentialverschiebung und die Flanke in der Strom/Spannungskennlinie finden alle beim gleichen Potential statt. Da sich bei ca.  $-1.1 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  der  $\text{Cd}/[\text{Cd}(\text{CN}_4)]^{2-}$ -Peak zeigt (Abb. 4.3.3), ist der Wiedereinsatz der Lumineszenz an die Entfernung des Cadmiums geknüpft. Denn eine Cd-Metall-Bedeckung unterdrückt die Lumineszenz durch eine effektive Oberflächenrekombination.

#### 5.4 Störstellen in CdSe-Halbleitern

Wie in Kapitel 4.6 gezeigt worden ist, ändern sich die Steigungen der  $(\omega Z'')^2$ -Verläufe unter Belichtung. Die Ursachen für eine Steigungsänderung der Mott-Schottky-Geraden sind vielfältig, weil die übliche Auftragung von  $1/C^2$  bzw.  $(\omega Z'')^2$  gegen das Poten-

tial, die einer Serienschaltung von Widerstand  $R_s$  und Kapazität  $C_{sc}$  entspricht, nur den kapazitiven Prozeß in der Raumladungszone berücksichtigt (siehe *Abb. 2.3.1*, grau schraffiert). So können lichtinduzierte Oberflächenzustände, Deckschichtenbildung und Ladungstransferprozesse das Wechselstromverhalten beeinflussen. Ebenso können tiefe Störstellen eine zusätzliche Kapazität erzeugen und eine Modifizierung des Ersatzschaltbildes erfordern. Erstere Effekte werden im allgemeinen nur bei schwacher Bandverbiegung bzw. hohen Faraday'schen Strömen auffällig. Weil die Änderungen der  $(\omega Z'')^2$ -Werte aber gerade im Bereich starker Bandverbiegung signifikant sind, können erstere Effekte ausgeschlossen werden (*Abb. 4.6.1* und *5.4.1*).

Für letzteren Effekt läßt sich bei hinreichend hohen Frequenzen eine Erfassung der zusätzlichen Störstellenkapazität vernachlässigen, weil der Ladungsaustausch mit tiefen Störstellen im allgemeinen langsam ist. Dann läßt sich die Verwendung des komplizierten Ersatzschaltbildes aus *Abb. 5.4.2* vermeiden. Das sehr langsame Abklingverhalten der Kapazität nach Belichtung (siehe *Abb. 4.6.3*) zeigt, daß die Zeitkonstante des Ladungsaustausches mit den Haftstellen langsam im Vergleich zur Meßfrequenz ist (200 kHz). Wie in Kapitel 2.4 hergeleitet wird, führen aber die zusätzlichen Ladungen in der Verarmungszone zu einer Veränderung der Raumladungskapazität. Deswegen soll im folgenden das Modell für den belichteten Fall (siehe *Kap. 2.5*) auf die oben durchgeführten Photokapazitätsmessungen angewendet werden.



*Abb. 5.4.1:* Mott-Schottky-Darstellung einer CdSe-Einkristall-Elektrode im Dunkeln und unter 830nm-Belichtung. Es ist jeweils nur der negative Durchlauf eingezeichnet. Zusätzlich ist ein Fit nach dem Modell aus Kap. 2.5 durch die Meßpunkte gelegt worden. Während im belichteten Fall alle vier Parameter angepaßt wurden, ist im Dunkeln die Steigung  $m$  und  $f=N_T/N_D$  vorgegeben worden.

In *Abb. 5.4.1* sind entsprechende Kapazitätsmessungen im Dunkeln und unter monochromatischer Belichtung bei 830 nm dargestellt. Unter Belichtung sind die  $(\omega Z'')^2$ -Werte im gesamten Potentialbereich kleiner und zeigen eine deutliche Krümmung. Zusätzlich sind noch nach zwei Kurven mit Hilfe des Modells für tiefe Traps angepaßt worden (*Gl. 2.4.12*). Dabei sind für den belichteten Fall das Flachbandpotential, die Dotierung, die Haftstellenkonzentration und der Abstand der Zustände zum Fermi-niveau (im Halbleiterinneren,  $=eU_T$  bzw.  $eU_T^*$ ) variiert worden. Wie man sofort erkennen kann, lassen sich die Kurven recht gut mit Hilfe dieses Modells anpassen. Für den belichteten Fall ist erst bei sehr negativem Potential ( $< -1$  V) eine Annäherung an die Dunkelkurve zu erhalten. Deswegen sollte  $U_T^*$  für den belichteten Fall sehr klein sein. Nach dem in *Kapitel 2.5* vorgestellten Modell ist die Änderung der Kapazität unter Belichtung allein durch die Vergrößerung der "hochdotierten Zone" (Zone, in der die Traps ionisiert sind) bestimmt, so daß sich der belichtete Fall nur durch Modifikation des Parameters  $U_T^*$  unterscheiden sollte (vgl. *Gl. 2.5.9*, *Gl. 2.4.12*). Die scheinbare Traptiefe  $U_T^*$  ist kleiner als  $U_T$  und täuscht einen Halbleiter mit flacheren Störstellen vor. Dieser Effekt rührt von der anderen Grenze zwischen ionisierten und neutralen Traps her. Denn entgegen der Grenzbedingung im Dunkeln, wo  $d_T$  durch den Schnittpunkt zwischen dem Trapniveau  $E_T(x)$  und dem Fermi-niveau  $E_F$  bestimmt wird, ist  $d_T^*$  unter Belichtung tiefer ins Halbleiterinnere verschoben und allein durch kinetische Parameter definiert. Entsprechend wird für den Fit im Dunkeln die gleiche Dotierung und Konzentration für  $f = N_T/N_D$  wie unter Belichtung vorgegeben, während alle anderen Parameter variiert werden. So werden unter Belichtung alle 4 Parameter ( $U_{fb}$ ,  $N_D$ ,  $f$ ,  $U_T^*$ ) angepaßt, während es im Dunkeln nur 2 sind ( $U_{fb}$ ,  $U_T^*$ ). Der für  $U_T^*$  erhaltene Wert ( $= 0.17$  V) unter Belichtung ist deutlich kleiner als im Dunkeln ( $= 0.91$  V). Der Wert für  $N_T$  erhaltene Wert von  $2.4 \cdot N_D$  ist allerdings sehr hoch. Während die Modellkurve den  $1/C^2$ -Verlauf unter Belichtung sehr gut beschreibt, sind im Dunkeln deutliche Abweichungen zu beobachten. Außerdem sind selbst bei einem Potential von  $-1$  V die Anfangssteigungen beider Kurven unterschiedlich, obwohl das Modell bei Bandverbiegungen  $U_{sc} > U_T$  eine Steigung voraussagt, die umgekehrt proportional zu  $N_D$  ist. Die Ursache für diese Abweichungen sind vermutlich in der stark vereinfachten Beschreibung der Impedanz zu sehen.

So ist das Ersatzschaltbild hinsichtlich des Grenzfall für hohe Frequenzen vereinfacht worden, wobei vorausgesetzt wird, daß die Traps durch das hochfrequente Wechselstromsignal nicht umgeladen werden. Die Traps dürfen die Wechselstromantwort also nur indirekt durch die Veränderung des Potentialabfalls in der Raumladungszone (und damit ändert sich  $C_{sc}$ ) beeinflussen. Bei hinreichend schnellen Austauschprozessen der Traps mit den Bändern ist diese Vereinfachung jedoch nicht erfüllt, und das Ersatzschaltbild muß um ein R/C-Glied erweitert werden (*Abb. 5.4.2*), das den Ladungsaustausch mit den Trapniveaus berücksichtigt. Die durchgeführten stationären Impedanzmessungen lassen eine derartige Auswertung jedoch nicht zu. So werden selbst im Dunkeln Spektren aufgenommen, die ein komplizierteres Frequenzverhalten zeigen, das nur durch Hinzufügen einer CPE zu dem Ersatzschaltbild aus *Abbildung 5.4.2* ange-

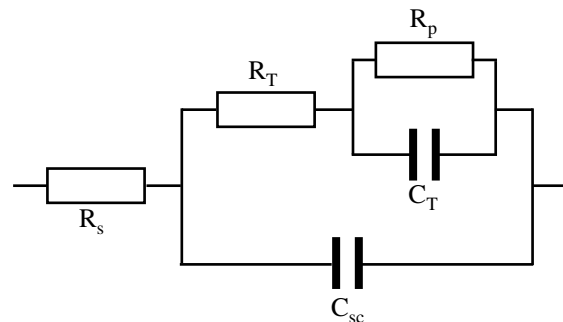
paßt werden kann (vgl. *Abb. 4.5.4*). Die hohe Zahl der Parameter machen eine Simulation uneindeutig, zumal sich die einzelnen Prozesse nicht voneinander trennen lassen. Weiterhin wurde von stationären Impedanzmessungen unter Belichtung (womöglich unter monochromatischer Belichtung) Abstand genommen, weil die zusätzlichen Störeinflüsse durch Intensitätsschwankungen etc. eine Auswertung weiter komplizieren.

Die stationären Impedanzmessungen aus *Kapitel 4.6* bestätigen jedoch die grundsätzlichen Elemente des Ersatzschaltbildes aus *Abbildung 5.4.2*, so daß die Vermutung der Anwesenheit von Störstellen innerhalb der Bandlücke der CdSe-Halbleiter gestärkt wird.

Die Flachbandpotentiale aus *Abbildung 5.4.1* stimmen mit Werten von  $-1.06\text{ V}$  im Dunkeln und  $-1.05\text{ V}$  für den belichteten Fall recht gut überein. Eine Kapazitätsänderung aufgrund einer Flachbandpotentialverschiebung, die durch die Umladung von Oberflächenzuständen verursacht sein kann, ist deswegen annähernd auszuschließen.

Zur Interpretation der wellenlängenabhängigen Kapazitätsmessungen (siehe *Abb. 4.6.2*) ist es notwendig, die Spektren in Bezug auf die Lichtintensität zu normieren. Denn gerade im Wellenlängenbereich unterhalb der Bandkantenenergie ("subbandgap"-Belichtung) zeigen sich erhebliche Intensitätsunterschiede im Spektrum der Xenon-Hochdruckdampflampe (Peak bei  $830\text{ nm}$  etc.). Eine Normierung ist allerdings deutlich komplexer als die von Allongue [76] verwendete lineare Abhängigkeit von Kapazitätsänderung  $\Delta C$  und Photonenfluß  $\Phi_{ph}$ , die nur für kleine Störungen, also im vorliegenden Fall nur bei sehr kleinen Photonenströmen, gültig wäre. Zwar sind die Kapazitätsänderungen im Verhältnis zur Gesamtkapazität relativ klein, die nach oben hergeleiteten Modell (Kap. 2.5) vorliegende Änderung von  $(\omega Z'')^2$  in Bezug auf die Dunkelwerte liegt allerdings im Bereich von 50%, so daß die in [76] formulierte lineare Abhängigkeit von der Lichtintensität nicht sinnvoll erscheint (vgl. Messung in *Abb. 5.4.3*).

Wie im Theorieteil schon hergeleitet worden ist, ergibt sich für obiges Modell eine logarithmische Abhängigkeit zwischen der scheinbaren Traptiefe  $U_T^*$  und der Lichtintensität (*Gl. 2.5.9*). Eingesetzt in die *Gl. 2.4.12* für tiefe Traps erhält man  $1/C^2$  in Abhängigkeit vom Photonenfluß für gegebene Werte von  $N_D, f$  und  $U_{sc}$ . *Abbildung 5.4.3* zeigt eine entsprechende Messung. Auf der Ordinate sind relative  $1/C^2$ -Werte normiert auf



*Abb. 5.4.2:* Vereinfachtes Ersatzschaltbild für Halbleiter mit tiefen Traps. Die zusätzlichen Elemente für die Traps sind mit  $C_T$  und  $R_T$  bezeichnet.

den Dunkelwert aufgetragen, wobei sich  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$  wie folgt aus der Meßgröße  $1/C_d^2$  und  $1/C_{ill}^2$  ergibt (mit  $1/C^2 = (\omega Z'')^2$ ):

$$\frac{\Delta(1/C^2)}{1/C_d^2} = \frac{1/C_d^2 - 1/C_{ill}^2}{1/C_d^2} = 1 - \frac{C_d^2}{C_{ill}^2} = \frac{C_{ill}^2 - C_d^2}{C_{ill}^2} = \frac{\Delta(C^2)}{C_{ill}^2}. \quad \text{Gl. 5.4.1}$$

Die  $1/C^2$ -Werte werden bei einem Potential von +1 V aus dynamischen Kapazitätsmessungen gewonnen. Die experimentellen Werte zeigen einen für hohe Photonenströme annähernd sättigenden Verlauf. Der maximal gemessene Wert von ca. 0.45 entspricht einer  $1/C^2$ -Änderung auf ca. 65% des Dunkelwertes. Eine angepaßte Kurve nach obigem Modell unter Variation der Parameter  $U_T^*$  und  $f$  ist eingezeichnet (dünn). Für kleine Lichtintensitäten zeigen sich allerdings erhebliche Abweichungen. Eine einfache logarithmische Regression führt zu einer deutlich besseren Anpassung.

Die Intensitätsabhängigkeit läßt sich durch folgende empirische Gleichung beschreiben:

$$\frac{\Delta(C^2)}{C_{ill}^2} = 0.046 \cdot \ln\left(3.2 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{j_{\text{Photon}}}{\text{A/cm}^2}\right). \quad \text{Gl. 5.4.2}$$

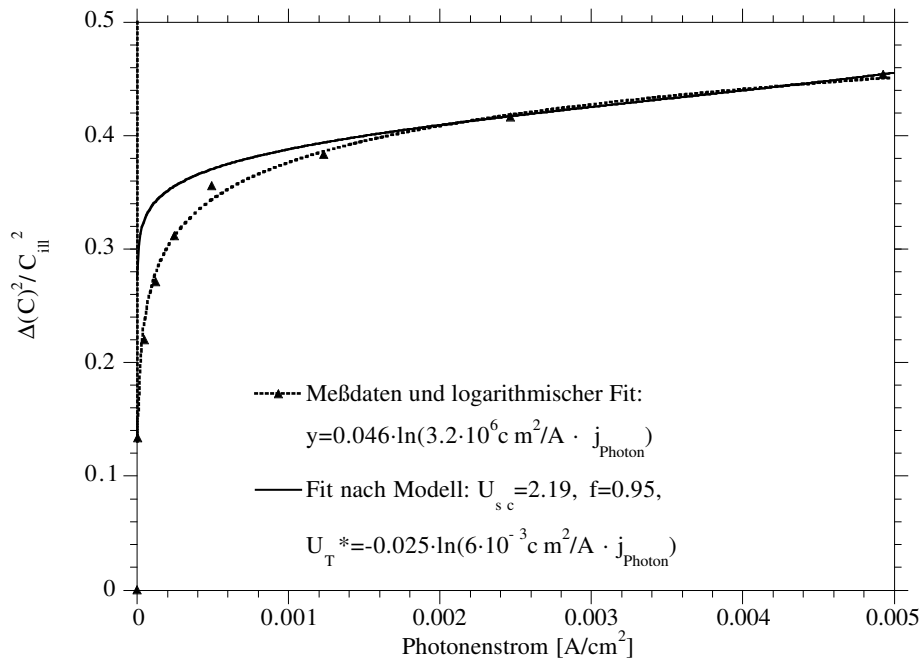


Abb. 5.4.3:  $1 - C_d^2/C_{ill}^2 = \Delta(C^2)/C_{ill}^2$  gegen den Photonenstrom aufgetragen. Die  $1/C^2$ -Werte werden bei +1 V dynamischen Kapazitätsmessungen unter 830 nm-Belichtung entnommen. Für die maximale Lichtintensität bei  $0.005 \text{ A/cm}^2$  ist  $1/C_{ill}^2 \approx 0.65 \cdot 1/C_d^2$ . Zusätzlich ist noch eine Anpassungskurve für obiges Modell (durchgezogen) und eine einfache logarithmische Regression (gestrichelt) eingezeichnet. Letztere Kurve beschreibt den Verlauf recht präzise.

Unter Verwendung dieser logarithmischen Gleichung läßt sich eine Normierung des Photokapazitätsspektrums durchführen. Allerdings ist die Abhängigkeit nicht parameterfrei, wie der Vorfaktor in der Klammer zeigt. Die Übertragung dieser Intensitätsabhängigkeit gilt also strenggenommen nur für die Wellenlänge von 830 nm. Da gerade in diesem Bereich aufgrund der hohen Photonenintensitäten eine Normierung nötig ist und qualitativ der gleiche Verlauf unter Weißlicht gemessen werden kann, wurde diese Gleichung auf das gesamte Spektrum angewendet. In Abb. 5.4.4 wird die entsprechende Darstellung des unkompensierten und normierten  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$ -Spektrums gezeigt. Zusätzlich ist noch das Photonenspektrum zum Vergleich hinterlegt.

Vom niederenergetischen Bereich aus betrachtet bedeuten dann Stufen bzw. deutliche Steigungsänderungen, daß sich bei der Energie des jeweiligen Wendepunktes Zustände befinden. Plateaus zeigen an, daß die Besetzung bzw. Ionisation des Zustandes gesättigt ist. Stufen sind bei 1.21, 1.27 und 1.43 eV zu erkennen. Schwächer ausgeprägt sind die Plateaus mit anschließendem Anstieg (mit anderer Steigung) bei 1.36 und 1.51 eV. Bei 1.63 eV ist eine Abnahme der Kapazität zu erkennen, während ab 1.67 eV die Kapazität wieder zunimmt. Unterhalb von 1.15 eV nimmt die Lichtintensität aufgrund des eingeschränkten Wellenlängenbereiches des Monochromatorgitters ab und eine Interpreta-

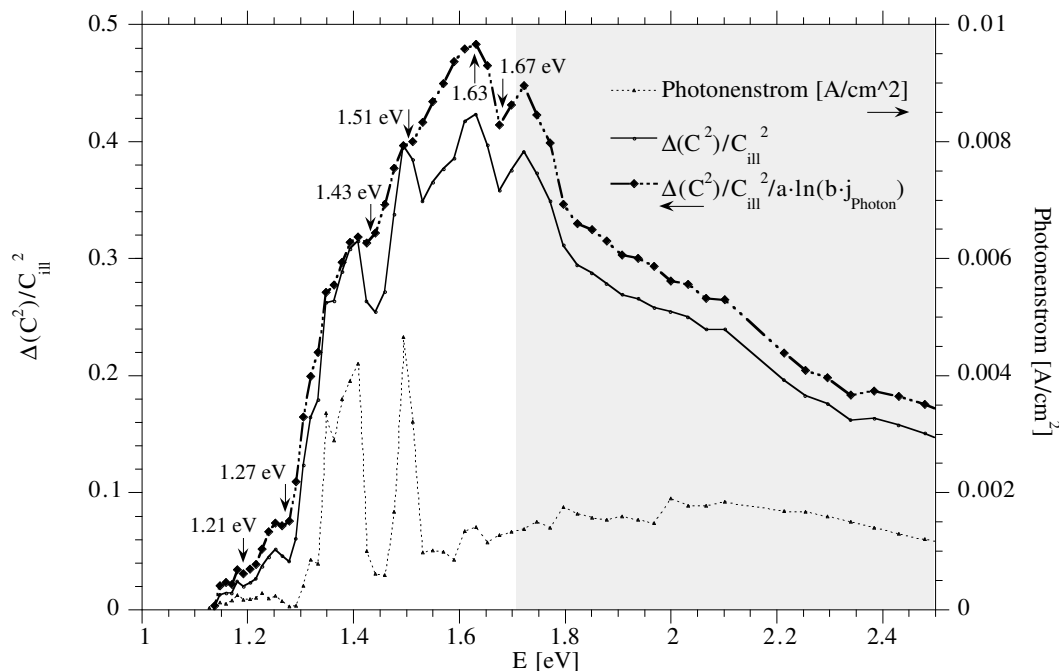


Abb. 5.4.4: Normiertes  $\Delta C^2$ -Spektrum Photonenstromspektrum aufgetragen gegen die Photonenenergie. Die wesentlichen Übergänge sind mit Pfeilen markiert. Vom niederenergetischen Bereich aus gesehen bedeuten Kapazitätsanstiege Donorzustände, ein Kapazitätsabfall einen bei entsprechender Energie liegenden Akzeptorzustand. Die grau schraffierte Zone zeigt den Bereich, in dem die Photoströme einsetzen. Die Rohdaten sind der Abb. 4.6.2 entnommen.



tion wird zweifelhaft. Oberhalb von 1.72 eV wird die Bandenergie erreicht (grau schraffiert) und  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$  nimmt wegen des anwachsenden Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ab.

Das Photokapazitätsspektrum ist an einigen Stellen dem Photonenspektrum ähnlich. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß bei genauerer Betrachtung nur eine begrenzte Korrelation mit dem Photonenspektrum vorhanden ist. So nimmt zwar von 1.63 auf 1.65 eV (Kapazitätsabnahme) auch der Photonenstrom ab, die weitere Erniedrigung der  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$ -Werte von 1.65 zu 1.67 eV wird aber von einem Anstieg im Photonenspektrum begleitet. Analoge Effekte sind auch bei 1.27 und 1.43 eV zu beobachten. Bei dieser Auswertung muß allerdings berücksichtigt werden, daß die spektrale Abhängigkeit nur aufgrund der Normierung zu erkennen ist. Da die entsprechenden Parameter allein durch die Intensitätsabhängigkeit bei 830 nm (siehe auch *Abb. 5.4.3*) erhalten und auf das gesamte Spektrum übertragen werden, ist mit gewissen Abweichungen zu rechnen. Speziell bei Korrelationen zwischen Photonen- und  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$ -Spektrum ist Vorsicht geboten, weil der un stetige spektrale Verlauf der Quecksilber-Hochdruckdampfampe bei abweichenden Normierungsparametern (für  $\lambda \neq 830$  nm) zu Fehlern führen kann. Deswegen werden nur die markanten Punkte (1.21, 1.28, 1.43, 1.63 und 1.67 eV) des Spektrums ausgewertet.

Wie schon oben angedeutet wird, sollen diese  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$ -Änderungen im Sinne von Kapazitätsänderungen in der Raumladungszone aufgrund zusätzlicher Ladungen interpretiert werden. Die Haftstellen selbst können dabei kapazitiv nicht umgeladen werden. Entsprechend führen für den n-Halbleiter zusätzliche positive Ladungen zu einer Vergrößerung der Kapazität bzw. von  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$ , während eine negative Ladung eine Verkleinerung bewirkt. Ob es sich im ersteren Fall um eine positive Aufladung eines neutralen Donors (Ionisation) oder die Neutralisation eines vorher negativ besetzten Zustandes handelt, ist unwesentlich und läßt sich aus den spektralen Daten auch nicht ermitteln. In beiden Fällen ist aber ein Donorverhalten (Elektronenabgabe ins Leitungsband) beobachtbar.

Bei den Energien 1.28, 1.43 und 1.67 eV sind danach Donorzustände vorhanden, die entsprechend tief unterhalb des Leitungsbandes liegen (*Abb. 5.4.5*). Die  $\Delta(C^2)/C_{ill}^2$ -Abnahme bei 1.63 eV ist dann auf einen Akzeptorzustand zurückzuführen, der 0.09 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt ( $E_v + 1.63$  eV). Alle markanten Zustände sind im linken Teil der *Abbildung 5.4.5* zu erkennen. Bis auf den letzten Übergang handelt es sich bei allen Übergängen um solche vom Trap ins Leitungsband. Durch Wechselwirkung der tiefen Donorzustände mit dem flach unterhalb des Leitungsbandes liegenden Akzeptorzustand erhalten wir dann die grau eingezeichneten Übergänge im rechten Teil. Hierbei sind die ermittelten Energien kursiv dargestellt. Zum Vergleich sind die Werte der nur schlecht verifizierten Übergänge aus den Experimenten eingezeichnet (in Klammern). Mit einer gewissen Unsicherheit von 0.02 eV lassen sich die Übergänge bei der Energie von 1.36 und 1.21 eV danach auch einem Ladungstransfer eines Elektrons vom Donorniveau ( $E_c - 1.43$  eV) bzw. ( $E_c - 1.28$  eV) zum Akzeptorniveau ( $E_v + 1.63$  eV)

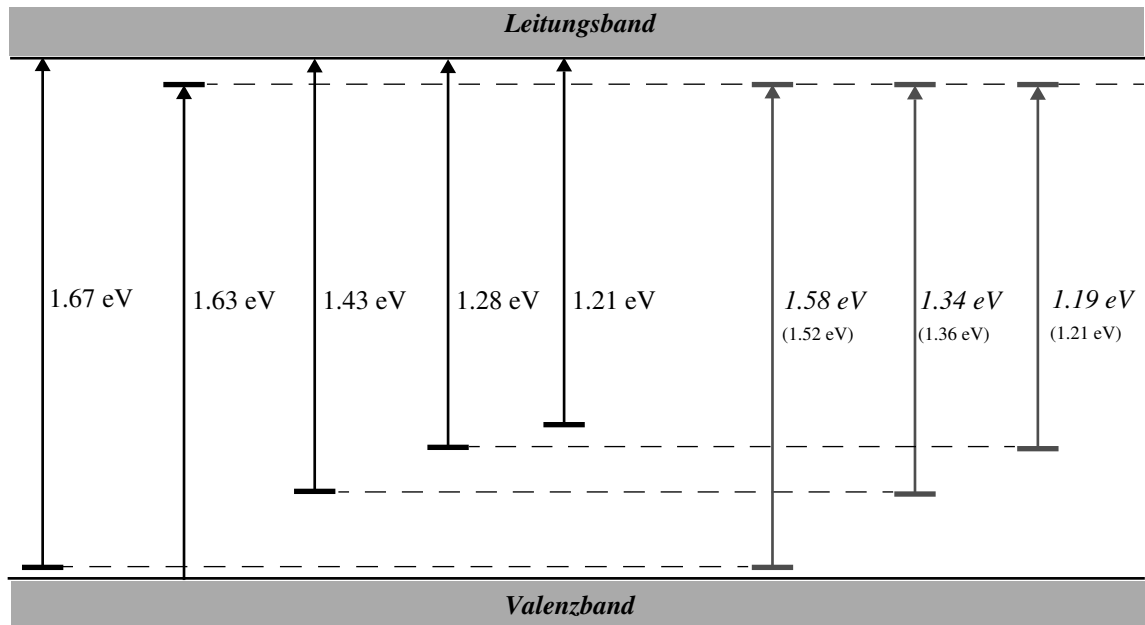


Abb. 5.4.5: Schematische Darstellung der beobachteten Übergänge im CdSe-Halbleiter. Die fünf markanten Linien sind links dargestellt. Auf der rechten Seite sind Übergänge zwischen dem Akzeptorniveau ( $E_v + 1.63$  eV) und mehreren tiefen Donorniveaus eingezeichnet. Die Zahlen in Klammern geben zum Vergleich die experimentell ermittelten Werte an.

erklären. Der weiterhin eingezeichnete Übergang von 1.52 eV ist allerdings mit einer deutlich größeren Unsicherheit behaftet.

Eine Vielzahl von Forschungsarbeiten hat sich mit der Bestimmung von Zuständen in der Bandlücke von CdSe-Halbleitern beschäftigt. So sind Untersuchungen von Brillson mittels oberflächenspektroskopischen Verfahren im Hochvakuum durchgeführt worden. Dabei wurde speziell der Einfluß von Sauerstoff auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters mittels SPS (Surface Photovoltage Spectroscopy) – einer Kontakt-Spannungsmethode unter Belichtung – genauer untersucht [77]. Als Ergebnis der verschiedenen Untersuchungsmethoden werden deswegen vor allen Dingen Oberflächenzustände bzw. Zustände, die sich in einer Schicht von ca. 20 Å befinden, erhalten. So sind nach Beschuß mit Argon-Ionen Übergänge bei 1.60 und 1.05 eV beobachtbar, die mit einer Selenanreicherung der Oberfläche einhergehen (vgl. Tab. 5.4.1). Die Zustände werden Vakanzen von Selen ( $V_{Se}$ ) und Cadmium ( $V_{Cd}$ ) zugeordnet, die 0.14 eV [78] unterhalb des Leitungs- bzw. 0.6 eV [79] oberhalb des Valenzbandes liegen und Donor bzw. Akzeptorverhalten zeigen. Allein bei im Vakuum gespaltenen CdSe-Kristallen werden Zustände im Innern des Halbleiters ("bulk") beobachtet, die sich ca. 1.42 eV unterhalb des Leitungsbandes befinden und nicht genauer diskutiert werden. Photokapazitätsmessungen an CdSe-Einkristallen sind von Tench [80] und Allongue [81] durchgeführt worden. Die Technik soll speziell zur Trennung von Oberflächen und Zuständen im

Intern dienen, wobei vereinfacht zwischen Flachbandpotentialverschiebung und Steigungsänderung der Mott-Schottky-Geraden zu unterscheiden ist. Da die Kapazitätsänderungen bei [80] und [81] aber sehr klein im Verhältnis zum Meßsignal sind und nur mittels "lock-in"-Technik erhalten werden, sind dynamische Kapazitätsmessungen kaum möglich. Deswegen sind die Kapazitätsspektren in unterschiedliche Elektrolyten und Redoxsystemen sowie bei verschiedenen stationären Potentialen untersucht worden. Tritt eine Steigungsänderung im Kapazitätsspektrum unabhängig vom gewählten Elektrolyten auf, so handelt es sich nach Interpretation der Autoren um einen Zustand im Innern des Halbleiters. Gleichzeitig sollten derartige Zustände eine kontinuierliche Potentialabhängigkeit aufweisen, während Oberflächenzustände je nach Wechselwirkung mit Elektrolyt und Halbleiter keine oder eine sprunghafte Spannungsabhängigkeit aufweisen sollten. Wie man aus dem oben hergeleiteten Modell entnehmen kann, ist das auch der Fall, wenngleich die einfache Annahme der umgekehrten Proportionalität zwischen  $1/C^2$  und  $N_T + N_D$  nicht richtig ist.

Tench et al. [80] findet bei seinen Photokapazitätuntersuchungen in 0.5 M KOH drei Übergänge mit Donorverhalten bei 1.04, 1.2 und 1.34 eV und einen Akzeptorübergang bei 1.6 eV (*Tab. 5.4.1*). Die Haftstellen bei  $E_C$ -1.2 bzw. 1.34 eV ordnet er dabei Oberflächenschichten zu, weil ein Vergleich mit den sauerstoffadsorbierten Elektroden von Brillson [77] ähnliche Ergebnisse ergibt und diese Zustände stark von der Präparation abhängen. So steigt deren Intensität nach Polieren an, während Photoätzen zu einem Absinken führt.

Allongue und Tenne [81] haben Photokapazitätsmessungen in verschiedenen alkalischen Elektrolyten durchgeführt, die zu stabilen und instabilen Systemen führen. Die Mehrzahl der Übergänge sind für beide Elektrolytsysteme gleich. Zustände mit Donorverhalten werden bei 1.15, 1.25 und 1.48 eV gefunden (*Tab. 5.4.1*). Letzterer Wert wird aufgrund seiner fehlenden Potentialabhängigkeit einem Oberflächenzustand zugeordnet. Der Übergang bei 1.15 eV wird auf eine Cd-Vakanz ( $V_{Cd}$ :  $E_V + 0.60\text{eV}$ , vgl [84]), der bei 1.25 eV auf einen nicht näher erläuterten "bulk"-Zustand zurückgeführt. Bei 1.62 eV wird ein Akzeptorzustand erhalten.

Ein Vergleich mit obigen Messungen zeigt, daß eine recht gute Übereinstimmung für den Zustand mit Akzeptorverhalten bei ca 1.6 eV erhalten wird. Bei diesem Übergang kann es sich um eine Wechselwirkung mit tiefer liegenden ionisierten Dotierungsniveaus handeln, die im Dunkeln aufgrund der starken Bandverbiegung vollständig ionisiert sind. Unter Belichtung können dann Elektronen aus dem Valenzband in diese Niveau angeregt werden und es kommt zu einer Vergrößerung der Raumladungszonendicke. Es ist wahrscheinlich, daß es sich hierbei um eine Selen-Vakanz ( $V_{Se}$ ) handelt, die energetisch ca. 0.14 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegt [84]. Die Übereinstimmung der anderen Übergänge ist unsicherer, so daß eine Zuordnung nur für einige Zustände möglich ist.

Bei allen Messungen werden Zustände im Bereich von 1.20 bis 1.28 eV gemessen. In diesem Bereich liegen eine Vielzahl von tiefen Donorübergängen, die durch Fremdmetallatome und -Ionen im Halbleiter verursacht werden können (Co:  $E_C-1.25$  eV,  $\text{Cr}^{2+}$ :  $E_C-1.21$  eV,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $E_C-1.21$  eV [84]). Eine genaue Zuordnung ist deswegen nicht möglich. Weiterhin bleibt die Interpretation des Überganges bei 1.43 eV unklar. Allongue ordnet den Zustand bei 1.48 eV einem Korrosionszwischenprodukt zu, während Brillson einen Übergang bei 1.40 eV für sauerstoffadsorbierte CdSe-Oberflächen

E [eV]	Übergang	Verhalten	Interpretation	Literatur
1.60	$E_V + 1.6$ eV	Akzeptor	$V_{\text{Se}}$	SPS, [77]
1.62	$E_V + 1.6$ eV	Akzeptor	$V_{\text{Se}}$	PC, [81]
1.60	$E_V + 1.6$ eV	Akzeptor	bulk	PC, [80]
1.63	$E_V + 1.62$ eV	Akzeptor	$V_{\text{Se}}$	PC, hier
1.48	$E_c - 1.48$ eV	Donor	OFZ, Korr.	PC, [81]
1.43	$E_c - 1.43$ eV	Donor	bulk	PC, hier
1.42	$E_c - 1.42$ eV	Donor	bulk	SPS, [77]
1.34	$E_c - 1.34$ eV	Donor	OFS	PC, [80]
1.28	$E_c - 1.28$ eV	Donor	bulk	PC, hier
1.25	$E_c - 1.25$ eV	Donor	bulk	PC, [81]
1.21	$E_c - 1.21$ eV	Donor	bulk, $M_{\text{Cd}}$	PC, hier
1.21	$E_c - 1.21$ eV	Donor	OFS	PC, [80]
1.15	$E_c - 1.15$ eV	Donor	bulk, $V_{\text{Cd}}$	PC, [81]
1.05	$E_c - 1.05$ eV	Donor	bulk, $V_{\text{Cd}}$	SPS, [77]
1.04	$E_c - 1.04$ eV	Donor	bulk	PC, [80]

Tabelle 5.4.1: Vergleich der gemessenen Übergänge mit den Literaturwerten. Auf die Darstellung der unsicheren Übergänge wird verzichtet. Der Zustand bei 1.6 eV ist recht gut charakterisiert, während die Lage und Interpretation der andern Zustände mit einer größeren Unsicherheit behaftet ist.

(OFZ: Oberflächenzustand, Korr.: durch Korrosion verursacht, OFS: Oberflächenschicht, bulk: im Halbleiterinnern,  $V_{\text{Cd}}$ : Cd-Vakanz,  $V_{\text{Se}}$ : Selen-Vakanz,  $M_{\text{Cd}}$ : Fremdmetall auf Cd-Platz, PC: Photokapazitätsmessungen, SPS: Surface Photovoltage Spectroscopy)

beschreibt. In beiden Veröffentlichungen werden die Übergänge aber Oberflächenzuständen zugeordnet. Allein an im UHV gespaltenen Oberflächen mißt Brillson [77] einen Übergang bei 1.42 eV, den er prismatischem CdSe zuordnet und bei dem es sich um einen "bulk"-Zustand handeln kann.

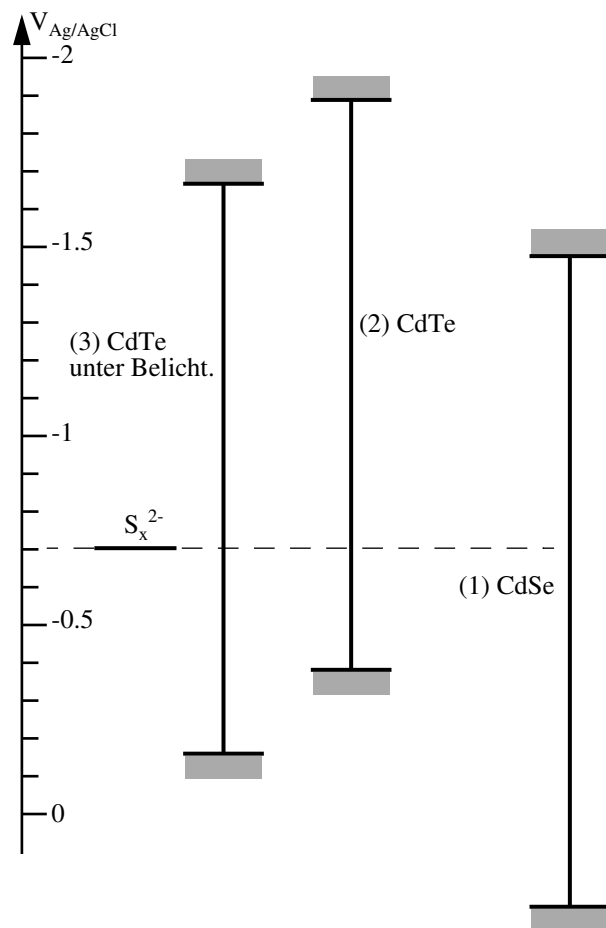
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das kapazitive Verhalten der CdSe-Einkristallelektroden unter Belichtung durch Haftstellen bestimmt wird. Die Beeinflussung durch Oberflächenzustände, deren Besetzung durch "subbandgap"-Belichtung verändert werden kann, ist weitgehend auszuschließen.

### 5.5 CdTe in Polysulfid-Elektrolyt

Die Strom/Spannungskennlinien der CdTe-Elektroden in Polysulfid-Elektrolyt zeigen gegenüber den CdSe-Halbleitern um ca. 400 mV negativ verschobene Dunkelkennlinien (Abb. 4.7.1). Die Ursache ist in der ebenfalls um 400 mV verschobenen Lage der Leitungsbandkante zu sehen, wie in Abbildung 5.5.1 gezeigt wird.

Diese große Differenz der Flachbandpotentiale überrascht etwas, weil nach der "Allgemeinen Anionen Regel" [82] eine annähernd identische Lage des Leitungsbandes an der

Abb. 5.5.1: Banddiagramm für CdSe (1) und CdTe-Elektroden (2&3) in Polysulfid-Elektrolyt. Die Leitungsbandkante der CdTe-Elektrode im Dunkeln (2) ist gegenüber der CdSe-Elektrode (1) um ca. 400 mV zu negativen Potentialen verschoben. Unter Belichtung (OD 0.3) ist im Fall der CdTe-Elektrode (3) eine erhebliche Flachbandpotentialverschiebung zu positiven Potentialen zu beobachten. Das  $U_{fb}$  der CdSe-Elektrode ändert sich dagegen nicht.



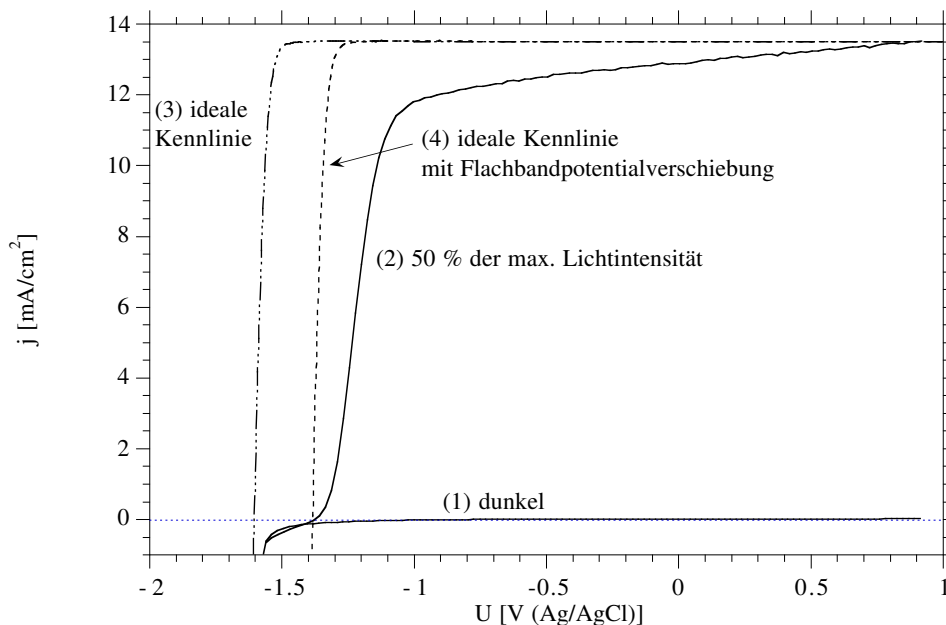
Oberfläche ( $E_c^s/e$ ) erwartet wird. Nach dieser Regel geht man davon aus, daß sich die energetische Lage des Leitungsbandes verstärkt am Kation, die des Valenzbandes an der anionischen Komponente des Verbindungshalbleiters orientiert [82]. Entsprechend der Bandlückenenergie wird innerhalb der Reihe CdS, CdSe, CdTe also nur eine Variation der energetischen Lage des Valenzbandes erwartet, während die Lage des Leitungsbandes konstant bleibt. Allerdings ist dieses Modell nur als grobe Näherung zu sehen, denn spätestens wenn sich die Kristallstruktur ändert, ist die Gültigkeit dieser einfachen Regel begrenzt [83].

Beim Übergang vom CdSe zum CdTe-Halbleiter ist letzteres der Fall, denn während CdS und CdSe nur in der hexagonalen Wurtzit-Konfiguration vorkommen, kristallisiert CdTe in einem kubischen Gitter (Zinkblende). Ähnlich den CdSe-Elektroden ist auch hier davon auszugehen, daß sich eine CdS-Schicht ausbildet, denn die Flachbandpotentiale in Anwesenheit von Sulfid sind gegenüber dem Wert in alkalischer Lösung deutlich verschoben [22]. Da im Falle des CdTe das Wachstum des hexagonal kristallisierenden CdS aber auf einem kubischen Gitter erfolgt, ist nur eine schlechte Kristallisation möglich. Aus diesem Grunde ist mit deutlich anderen Flachbandpotentialen zu rechnen.

Unter Belichtung erhält man dagegen deutlich zu positiven Potentialen verschobene Flachbandpotentiale (Abb. 4.7.3). Mit steigender Lichtintensität verschiebt sich  $E_c^s/e$  zu positiveren Potentialen, wobei die maximale Verschiebung (Od 0.3) ca. 220 mV beträgt. Zwischen der Bandverschiebung und dem Photostrom ( $J_{ph} \propto \text{Lichtint.}$ ) ist kein einfacher Zusammenhang zu bestimmen. Er zeigt bei niedrigen Intensitäten einen logarithmischen bei höheren Photoströmen einen eher linearen Verlauf (Abb. 4.7.3).

Die starken Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung deuten auf einen gehemmten Ladungstransfer der Minoritäten. Da die generierten Löcher nicht schnell genug mit dem Redoxsystem reagieren können, kommt es zur Akkumulation von Ladungen und einer Verschiebung der Bandkanten. Die Strom/Spannungskurven unter Belichtung aus Abb. 4.7.2 zeigen deswegen alle eine Stufe im Anstiegsbereich (Abb. 5.5.2). Es liegt also kein ideales additives Verhalten von Dunkel- und Hellkennlinie vor ( $j_{ill} = j_d + j_{ph}$ ), wie die Abbildung 5.5.2 zeigt. Gegenüber der idealen Kennlinie (3) ist die Flanke des Anstiegsbereiches der CdTe-Kennlinie unter Belichtung (2) um ca. 300 mV reduziert. Im Bereich der Sättigung wird dagegen eine Differenz zwischen den Kennlinien (2 & 3) von über 400 mV erhalten. Selbst unter Berücksichtigung der Flachbandpotentialverschiebung (4) liegt die Photostromkennlinie noch mehrere 100 mV positiver. Offensichtlich sind die verschobenen Kennlinien nicht allein durch eine Flachbandpotentialverschiebung zu erklären, die eine maximale Differenz von 220 mV aufweist. Der Photostromanstiegsbereich läßt sich also nicht allein durch den Majoritätsladungsträgerstrom beschreiben, der dann die gleiche Form wie die Dunkelkennlinie haben sollte, sondern es sind noch zusätzliche Rekombinationsprozesse beteiligt.

Aufgrund der oben beschriebenen Ausbildung einer CdS-Schicht ist die Rekombination über eine Oberflächenschicht bzw. Oberflächenzustände wahrscheinlich. Die dynamischen Impedanzmessungen stützen diese Vermutung. So ist in *Abbildung 4.7.2.B* bei höheren Lichtintensitäten (>5% der max Lichtintensität) und Potentialen negativ von  $-1.3 V_{\text{Ag/AgCl}}$  eine Mulde zu beobachten, die durch die kapazitive Umladungen von Oberflächenzuständen (*/-schichten*) verursacht wird. Die Tiefe und Breite der Mulde nimmt mit ansteigender Lichtintensität zu. Die Konzentration der Zustände ist also an die Löcherkonzentration  $p_s$  an der Oberfläche des Halbleiters gekoppelt [21, 96, 94, 97]. Die Zustände werden durch die im Valenzband generierten Löcher aufgeladen und durch Elektronen aus dem Leitungsband wieder entladen, wie es im Modell für die Oberflächenrekombination in *Abbildung 5.3.4* gezeigt ist. Dieser effiziente Rekombinationsprozeß beeinflusst die Form der Strom/Spannungskennlinien der CdTe-Halbleiter nachhaltig und reduziert die maximale Ausgangsleistung beträchtlich. Für den Ladungstransfer der CdTe-Elektrode in Polysulfid ergibt sich also ein ähnliches Modell wie für die CdSe-Elektrode in cyanidhaltiger Hexacyanoferrat-Lösung (*Kap. 5.3.2*). Lichtintensitätsabhängige Flachbandpotentialverschiebungen durch Oberflächenzustände werden häufig an Halbleiter/Elektrolyt-Kontakten beobachtet und können als Anhaltspunkt für die Photokorrosion gesehen werden [68, 119]. Eine energetische Bestimmung von Oberflächenzuständen sowie die Erklärung durch Korrosionsprodukte gestaltet sich jedoch als schwierig [76, 81, 80, 94].

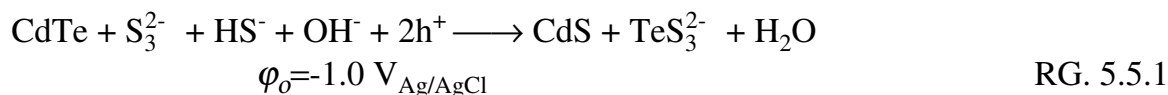


*Abb. 5.5.2: CdTe-Elektrode in Polysulfid-Elektrolyt im Dunkeln (1) und unter Belichtung (2) (siehe auch Abb. 4.7.1). Die Kurve (3) stellt die ideale Strom/Spannungskennlinie unter Belichtung dar, die sich aus der Dunkelkennlinie durch Addition des konstanten Photostroms ergibt. Die Kurve (4) berücksichtigt noch eine Flachbandpotentialverschiebung von 220 mV. (400 U/min, 50 mV/s).*

Die Potentialabhängigkeiten des Photostromes im Sättigungsbereich (*Abb. 5.5.2*,  $> -1.0 V_{\text{Ag/AgCl}}$ ) sind durch die Gärtner-Gleichung beschrieben [113]. Dabei tragen in 1. Näherung nur die Photonen zum Photostrom bei, die innerhalb der Raumladungszone (bzw. Raumladungszonendicke + Diffusionslänge) absorbiert werden. Ist die Eindringtiefe des Lichtes größer als die Raumladungszonendicke, so erhält man eine Variation des Photostromes mit dem Potential, wobei die Abnahme des Photostroms bezogen auf den Sättigungswert näherungsweise proportional  $\exp(-\sqrt{U_{sc}})$  ist (Diffusion vernachlässigt). Dieser Fall tritt bei kleinen Absorptionskoeffizienten, bzw. kleiner Raumladungszonendicke auf, wie sie sich für hohe Dotierungskonzentrationen ergibt. Strenggenommen ist die Gültigkeit obiger Abhängigkeit aber nur unter monochromatischer Belichtung erfüllt. Von einer quantitativen Auswertung der Kennlinien unter Belichtung ist deswegen abgesehen worden.

Erhöht man den Photostrom über  $14 \text{ mA/cm}^2$ , so sind keine stabilen Photostromkurven mehr zu erhalten (*Abb. 4.7.2*). Die Photoströme sinken innerhalb weniger Sekunden ab, und steigen erst nach kathodischer Belastung der Elektrode wieder an. Die hohen Photoströme führen also zu einer Blockierung des Ladungstransfers durch die Ausbildung von Deckschichten. Wie oben schon erwähnt bilden sich in Polysulfid CdS-Schichten aus [65, 22], die im Unterschied zu CdSe aber nicht in der Lage sind, den Halbleiter dauerhaft zu stabilisieren [64]. Hierbei spielen die unterschiedlichen Kristallgitter von CdTe und CdS eine entscheidende Rolle, die zu keiner dichten CdS-Schicht führen. Die anodische Korrosion des CdTe läßt sich deswegen nicht dauerhaft verhindern und führt speziell bei hohen Lichtintensitäten zu dicken Schichten aus Korrosionsprodukten, die schließlich den Ladungstransfer blockieren [22, 64].

Die anodische Korrosion von CdTe in Polysulfid ist ähnlich der Oxidation von CdSe zu formulieren. Auch wenn die Bildung der Oxide des Tellurs im Vergleich zu denen des Selens deutlich weniger gehemmt ist, wird daneben immer noch elementares Tellur gebildet. Die thermodynamisch bevorzugte Korrosionsreaktion in Polysulfid-Elektrolyt wird von Hodes und Miller [66] wie folgt formuliert:



Da die Blockierung der Elektrode – zumindest im Rahmen der hier durchgeführten Meßzeiten – reversibel ist, begrenzt vermutlich der Abtransport von elementarem Tellur die *Reaktion 5.5.1*. Bei hohen Lichtintensitäten führt die Korrosion dann zu elementarem Tellur und Cd(II).

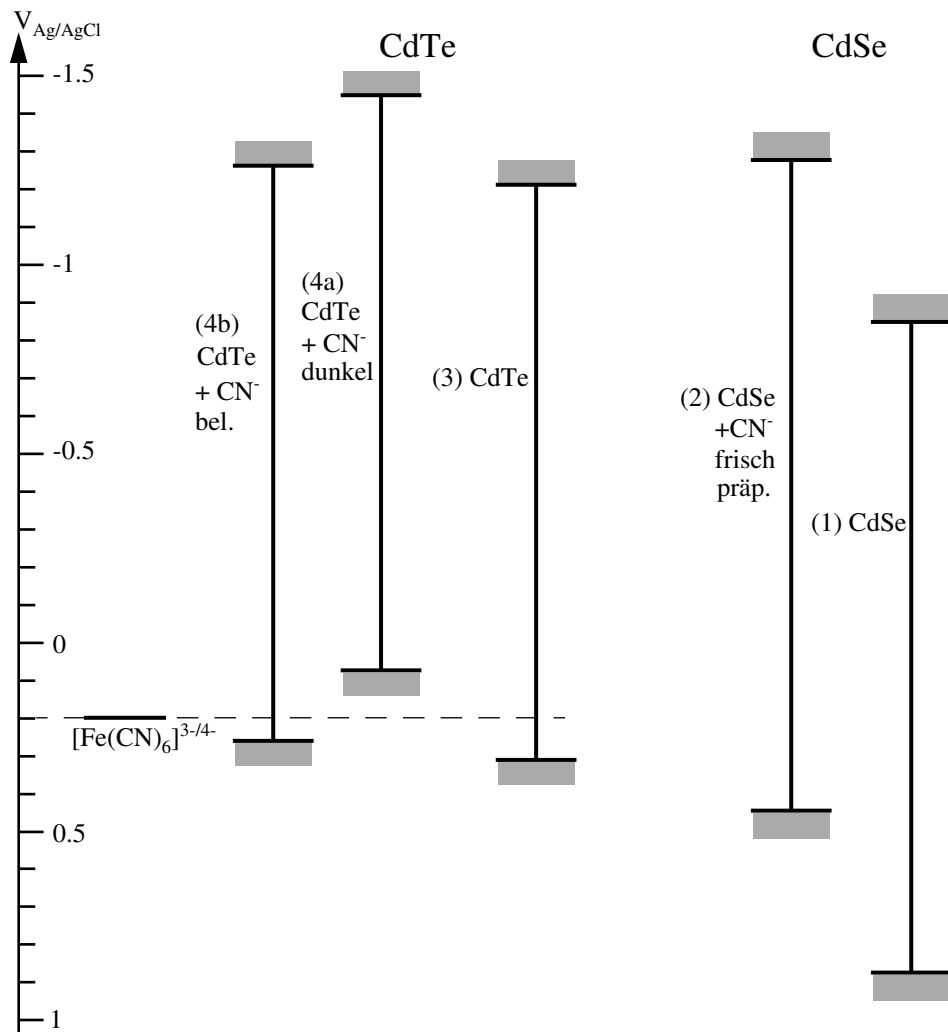
Die Entfernung von Cadmium ist in Polysulfidlösung nur schwer möglich, da sowohl die Löslichkeit von CdS als auch der Cadmiumhydroxid-Spezies  $[\text{Cd}(\text{OH})_3]^-$  und  $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$  äußerst gering sind. Die Polarisation der Elektrode zu Potentialen negativ von  $-1.5 \text{ V}$  führt zu reduktiver Korrosion des Halbleiters. Neben der reduktiven Entfer-



nung der Chalkogenide als  $\text{Te}^{2-}$  bzw.  $\text{S}^{2-}$  wird dabei elementares Cadmium gebildet, wie die induktive Hysterese aus *Abbildung 4.7.4* zeigt (vgl *Kap. 5.3*).

### 5.6 CdTe in Hexacyanoferrat-Elektrolyt

Die Flachbandpotentiale der CdTe-Elektroden in Hexacyanoferratelektrolyt liegen ebenfalls negativ von den Werten für die CdSe-Elektroden (*Abb. 5.6.1*), wie es analog auch in Polysulfid gefunden wird. So erhält man für  $E_c^s/e$  in der cyanidfreien Lösung



*Abb. 5.6.1: Banddiagramme für CdSe (1&2) und CdTe-Elektroden (3&4) in Hexacyanoferrat-Elektrolyt. Die Leitungsbandkante der CdTe-Elektrode im Dunkeln (2) ist gegenüber der CdSe-Elektrode (1) um ca. 400 mV zu negativeren Potentialen verschoben. In Anwesenheit von Cyanid verschiebt sich das Flachbandpotential der CdTe-Elektrode um ca. 200 mV zu negativeren Potentialen (4a). Unter Belichtung ist im Fall der CdTe-Elektrode (4b) eine erhebliche Flachbandpotentialverschiebung zu positiveren Potentialen zu beobachten, der Wert des cyanidfreien Elektrolyten wird jedoch nicht erreicht.*

einen Wert von  $-1.2 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  (3) während sich bei Anwesenheit von Cyanid die Bänder zu negativen Potentialen verschieben und ein Wert von  $-1.42 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  (4a) erhalten wird. Zum Vergleich sind in *Abbildung 5.6.1* die Bandlagen der CdSe-Elektrode mit dem positivsten (1) und dem negativsten Flachbandpotential (2) eingezeichnet, also für den Fall in cyanidfreiem Elektrolyt nach Belichtung und den einer frisch präparierten Elektrode in Cyanid-Lösung. Die CdTe-Elektroden (3) und (4a) zeigen dagegen keinen solchen "Alterungseffekt", wie er bei den CdSe-Elektroden beobachtet wird. Ergeben die Differenzen der Leitungsbandkante an der Oberfläche zwischen CdSe und CdTe ca. 200-400 mV, so sind die Unterschiede der Valenzbandkanten deutlich größer und betragen ca. 400-600 mV. Hierfür ist vor allen Dingen die deutlich kleinere Bandlücke des CdTe-Halbleiters verantwortlich. Das Redoxpotential liegt im Falle der CdTe-Elektroden deswegen auch deutlich näher an der Valenzbandkante als bei CdSe. So beträgt der Abstand für den cyanidfreien Elektrolyten nur ca. 100 mV, bei Anwesenheit von Cyanid liegt das Redoxpotential sogar über 100 mV oberhalb der Valenzbandkante des CdTe.

Im Sinne des Ladungstransfer-Modells von Gerischer [111] wird der Ladungstransfer auf der Elektrolytseite durch die Markustheorie [110, 117] erfaßt, während die Halbleiterseite in Anlehnung an das thermionische Modell [112] beschrieben wird. Die Lage des Redoxpotentials relativ zu den Bandkanten gibt dann Auskunft über die Wechselwirkung des Leitungs- bzw. Valenzbandes mit dem Elektrolyten. So steigt die Überlappung der effektiven Zustandsdichte des Valenzbandes mit der Zustandsdichte der oxidierten Spezies des Elektrolyten, wenn das Redoxpotential näher zur Valenzbandkante wandert. Entsprechend obigen Ladungstransfermodells steigt der Injektionsstrom von Löchern aus dem Elektrolyten zum Halbleiter an ( $j_v^- \propto c_{ox} \cdot D_{ox} \cdot N_v$ ). Auf der anderen Seite wird die Überlappung zwischen der Zustandsdichte des Leitungsbandes und der der oxidierten Form schlechter, so daß der Majoritätsstrom zur oxidierten Form des Elektrolyten stärker gehemmt wird.

Die mit letzterem Effekt zu erwartenden hohen Überspannungen werden an den CdTe-Elektroden nicht beobachtet. Stattdessen erhält man eine recht gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Vorwärtströmen und denen für den Grenzfall des thermionischen Modells (siehe *Abb. 4.8.2*). Die niedrige Überspannung und das sehr nahe am Valenzband liegende Redoxpotential macht einen Valenzbandprozeß wahrscheinlich. Dabei werden vom Elektrolyten Löcher in den Halbleiter injiziert, die im Innern mit den Elektronen aus dem Leitungsband rekombinieren. Ein entsprechendes Modell ist dabei in *Abbildung 5.3.12* dargestellt. Die erwarteten Steigungen der halblogarithmisch aufgetragenen Vorwärtströme sollten bei einer Rekombination über Störstellen ca. 120 mV/Dek betragen (Schottky-Rekombination). Die im Falle des CdTe erhaltenen Steigungen von mehr als 120 mV/Dek können diese Vermutung nicht stützen.

Zweifelsfrei wird die Injektion von Löchern in das Valenzband durch die Elektrolumineszenzuntersuchungen bewiesen (*Abb. 5.6.2*, bzw. *Abb. 4.8.4*). Da die direkte strah-

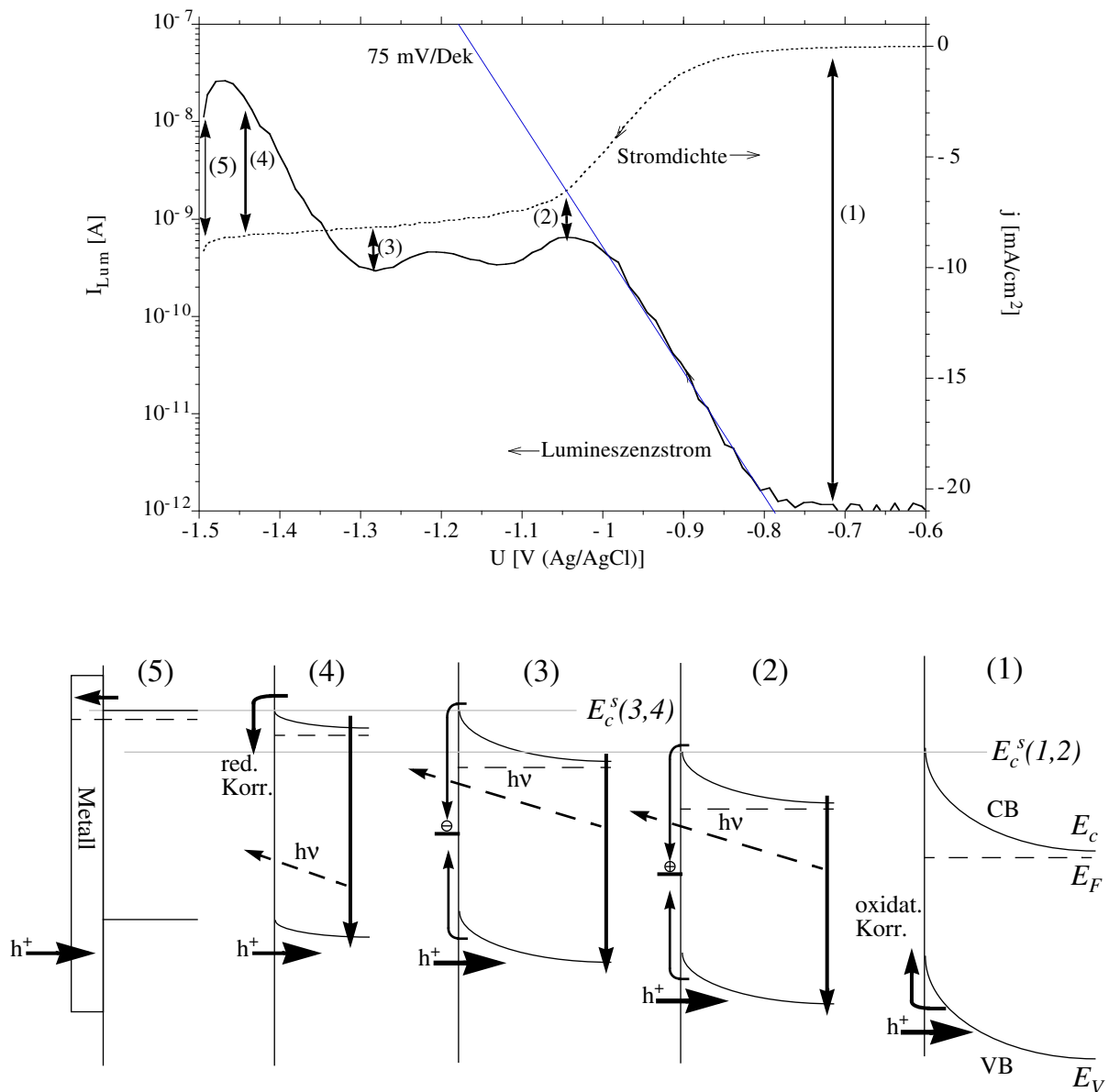


Abb. 5.6.2: Modell für den Ladungstransfer und die Elektrolumineszenz der CdTe-Elektroden in cyanidhaltiger Hexacyanoferrat-Lösung. Eingezeichnet sind nur die dominanten Prozesse. Zusätzlich ist noch der negative Durchlauf der Messung aus Abb. 4.8.4 abgebildet. Im Fall (1) ist kein Elektrodenstrom beobachtbar. Alle injizierte Löcher führen also zur oxidativen Korrosion des Halbleiters. Im Fall (2) ist die Bandverbiegung deutlich kleiner und die injizierte Löcher rekombinieren mit den Leitungsbandelektronen. Eine mögliche Rekombination über Störstellen ist nicht eingezeichnet. Die weitere Polarisierung des Halbleiters bis zum Punkt (3) führt nur zu einer Verschiebung der Bandposition, während im Fall (4)  $U_{sc}$  wieder verringert wird. Die deutlich erniedrigte Bandverbiegung führt zur Erhöhung der Vorwärtsströme, so daß der Halbleiter reduktiv korrodiert. Das dabei entstehende Cd (ohmscher Kontakt) wirkt als Rekombinationszentrum und verringert die Lumineszenzströme, da die injizierte Löcher nicht mehr bis in den Halbleiter gelangen.

lende Rekombination eines Loches im Valenzband mit einem Elektron aus dem Leitungsband in Konkurrenz mit der Rekombination über Störstellen steht, sind deutliche Lumineszenzintensitäten erst bei kleinen Bandverbiegungen zu beobachten; also dann, wenn schon merkliche Vorwärtsströme fließen. Mit dem Einsatz der Vorwärtsströme steigen die Lumineszenzströme an, wobei sich ähnlich den CdSe-Elektroden in der halblogarithmischen Auftragung Steigungen von 75 mV/Dek ergeben (Abb. 5.6.2). Die Lumineszenzintensität folgt damit annähernd dem thermionischen Modell (60 mV/Dek), während nur eine schlechte Korrelation mit den Elektrodenströmen erhalten wird (>120 mV/Dek).

Im unteren Teil der *Abbildung 5.6.2* ist ein Modell für den Ladungstransfer der CdTe-Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt abgebildet. Neben der energetischen Darstellung der Bänder des Halbleiters für die verschiedenen Potentiale sind auch die dominanten Ladungstransferprozesse skizziert.

Im Sperrbereich des Halbleiters ist keine Lumineszenzerscheinung zu beobachten. Alle injizierten Löcher führen zur Auflösung des Halbleiters (1). Polarisiert man den Halbleiter weiter negativ, so sinkt die Bandverbiegung  $U_{sc}$ , die Löcherkonzentration im Innern des Halbleiters steigt an, und die direkte Rekombination wird signifikant. Nach dem "Dead-layer-Modell" (vgl. Kap. 2.6) ist die Rekombination alleine von der Konzentration  $p_x$  abhängig, die mit  $U_{sc}$  variiert (Gl. 2.6.1). Im Grenzstrombereich der Reduktion ( $-1.0 V_{Ag/AgCl}$ ) sättigt der Lumineszenzstrom ebenfalls (2) und steigt erst ab einem Potential von  $-1.3 V_{Ag/AgCl}$  wieder an (Abb. 5.6.1-3). Geht man davon aus, daß sich bis zu einem Potential von ( $-1.0 V_{Ag/AgCl}$ ) noch keine Flachbandpotentialverschiebung bemerkbar macht, so erhält man mit  $U_{fb} = -1.36 V_{Ag/AgCl}$  eine Bandverbiegung  $U_{sc}$  von 360 mV. Im Potentialbereich zwischen  $-1.0$  und  $-1.3 V_{Ag/AgCl}$  verschieben sich allein die Bandkanten zu negativeren Potentialen, während  $U_{sc}$  konstant bleibt. Diese Situation ist in den Bänderschemata (2) und (3) skizziert. Entsprechend der konstanten Bandverbiegung ist keine Änderung der Lumineszenzintensität zu beobachten. Die anodische Korrosion wird verhindert, weil alle injizierten Löcher durch Leitungsbandelektronen abgefangen werden. Dabei spielen sowohl Rekombinationsprozesse im Innern als auch an der Oberfläche eine Rolle. So ist die Flachbandpotentialverschiebung durch die Auf/Umladung von Oberflächenzuständen verursacht. Dies ist in (2) bzw. (3) durch das unterschiedliche Ladungsvorzeichen der Oberflächenzustände gekennzeichnet. Die Rekombination über die Oberflächenzustände steht in Konkurrenz zu den Prozessen im Innern des Halbleiters.

Bei negativeren Potentialen von (3) ist wieder ein Anstieg der Lumineszenz zu beobachten, und entsprechend verringert sich die Bandverbiegung. Da sowohl bei (2) als auch bei (3) bzw. (4) sämtliche injizierten Ladungsträger rekombinieren (diffusionskontrollierter Elektrodenstrom), wird der Anstieg der Lumineszenzintensität durch eine Verlagerung der Rekombination von der Oberfläche ins Innere des Halbleiters verursacht. Dabei ist sowohl die direkte Rekombination als auch die Rekombination über Störstellen (nicht eingezeichnet) beteiligt, die beide proportional von der Konzentration

der Löcher im Innern des Halbleiters und damit von  $U_{sc}$  abhängen (dead-layer-Modell, vgl. Kap. 2.6).

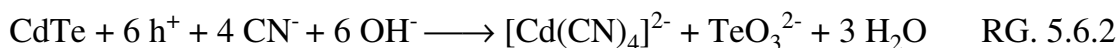
Ab dem Punkt (4) rekombinieren die Majoritätsladungsträger nicht mehr mit den injizierten Löchern, sondern führen zur reduktiven Korrosion des CdTe nach:



Die reduktive Korrosion führt wie auch im Fall der CdSe-Elektrode zur Ausbildung von Metalloberflächenzuständen, die wie bei einem Schottky-Kontakt als effektive Rekombinationszentren wirken (5). Dabei reicht schon eine Sub-Monolagen-Bedeckung aus, um das elektrochemische Verhalten eines Halbleiter/Metall/Elektrolyt-Kontaktes zu erzeugen [58]. Die Bandposition wird dann durch den Halbleiter/Metall-Kontakt bestimmt (Fermi-Level-Pinning). Die injizierten Ladungen werden schon in den Metalloberflächenzuständen abgefangen, ohne daß sie in das Halbleiterinnere gelangen können (5). Entsprechend führt die Metallbelegung zu einer Löschung der Lumineszenz. Erst die Reoxidation des Cadmiummetalls im positiven Durchlauf ab einem Potential positiv von  $-1.1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  läßt die Lumineszenzintensität wieder ansteigen (Abb. 4.8.4).

Die Injektionsrate der Löcher kann in allen Fällen als konstant angenommen werden, da das Redoxpotential bei Anwesenheit von Cyanid unterhalb der Valenzbandkante liegt. Die Überlappung des Valenzbandes mit der Zustandsdichte der oxidierten Komponente ist groß, so daß eine Flachbandpotentialverschiebung die Injektionsrate nicht beeinflußt. Alle die Halbleiteroberfläche erreichenden  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Spezies werden also diffusionskontrolliert reduziert.

Diese These wird auch durch die schnelle Korrosionsreaktion in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt bestätigt, die bei den gewählten Konzentrationen praktisch diffusionskontrolliert abläuft (siehe Kap. 4.8.2). Anhand des Verbrauchs von 6 Molekülen Hexacyanoferrat(III) pro Formeleinheit CdTe läßt sich die Reaktionsgleichung für die Korrosion des CdTe wie folgt formulieren:



Daraus lassen sich folgende Schlüsse für die Situation in dem cyanidhaltigen Elektrolyten ziehen:

- (1) Weder die Injektion von Löchern noch die Auflösung der Korrosionsprodukte ist geschwindigkeitsbestimmend.
- (2) Die Injektion von Löchern ist unabhängig von der Polarisation, wie es theoretisch zu erwarten ist. Im Sperrbereich führt die Injektion von Löchern zur Korrosion, während die Löcher im Vorwärtsstrombereich mit Elektronen aus dem Leitungsband rekombinieren.

Deswegen ist das Hexacyanoferrat-Redoxsystem in Anwesenheit von Cyanid ein geeignetes Reagenz für das Ätzen von CdTe. Die unterschiedlichen Ätzmuster an den Zwillingsversetzungen in *Abbildung 4.8.6* bestätigen geringfügig verschiedene Ätzgeschwindigkeiten der Kristallrichtungen.

Entsprechend dieser Ergebnisse führt der Photostrom an CdTe-Elektroden unter Belichtung nicht zur Oxidation des Redoxsystems sondern zur Korrosion des Halbleiters (*Abb. 4.8.3*). Die Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung haben dabei nur einen geringen Einfluß auf die Korrosion, denn sie liegen immer noch negativ von dem Flachbandpotential der cyanidfreien Elektrode, wie aus *Abbildung 5.6.1-4b* ersichtlich ist (vgl. *Tab. 4.8.1*). Die Kennlinien unter Belichtung sind in 0.01 M Cyanid-Lösung bis zu einer Stromdichte von  $4 \text{ mA/cm}^2$  stabil und zeigen erst bei höheren Lichtintensitäten eine Blockierung des Ladungstransfers. Die maximalen Stromdichten der Photooxidation sind dabei aber vor allen Dingen von der Konzentration des Cyanids bestimmt, das für die Entfernung des Cd(II) verantwortlich ist (*RG. 5.6.2*). Es ist also ein Anstieg der maximalen Stromdichten bei Erhöhung der Cyanid-Konzentration zu erwarten.

Die Messungen der CdTe-Elektroden in cyanidfreiem Hexacyanoferrat-Elektrolyt unter Belichtung zeigen dagegen keine stabilen Kennlinien. Selbst bei einem Photostrom von  $2 \text{ mA/cm}^2$  treten erhebliche Hysteresen im Photostromanstiegsbereich auf (siehe *Abb. 4.8.1*), die auf die Passivierung durch Korrosionsprodukte zurückzuführen sind. Im Gegensatz zu der Korrosionsreaktion an CdSe ist die Reaktion des Tellurs im CdTe zu den Oxiden deutlich weniger gehemmt, so daß die Korrosion nicht zum elementaren Tellur ( $\varphi_o = -0.55 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ), sondern verstärkt zum thermodynamisch favorisierten Tellurit führt ( $\varphi_o = -0.59 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ). Aus diesem Grund ist die Blockierung der Oberfläche vermutlich durch Cd-haltige Korrosionsprodukte verursacht. Neben der Bildung eines Cadmiumhexacyanoferrat-Komplexes wird vor allen Dingen die Bildung dickerer Cadmiumhydroxid-Schichten als Ursache für die Blockierung des Ladungstransfers angesehen. Bestätigung erhält diese These auch durch die hohen Flachbandpotentialverschiebungen ( $>500 \text{ mV}$ ) unter Belichtung (*Abb. 4.8.1*). Die Anwesenheit von Cyanid verhindert die Bildung derartiger Schichten, denn die hohe Affinität des Cyanids zum Cadmium ist sogar in der Lage, ausgefalltes Cadmiumhydroxid zu lösen.

Grundsätzlich ist auch im Dunkeln die Injektion von Löchern möglich, so daß der Halbleiter entsprechend korrodieren sollte. Denn der Abstand des Valenzbandes zum Redoxsystem beträgt nur ca.  $100 \text{ mV}$ . Die schlechte Löslichkeit der Cadmiumhydroxid-Produkte passiviert jedoch die Elektrode, so daß der Halbleiter nur anfänglich korrodiert.

## 6 Untersuchungen an polykristallinen $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden

Weitere Untersuchungen wurden an polykristallinen ternären Cd-Chalkogenid-Elektroden durchgeführt, da Einkristalle der verschiedenen Mischverbindung aus dem ternären System  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  nicht zur Verfügung standen. Während im *Kapitel 4* verstärkt auf die mechanistischen Eigenschaften des Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes eingegangen worden ist, sollen in diesem Kapitel die Eigenschaften der ternären Cd-Chalkogenid-Halbleitermaterialien an sich im Vordergrund stehen. Dabei wird bevorzugt das Polysulfidredoxsystem verwendet.

In *Kapitel 6.2* werden die verschiedenen Halbleitermaterialien in Polysulfidelektrolyt im Dunkeln und unter Belichtung untersucht. Um Aussagen über die Qualität des Halbleitermaterials zu machen, werden Quantenausbeutemessungen unter monochromatischer Bestrahlung durchgeführt. Speziell im Hinblick auf eine solare Nutzung des photoelektrochemischen Systems wird auf den Einfluß der Zusammensetzung Wert gelegt. Denn die freie Mischbarkeit der Komponenten Se und Te erlaubt die Einstellung der Bandlücke in einem begrenzten Bereich. Die Bandlückenenergie läßt sich aus Photostromspektren ermitteln (*Kap. 6.4*).

Der Einfluß der Dotierungskonzentration wird exemplarisch am Beispiel der CdSe- und  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Verbindungen demonstriert (*Kap. 6.5*).

Neben der Bandlückenenergie ist jedoch auch die Lage der Bandkanten in Bezug auf das Redoxsystem für einen hohen Wirkungsgrad wichtig. Da diese Werte nicht direkt aus den Strom/Spannungskennlinien ermittelt werden können, sind dynamische Impedanzmessungen zur Bestimmung des Flachbandpotentials durchgeführt worden (*Kap. 6.3*).

Weitere Untersuchungen in Hexacyanoferrat-Elektrolyt sind in *Kapitel 6.6* aufgeführt. Entsprechend den binären Materialien zeigen alle ternären Verbindungen deutliche Elektrolumineszenzerscheinungen, so daß bevorzugt auf die Lage des Flachbandpotentials eingegangen wird.

### **6.1 Herstellung der ternären Cd-Chalkogenid-Elektroden**

Die Elektroden sind in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis für Halbleitermaterialforschung der Universität Tallinn (Prof. E. Mellikov, M. Altosaar, T. Varemax) hergestellt worden und mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Bei allen polykristallinen Halbleitermaterialien handelt es sich um gesinterte Pellets, die wie folgt hergestellt wurden.

CdSe und CdTe Pulver der Reinheit pro analysii werden in Quarzampullen eingeschmolzen und zur Reinigung sublimiert. Diese Materialien werden fein gemahlen, in stöchiometrischer Menge gemischt und bei Drücken bis zu  $2 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$  verpreßt. Die so erhaltenen "Tabletten" werden anschließend je nach Verbindung bei Temperaturen

zwischen 550-700 °C ca. 48 h unter Vakuum getempert, um die Kristallinität der Elektrode zu verbessern. Die Mischbarkeit der Elemente im Cd(Se,Te)-System ist frei wählbar. Mischungslücken sind in diesem System nicht bekannt [34]. Wie aus *Tabelle 6.1.1* ersichtlich ist, sind  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Verbindungen mit  $x=1$  bis 0 hergestellt worden.

Die Dotierungskonzentrationen sind im Bereich zwischen  $10^{16}$  und  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  variiert worden. Dabei kamen zwei unterschiedliche Dotierungsmethoden zum Einsatz:

- (1) Die Dotierung mit Cadmium wird im 2-Zonen Ofen in evakuierten Quarzampullen durchgeführt. Während die gepreßten Pellets in der einen Zone getempert werden, wird der Cd-Partialdruck über die Temperatur der anderen Zone geregelt. Die Temperatur der 1. Zone ist so einzustellen, daß keine nennenswerte Sublimation der  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Verbindung eintritt.
- (2) Die Dotierung mit  $\text{CdCl}_2$  wird dagegen durch Aufschlännen der Halbleiterpulver mit einer  $\text{CdCl}_2$ -Lösung entsprechender Konzentration erzielt. Nach dem Eintrocknen der Schlämme werden die Pulver gesintert.

Die Kontaktierung erfolgt wie auch im Falle der einkristallinen Elektroden mit Indium, das aufgelötet wird. Zur Kontrolle des ohmschen Verhaltens der Kontakte und zur Bestimmung der Halbleiterwiderstände werden Strom/Spannungskennlinien an zwei Punkt-Kontakten durchgeführt. Kontaktwiderstände lassen sich dann durch Nicht-Linearitäten in der U/I-Kurve erkennen. Der Abstand der Kontakte beträgt ca. 1 mm; die Kontaktfläche ist ca.  $0.04 \text{ cm}^2$  groß. Aufgrund der Unsicherheit hinsichtlich letzterer Parameter sind die Werte nur als Anhaltspunkt für die Leitfähigkeit des Materials zu sehen, weshalb in *Tab. 6.1.1* keine spezifischen Widerstände angegeben werden. Eine nennenswerte Beeinflussung durch Kontaktwiderstände (s.o.) ist auszuschließen.

	CdSe	$\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$	$\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$	$\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	$\text{CdSe}_{0.2}\text{Te}_{0.6}$
undot.	—	0.6 $\Omega$	5.5 k $\Omega$	1.5 M $\Omega$	> 80 k $\Omega$
Cd-dot.	0.8 $\Omega$	1.1 $\Omega$	2.8 $\Omega$	25 $\Omega$	140 $\Omega$
Cl-dot. $10^{17}$	5 $\Omega$	—	1.2 $\Omega$	360 $\Omega$	—
Cl-dot. $10^{18}$	1 $\Omega$	—	0.7 $\Omega$	0.5 $\Omega$	—
Cl-dot. $10^{19}$	<0.2 $\Omega$	—	0.3 $\Omega$	—	—

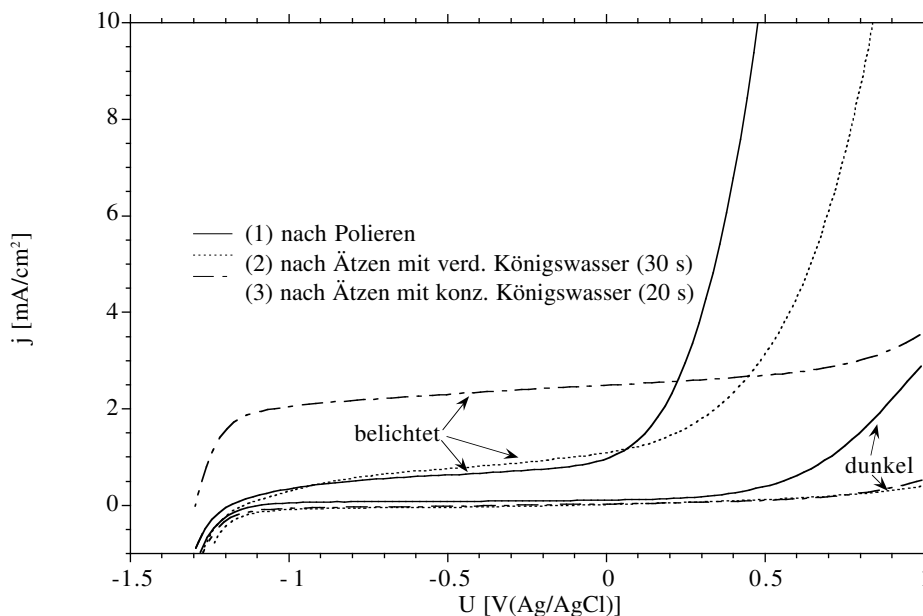
*Tabelle 6.1.1: Widerstände der polykristallinen  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiterelektroden. Elektroden mit Widerständen größer als 100  $\Omega$  wurden nicht untersucht, Materialien ohne Widerstandswert nicht hergestellt.*



Mit zunehmendem Tellurgehalt nimmt der Widerstand der Materialien ab, wie anhand der undotierten und Cd-dotierten Materialien zu erkennen ist (*Tabelle 6.1.1: 1. & 2. Spalte*). Die Tendenz zu höheren Widerständen setzt sich auch bis zu den CdTe-Elektroden fort, weshalb sowohl an den undotierten als auch an den Cd-dotierten Materialien keine Strom/Spannungskennlinien mehr erhalten werden konnten. Auf die Präparation entsprechender Elektroden wurde deswegen verzichtet.

## 6.2 U/I-Kennlinien der polykristallinen Elektroden

Ähnlich den CdSe-Einkristallen reagieren die ternären  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter recht empfindlich auf die Vorbehandlung der Elektroden. So wird nach Polieren der polykristallinen Halbleiter ähnlich schlechtes Sperrverhalten wie an einkristallinen Elektroden beobachtet (vgl. *Kapitel 4.1*). Allerdings ist dieses Verhalten bei den polykristallinen Materialien deutlich stärker ausgeprägt. Aus diesem Grund müssen die Ätzprozeduren häufig intensiviert werden; d.h. die Ätzzeit und teilweise auch die Konzentration der Ätzlösungen werden erhöht. In *Abbildung 6.2.1* sind die Strom/Spannungskennlinien einer Cd-dotierten CdSe-Elektrode nach verschiedenen Präparationsschritten abgebildet. Die polierte Elektrode (1) zeigt im Bereich starker Bandverbiegung deutliche anodische Ströme. Die Kennlinien unter Belichtung zeigen keinen sättigenden Photostrom und nur niedrige Füllfaktoren. Ab einem Potential von  $0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  steigen die anodischen Ströme erheblich an und erreichen Werte bis über  $60 \text{ mA/cm}^2$  bei  $+1 \text{ V}$ . Die



*Abb. 6.2.1: Kennlinien einer polykristallinen Cd-dotierten CdSe-Elektrode nach verschiedenen Präparationsschritten. Nach dem Polieren sind erhebliche Potentialabhängigkeiten mit großen Durchbruchströmen zu erkennen. Unter Belichtung verstärken sich diese Effekte (400 U/min, 50 mV/s, 600 nm-Belichtung).*

Hell- und die Dunkelkennlinie verhalten sich nicht additiv zueinander, so daß die Erklärung allein durch einen primären Photostrom unwahrscheinlich ist (Abb. 6.2.2).

Nach dem Ätzen mit verdünntem Königswasser (1:10) sind die anodischen Durchbruchströme reduziert, die Charakteristik bleibt aber im Wesentlichen erhalten (2). Erst nach dem Ätzen mit konzentriertem Königswasser (20 s) erhält man Strom/Spannungskennlinien, die annähernd sättigendes Verhalten zeigen (3). Die Kurzschlußströme und der Füllfaktor sind gegenüber den Kurven (1) und (2) erhöht. Aber selbst die Kurve (3) zeigt ab 0.5 V noch einen merklichen Anstieg des Stromes unter Belichtung.

Zur genaueren Untersuchung der anodischen Ströme sind Photostromspektren bei verschiedener Polarisierung durchgeführt worden. Die Spektren einer polykristallinen CdSe-Elektrode nach dem Polieren (1) und nach Ätzen in konz. Königswasser (3) sind in Abbildung 6.2.2 dargestellt. Zeigen die Spektren der polierten Elektrode (1a) bei einem Potential von  $0 \text{ V}_{Ag/AgCl}$  nur geringe Quantenausbeuten bis zu 0.2, so werden bei einem Potential von  $+1 \text{ V}$  (1b) unverständlich hohe Quantenausbeuten bis zu  $\phi=5$  gemessen (rechte Skala). Derartig hohe Quantenausbeuten lassen sich nicht durch einen primären Photostrom erklären ( $\phi = j_{ph}/e \cdot F_{photon}$ ). Wie ein Vergleich mit den geätzten Elektroden (3a,b) zeigt, ist bei den polierten Elektroden keine steile Flanke im Photostromspektrum zu erkennen. Außerdem sind im "subbandgap"-Bereich Photoeffekte mit Quantenausbeuten über 1 zu beobachten. Sowohl die zu kürzeren Wellenlängen ansteigenden Quantenausbeuten als auch die hohen Werte im langwelligen Bereich

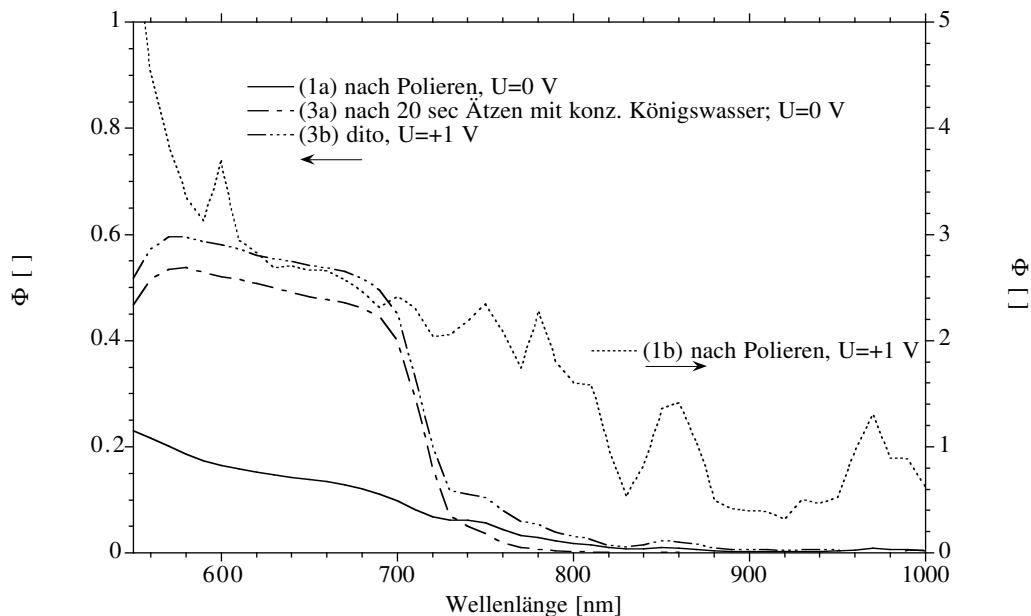


Abb. 6.2.2: Quantenausbeutespektren der Cd-dotierten CdSe-Elektrode (vgl. Abb. 6.2.1) nach Polieren (1) und Ätzen (3) und bei unterschiedlicher Polarisierung (a:  $0 \text{ V}$ ; b:  $+1 \text{ V}$ ). Für den Fall der polierten Elektrode bei  $+1 \text{ V}$  (rechte Skala) werden scheinbare Quantenausbeuten bis über 5 gemessen. ( $0 \text{ U/min}$ )

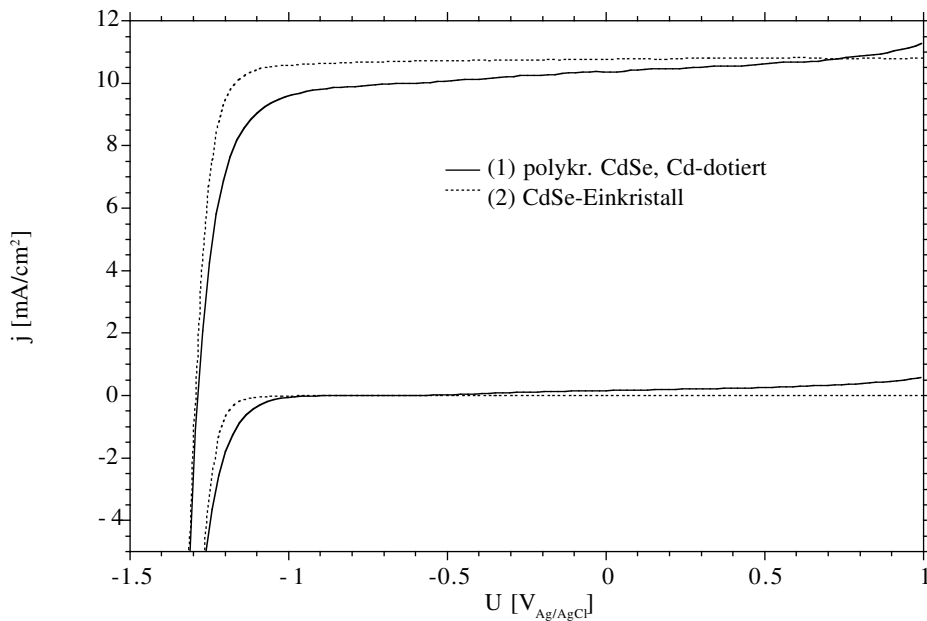


Abb. 6.2.3: Strom/Spannungskennlinie einer Cd-dotierten polykristallinen CdSe-Elektrode im Vergleich zu einem einkristallinen Material. Beide Elektroden sind photogeätzt worden (400 Monolagenäquivalente,  $+1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ,  $1 \text{ M HClO}_4$ ). Die Messungen unter Belichtung sind bei reduzierter Lichtintensität durchgeführt worden ( $50\% = \text{OD } 0.3$ ).

deuten auf einen Effekt, der durch eine mit hohen Störstellenkonzentrationen behafteten Oberflächenschicht hervorgerufen wird (vgl. Kap. 4.1).

Nach dem Ätzen mit konz. Königswasser (3) sind nur noch geringe Einflüsse der Polarisation auf die Quantenausbeute zu erkennen. Die leicht erhöhten Werte bei  $+1 \text{ V}$  signalisieren, daß selbst nach dieser Präparation noch Potentialeffekte eine Rolle spielen. Die erhöhten Quantenausbeuten bei  $+1 \text{ V}$  (3b) im Wellenlängenbereich größer als  $720 \text{ nm}$  bestätigen die Vermutung, daß die Oberflächenschicht offensichtlich nicht vollständig entfernt ist. Eine Erklärung durch den Gärtner-Effekt ist unwahrscheinlich, weil sich in diesem Fall erhebliche spektrale Einflüsse im Bereich der Absorptionskante bemerkbar machen müßten. Weiterhin sind "Subbandgap"-Photoströme durch letzteren Effekt nicht erklärbar.

Erst nach intensivem Photoätzen (bis zu 1000 Monolagenäquivalenten) werden gute Strom/Spannungskennlinien unter Belichtung erhalten. Die Kennlinie einer photogeätzten polykristallinen Elektrode ist in Abb. 6.2.3 im Vergleich zu der einer Einkristallelektrode dargestellt. Die polykristalline Elektrode zeigt nur geringfügig kleinere Photoströme. Der Füllfaktor ist allerdings deutlich niedriger. So erhält man für die polykristalline Elektrode einen Wert von  $\text{FF}=0.65$  während sich der Füllfaktor für die Einkristallelektrode zu  $0.74$  ergibt.

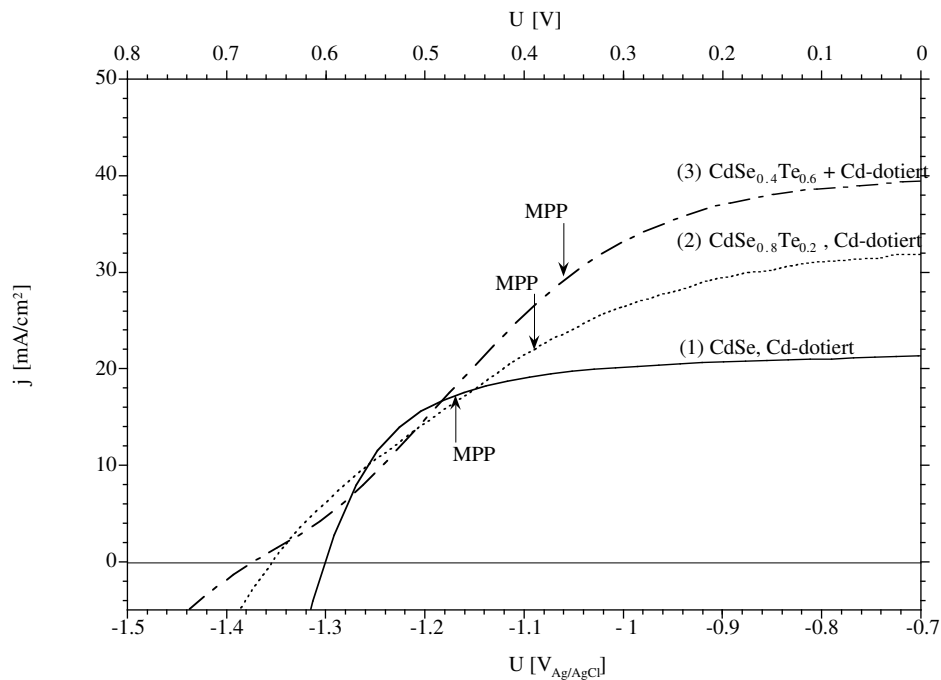


Abb. 6.2.4: Strom/Spannungskennlinien unter Belichtung für 3 polykristalline  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden. Alle Kennlinien sind mit der gleichen Lichtintensität aufgenommen worden. Eingezeichnet ist nur der negative Durchlauf. (50 mV/sec, 100 U/min).

Die Strom/Spannungskennlinien verschiedener mischkristalliner Elektroden sind in Abb. 6.2.4 zu sehen. Die Kennlinien sind im Potentialbereich zwischen -0.7 und -1.5  $\text{V}_{\text{Ag/AgCl}}$  aufgetragen (untere Achse). Auf der oberen Achse ist die Spannung gegen das Redoxpotential (für  $U_{\text{red}} = -0.7 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) dargestellt. Mit steigender Tellurkonzentration erhöht sich der maximale Photostrom bis zu einem Kurzschlußstrom von ca. 40

Elektrode	$j_{\text{sc}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{oc}}$ [V]	$j_{\text{MPP}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{MPP}}$ [V]	$P_{\text{MPP}}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	FF [%]
CdSe Cd-dotiert	21.3	0.60	23.3	0.47	8.1	63
$\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ Cd-dotiert	31.9	0.65	27.1	0.39	8.6	41
$\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ Cd-dotiert	39.4	0.67	34.2	0.36	10.5	39

Tabelle 6.2.1: Parameter der in Abb. 6.2.4 gezeigten Elektrodenkennlinien. Mit steigendem Tellurgehalt nimmt der Photostrom und die Leerlaufspannung  $U_{\text{oc}}$  zu.

$\text{mA/cm}^2$  im Falle der  $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ -Elektrode. Selbst bei einem Tellurgehalt von 0.2 ( $x=0.8$ ) ist schon eine deutliche Erhöhung des Photostroms zu beobachten (vgl. *Tabelle 6.2.1*). Gleichzeitig erhöht sich die Leerlaufspannung  $U_{oc}$  (obere Achse) mit ansteigendem Tellurgehalt. Die erhöhten Leerlaufspannungen werden aber durch einen deutlich flacheren Anstiegsbereich kompensiert, so daß die Spannungen am Punkt maximaler Leistung (MPP) gegenüber der CdSe-Elektrode reduziert sind (*Tabelle 6.2.1*). Entsprechend sinkt der Füllfaktor von  $\text{FF}=0.63$  (CdSe) auf einen Wert von 0.39 für die  $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ -Elektrode. In letzterem Fall ist ähnlich der Situation der CdTe-Halbleiter in Polysulfid (vgl. Kap. 4.7) eine S-Form im Anstiegsbereich zu erkennen.

### 6.3 Dynamische Impedanzmessungen

Zur Bestimmung der Bandlage und der Dotierungskonzentration sind dynamische Impedanzmessungen durchgeführt worden. Um die Einflüsse zusätzlicher kapazitiver Prozesse mit niedrigeren Zeitkonstanten auf die Bestimmung der Raumladungskapazität zu verringern, sind Meßfrequenzen im Bereich zwischen 100 und 200 MHz gewählt worden.

Wie schon bei den CdSe-Einkristallen in Polysulfid sind alle mischkristallinen  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden mit Königswasser geätzt worden. Ähnlich den Kennlinien unter Belichtung sind die  $(\omega Z'')^2$ -Spektren der polykristallinen Elektroden stark von der Präparation abhängig. Die Kennlinien einer  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Elektrode (Cl-dotiert,  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) sind in *Abbildung 6.3.1* dargestellt. Abgebildet sind die Strom-,  $(\omega Z'')$ - und  $Z'$ -Potential-Kurven (A,B,C). Die Imaginärteildarstellung (B) zeigt nach dem Ätzen eine konvexe Kurve (*Abb. 6.3.1.B-(1)*), nach dem 1. Photoätzen annähernd eine Gerade (2) und nach dem 2. Photoätzen (jeweils 100 Monolagenäquivalente) eine konkave Kurve (3). Sowohl im Falle (1) als auch (3) ist eine Auswertbarkeit der Mott-Schottky-Darstellung fraglich, weil die starken Krümmungen der  $(\omega Z'')$ -Auftragung je nach Potentialbereich aus dem extrapoliert wird, sehr unterschiedliche Flachbandpotentiale ergeben. Aus diesem Grunde wird nur die Kurve (2) ausgewertet, die in einem weiten Bereich annähernd gerade ist.

Für die Kurve (2) erhält man ein Flachbandpotential von  $-1.57 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ , wobei der Potentialbereich zwischen 0 und  $-1.2 \text{ V}$  ausgewertet wird. Eine Auswertung negativ von  $-1.2 \text{ V}$  ist nicht sinnvoll, weil das Realteilspektrum (C) dort ein lokales Maximum zeigt, wie es bei Beteiligung zusätzlicher kapazitiver Prozesse beobachtet wird (vgl. *Kap. .*).

Nach dem 2. Photoätzen (*Abb. 6.3.1-3*) erhält man dagegen einen konkaven Verlauf der Mott-Schottky-Darstellung, wie er auch bei hochdotierten Einkristallelektroden gefunden wird (vgl. *Kap. 4.1*). Auffällig ist, daß die Steigung der Kurve (3) bei starker Bandverbiegung annähernd identisch zu (2) ist, während sich bei negativeren Potentialen deutlich kleinere Werte für  $(\omega Z'')$  ergeben. Sowohl die Größe der Änderung von  $(\omega Z'')$  als auch die entgegengesetzte Krümmung der Kurve sprechen gegen tiefe Donatorentraps im gesamten Bereich der Raumladungszone (konvexes Profil, siehe *Kap. 2.4*). Weiterhin sind keine Änderungen der Impedanzspektren durch Licht festzustellen.

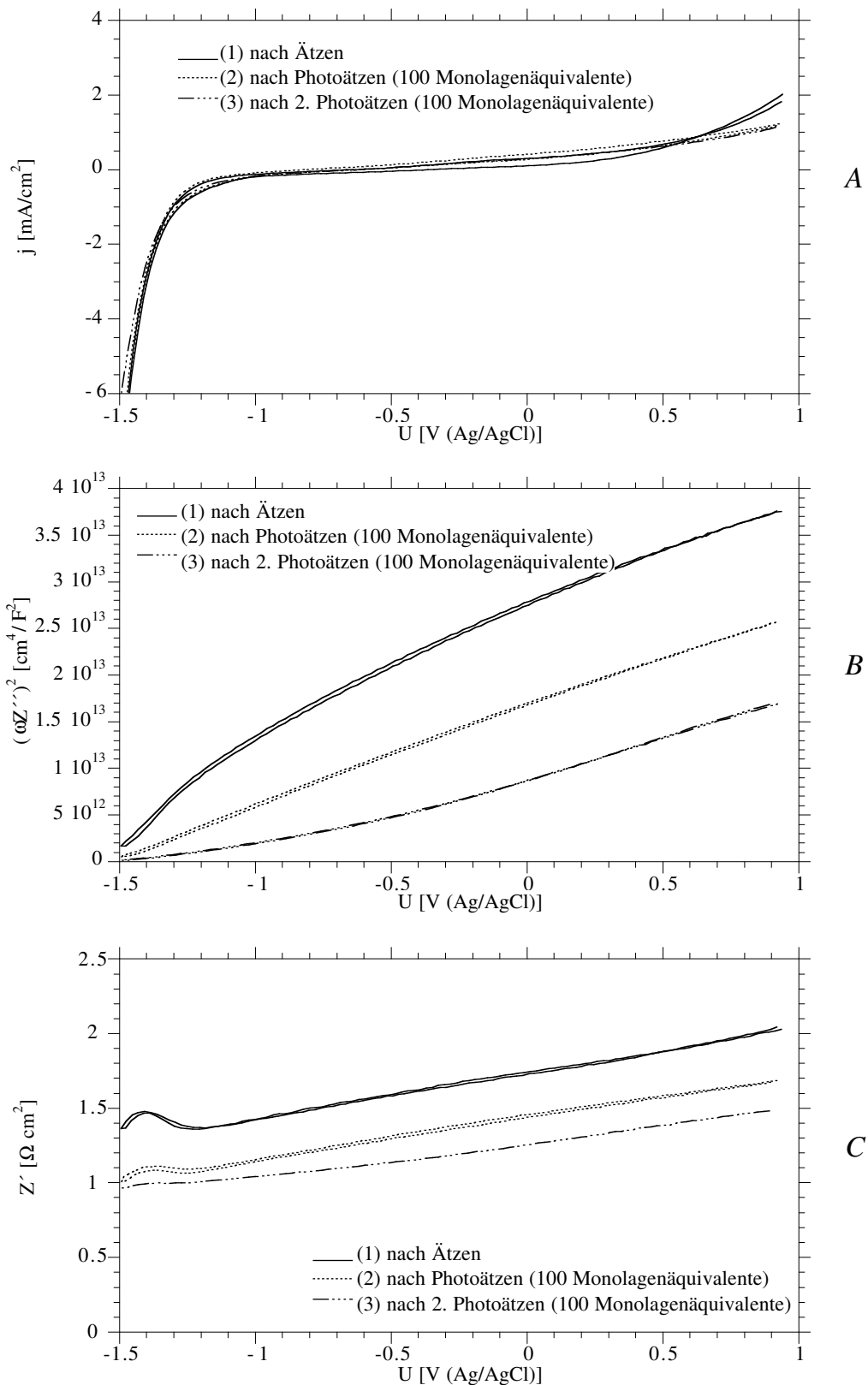


Abb. 6.3.1: Dynamische Impedanzmessung (B) einer  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Elektrode nach verschiedenen Präparationsschritten im Dunkeln. Zusätzlich sind noch der Strom (A) und der Realteil gegen das Potential aufgetragen (C). (50 mV/s, 400 U/min, 200 kHz).

Die Erhöhung der Kapazitätswerte bei kleiner Bandverbiegung sind also vermutlich auf oberflächennahe Dotierungsprofile zurückzuführen, wobei eine Zunahme der n-Dotierung an der Oberfläche festzustellen ist. Möglicherweise führt intensives Photoätzen zu einem inhomogenen Abtrag des Halbleiters unter Bildung zusätzlicher umladbarer Niveaus.

Aus den Steigungen der Mott-Schottky-Darstellung lassen sich die Dotierungskonzentrationen bestimmen. Für die hier vermessenen CdSe<sub>0,63</sub>Te<sub>0,37</sub>-Elektrode ergibt sich aus der Steigung des Verlaufes (2) eine Dotierungskonzentration von  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die gemessenen Kapazitäten auf die geometrische Fläche normiert sind, nicht aber die tatsächliche Oberfläche berücksichtigen. So führen Rauigkeiten, die im Verhältnis zur Raumladungszonendicke groß sind, zur Erhöhung der Kapazität und täuschen eine zu hohe Dotierungskonzentration vor. Da die Raumladungszonendicke eher niedrig ist, sind die bestimmten Dotierungskonzentrationen tendentiell zu hoch.

Die für sämtliche untersuchten Halbleitermaterialien bestimmten Flachbandpotentiale und Dotierungskonzentrationen sind in *Tabelle 6.3.1* abgebildet. Die Flachbandpotentiale der unterschiedlichen Elektroden variieren nur in einem Bereich von 200 mV.

Material	$m [\text{cm}^4/\text{F}^2\text{V}]$	$N_D [\text{cm}^{-3}]$	$U_{fb} [\text{V}]$	$E_c^s/e[\text{V}]$
CdSe + Cl $10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{13}$	$1.0 \cdot 10^{18}$	-1.51	-1.51
CdSe + Cl $10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{12}$	$7.3 \cdot 10^{18}$	-1.55	-1.53
CdSe + Cl $10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{11}$	$8.5 \cdot 10^{19}$	-1.52	-1.40
CdSe <sub>0,8</sub> Te <sub>0,2</sub> + Cd	$9.5 \cdot 10^{11}$	$1.6 \cdot 10^{19}$	-1.51	-1.46
CdSe <sub>0,63</sub> Te <sub>0,37</sub> + Cd	$2.3 \cdot 10^{13}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	-1.57	-1.59
CdSe <sub>0,63</sub> Te <sub>0,37</sub> + Cl $10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.3 \cdot 10^{18}$	-1.53	-1.52
CdSe <sub>0,63</sub> Te <sub>0,37</sub> + Cl $10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$3.5 \cdot 10^{12}$	$4.1 \cdot 10^{18}$	-1.56	-1.53
CdSe <sub>0,4</sub> Te <sub>0,6</sub> + Cd	$6.6 \cdot 10^{13}$	$2.1 \cdot 10^{17}$	-1.61	-1.66
CdSe <sub>0,4</sub> Te <sub>0,6</sub> + Cl $10^{18}$	$1.8 \cdot 10^{12}$	$7.7 \cdot 10^{16}$	-1.65	-1.72
CdSe <sub>0,2</sub> Te <sub>0,8</sub> + Cd	$4.5 \cdot 10^{14}$	$3.1 \cdot 10^{16}$	-1.59	-1.71

*Tabelle 6.3.1: Flachbandpotentiale und Dotierungskonzentrationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung verschiedener polykristalliner Elektroden im Dunkeln.*

Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit, die für die polykristallinen Elektroden bei ca.  $\pm 50$  mV anzusiedeln ist, sind nur noch geringe Unterschiede vorhanden. Allerdings berücksichtigen die Flachbandpotentiale nicht die Abhängigkeit der Abstände zwischen dem Fermi-niveau und der Leitungsbandkante  $\xi$  von der Dotierung (vgl. Kap. 2.3), so daß die Lage der Leitungsbandkante an der Oberfläche  $E_c^s$  noch variieren kann. Die Werte für  $\xi$  ( $=E_c^o - E_F$ ) errechnen sich aus der Zustandsdichte und der Dotierungskonzentration nach der Gl. 2.3.5, soweit sich das Fermi-niveau um mehr als  $kT$  unterhalb der Leitungsbandkante befindet [23, 24] (nichtentartete Halbleiter). Mit einer Zustandsdichte für CdSe-Halbleiter von  $N_c = 1.18 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ist das für Dotierungen bis ca.  $4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  der Fall. Die hier gemessenen Steigungen der Mott-Schottky-Geraden ergeben allerdings deutlich höhere Dotierungen bis  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Für derartig hohe Dotierungen gilt dann kein logarithmischer Zusammenhang zwischen  $\xi$  und  $N_D$  mehr, sondern es dominiert eine lineare Abhängigkeit [23, 24] (entartete Halbleiter). Das Fermi-niveau liegt für derartige n-Halbleiter oberhalb des Dotierungsniveaus oder sogar oberhalb der Leitungsbandkante.

Bei den durchgeführten Messungen ist die Bestimmung der Dotierungskonzentration mit einer großen Unsicherheit behaftet, weil die tatsächliche Oberfläche der Elektrode aufgrund ihrer Rauigkeit nicht bekannt ist. Die angenommene geometrische Fläche ist also kleiner als die tatsächliche Oberfläche, so daß die ermittelten Dotierungskonzentrationen zu groß sind. Aus diesem Grund wird von einer Berücksichtigung der Formel für den entarteten Fall abgesehen und nur die Gleichung 2.3.5 verwendet. Diese Werte sind in der letzten Spalte der Tabelle 6.3.1 aufgeführt, und sollen in Kapitel 7 noch genauer diskutiert werden.

Die Flachbandpotentiale unter Belichtung sind nur geringfügig von denen im Dunkeln verschieden, so daß im Rahmen der Meßgenauigkeit von einer Darstellung abzusehen ist. Signifikante Änderung der Steigung unter Belichtung, wie sie bei den CdSe-Einkristallen beobachtet werden, sind nicht vorhanden. Die Ursache ist in den sehr hohen Dotierungen zu sehen, die im Verhältnis zu der Konzentration tiefer Störstellen groß ist. Die Kapazitätsänderung durch Traps fällt dann nicht ins Gewicht.

## 6.4 Photostromspektren

Die Strom/Spannungskennlinien unter Weißlichtmessung lassen keine Aussage über die Qualität der Elektrode zu, weil die Photostromantwort sowohl von der Bandlücke als auch von der Quantenausbeute abhängen. Zur Bestimmung der Bandlückenenergien sind deshalb Photostromspektren im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm aufgenommen worden.

In Abb. 6.4.1 werden die Photostromspektren von einkristallinem und gesintertem CdSe gezeigt. Die Photostromdichte (hohle Symbole) bezieht sich auf die rechte Achse, die Quantenausbeute (ausgefüllte Symbole) ist auf der linken Skala aufgeführt. Die Quan-



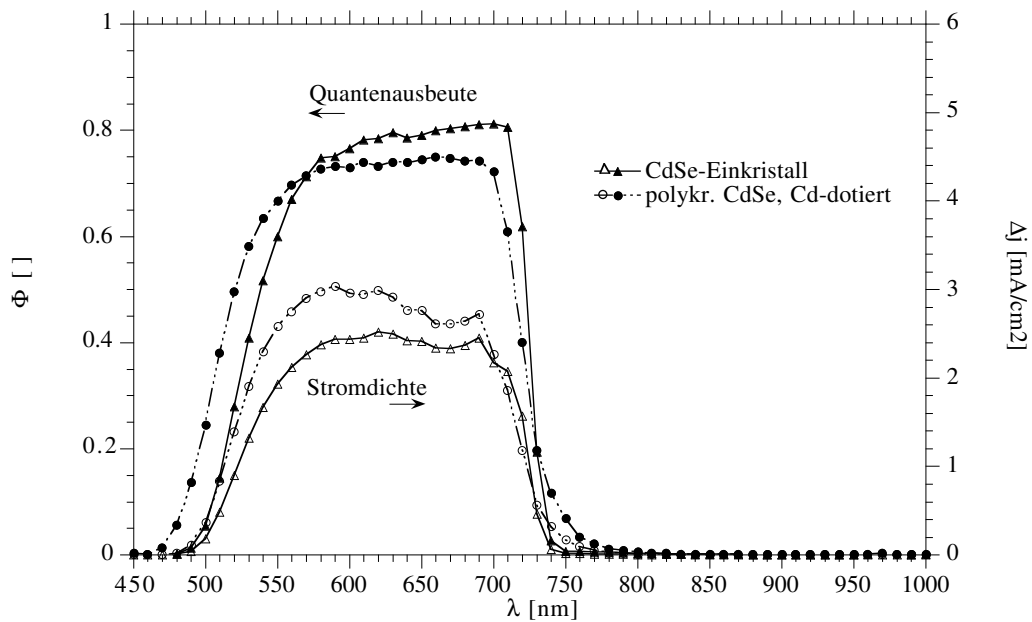


Abb. 6.4.1: Photostromdichte (rechte Skala) und Quantenausbeute (links) für einkristalline und polykristalline Halbleiterelektroden. Die Messungen wurden bei einem Potential von  $0 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  in Polysulfid-Elektrolyten durchgeführt.

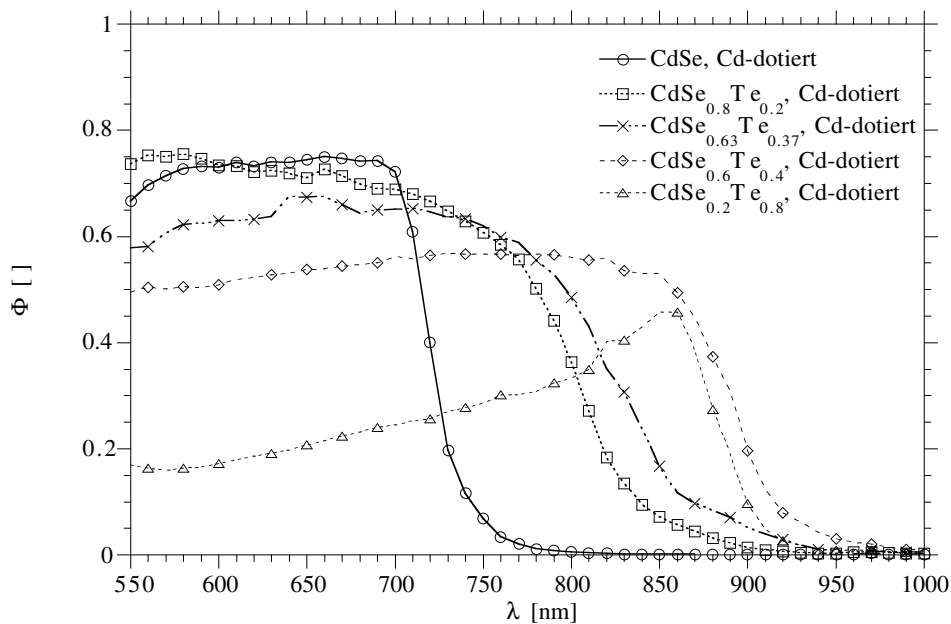


Abb. 6.4.2: Quantenausbeute für verschiedene polykristalline  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter. Mit steigendem Tellurgehalt sinkt die Quantenausbeute ab, und die Absorptionskante verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. ( $0 \text{ V}$ ,  $\Delta\lambda=10 \text{ nm}$ ,  $0 \text{ U/min}$ ).

tenausbeuten erhält man aus den Photoströmen, indem durch ein Referenzspektrum geteilt wird. Das Referenzspektrum wird vorher im Elektrolyten an der Elektrodenposition aufgenommen. Dadurch können Lichtverluste durch den Meßaufbau und Streuung im Elektrolyten eliminiert werden. Bei den Quantenausbeuten handelt es sich also um "absolute" Quantenausbeuten. Verluste durch Reflexion an der Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche können aber nicht berücksichtigt werden.

Die polykristalline CdSe-Elektrode zeigt nur geringfügig niedrigere Quantenausbeuten als der CdSe-Einkristall. In beiden Fällen erhält man Quantenausbeuten über 70 % (vgl. *Abb. 6.2.3*). Da die Absorption des Elektrolyten bei Wellenlängen kleiner als 550 nm dominant wird, sind die Quantenausbeuten in diesem Wellenlängenbereich stark von der Eintauchtiefe, also der Dicke der Elektrolytschicht vor der Elektrode, abhängig. Dieser Effekt ist für die geringfügig zu kürzeren Wellenlängen verschobene Flanke (450-550 nm) des Quantenausbeutespektrums im Fall der polykristallinen Elektrode verantwortlich.

Die Quantenausbeutespektren weiterer gesinterter  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden sind in *Abb. 6.4.2* aufgeführt. Mit steigender Tellurkonzentration verschiebt sich die Flanke des Photostromspektrums zu größeren Wellenlängen, wobei ein Maximum für  $x=0.4$  erhalten wird. Für  $\text{CdSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$  ist die Flanke wieder zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Gleichzeitig nimmt die maximale Quantenausbeute mit steigendem Tellurgehalt ab. Speziell die  $\text{CdSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ -Elektrode zeigt deutlich niedrigere Quantenausbeuten, die zu kürzeren Wellenlängen weiter abnehmen. Offensichtlich tragen langwellige Photonen, die weiter im Innern des Halbleiters absorbiert werden, stärker zum Photostrom bei, während energiereiche Photonen eher rekombinieren. Die Ursache ist vermutlich in einer verstärkten Oberflächenrekombination zu sehen, die bei Halbleitern mit höherem Tellurgehalt eine stärkere Rolle spielt.

## 6.5 Einfluß der Dotierungskonzentration

Der Einfluß der Dotierungskonzentration soll exemplarisch anhand der gesinterten CdSe-Kristalle und der  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Mischverbindung demonstriert werden. Alle hier untersuchten Materialien sind mit  $\text{CdCl}_2$  dotiert worden (vgl. *Kapitel 6.1*).

Die Strom/Spannungskennlinien der gesinterten CdSe-Elektroden sind in *Abbildung 6.5.1* und *6.5.2* dargestellt. Im Dunkeln nehmen die Sperrströme mit steigender Dotierungskonzentration zu. Die Sperrströme zeigen keinen linearen Verlauf, wie er für einen ohmschen Widerstand zu erwarten wäre, sondern eine in der Steilheit ansteigende Kurve. Im Falle der  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -dotierten Elektrode ist der Sperrstrom ähnlich groß wie die Vorwärtsströme im betrachteten Potentialbereich. Gleichzeitig steigen die Vorwärtsströme an und die Hysteresen nehmen zu. So erhöhen sich die Ströme um den Faktor 5 bei Zunahme der Dotierung um 1 Dekade (bezogen auf  $U = 1 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ). In der halblogarithmischen Auftragung der Strom/Spannungskurven sind keine ausgeprägten Geraden zu erkennen. Die Kennlinien sind nur schwer zu reproduzieren.

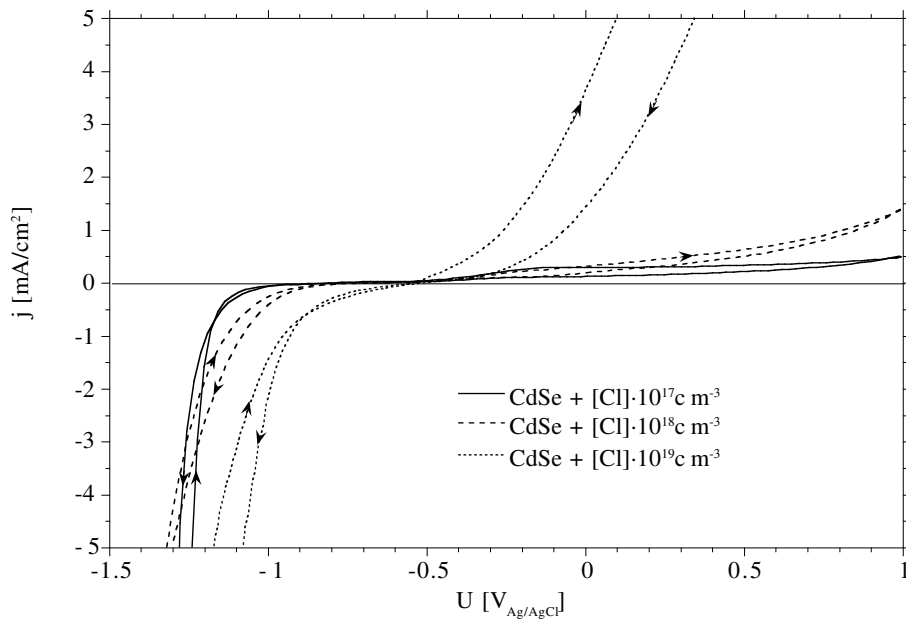


Abb. 6.5.1: *Dunkelmessungen gesinterter CdSe-Elektroden mit unterschiedlicher  $\text{CdCl}_2$ -Dotierung. Mit steigender Dotierungskonzentration erhöhen sich die Sperrströme und die Vorwärtsströme. (50 mV/s, 100 U/min)*

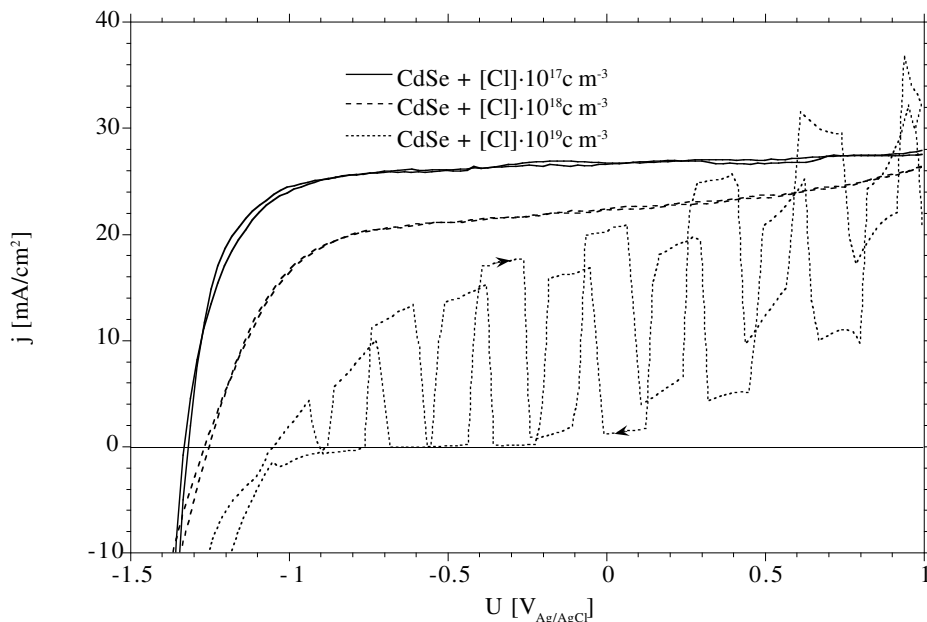


Abb. 6.5.2: *Strom/Spannungskennlinien gesinterter CdSe-Halbleiter mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen unter Belichtung. Mit steigender  $\text{CdCl}_2$ -Dotierung nimmt der Kurzschlußstrom ab, während die Potentialabhängigkeit des Stromes zunimmt.*

Unter Belichtung sind ähnliche Effekte beobachtbar. So ist mit zunehmender Dotierung eine stärkere Potentialabhängigkeit der Photostromkennlinie zu beobachten; d.h. mit stärkerer Bandverbiegung nehmen die Ströme zu. Dieser Effekt ist allerdings nicht additiv zu den Dunkelkennlinien. So werden Quantenausbeuten über 100% gemessen ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -Elektrode). Ein Current-Doubling-Effekt, wie er bei der Oxidation von Methanol an Titandioxid gefunden wird, ist auszuschließen. Ebenso ist eine Erklärung im Sinne des Gärtner-Verhaltens [107] nicht möglich, weil in diesem Fall ein asymptotisches Verhalten erwartet wird ( $j_{ph} \propto [1 - \exp(-\text{const} \sqrt{U_{sc}})]$ ). Die Ursache ist also eher in Tunneleffekten zu suchen, die bei größeren Dotierungskonzentrationen stark zunehmen.

Parallel dazu nimmt der Kurzschlußstrom ( $j_{sc}$ , für  $U = -0.7 \text{ V}$ ) mit ansteigender Dotierungskonzentration ab. Die Leerlaufspannung erniedrigt sich und der Füllfaktor der Kurven wird schlechter. Erhält man noch einen Wert von  $\text{FF} = 0.57$  für die  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dotierte Elektrode, so sinkt er im Fall der hochdotierten Elektroden auf einen Wert kleiner als 0.26. Die Abnahme des Photostroms im Anstiegsbereich ist auf eine Erhöhung des Majoritätsträgerstroms und Rekombinationseffekte zurückzuführen. Allerdings spielt in diesem Potentialbereich auch eine verminderte Lichtabsorption durch die Verkleinerung der Raumladungszone eine Rolle (Gärtner-Effekt). Eine Quantifizierung dieses Effektes ist aber nicht möglich, weil der Gärtner-Effekt nur unter monochromatischer Belichtung quantitativ auswertbar ist. Die hier gezeigten Messungen wurden dagegen unter Weißlicht durchgeführt.

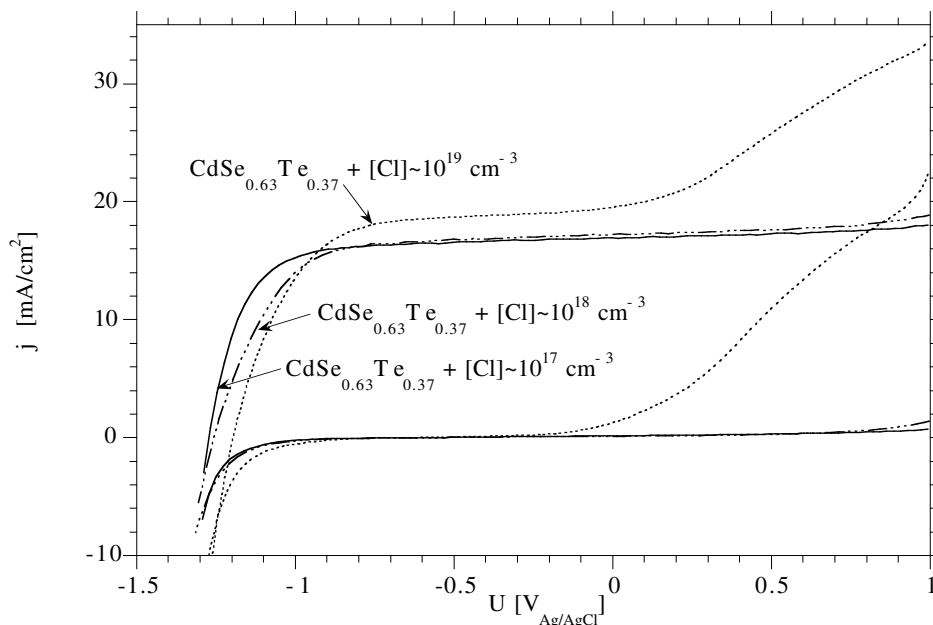


Abb. 6.5.3: Strom/Spannungskennlinien unterschiedlich stark dotierter  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Elektroden. Die  $10^{17}$  und  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  stark dotierten Elektroden zeigen nur geringe Sperrströme, während im Falle der  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  dotierten Elektrode die Ströme ab einem Potential von ca.  $-0.3 \text{ V}$  deutlich anwachsen. ( $50 \text{ mV/s}$ ,  $100 \text{ U/min}$ ).

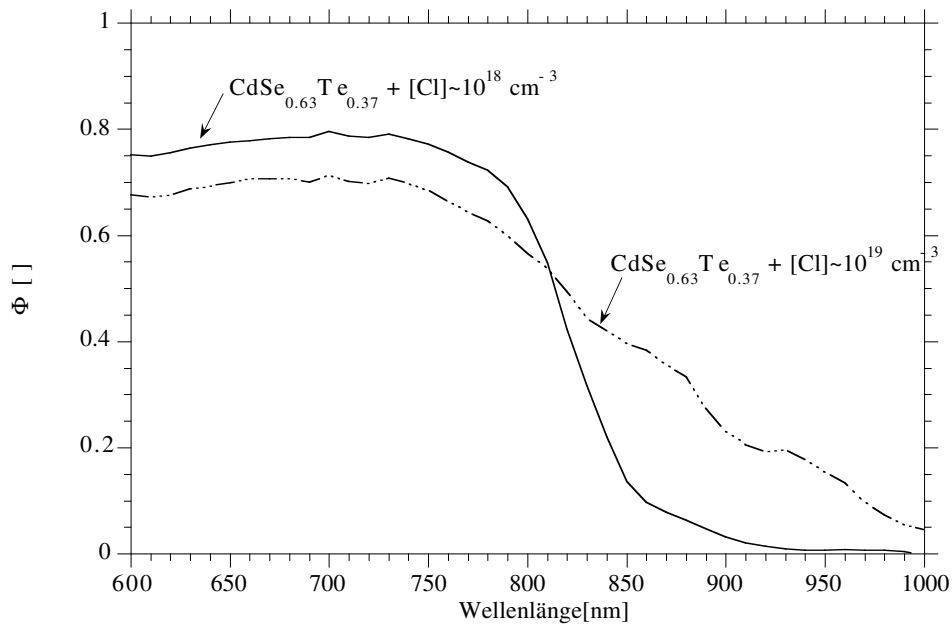


Abb. 6.5.4: Quantenausbeutespektren der  $10^{17}$  und  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -dotierten  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Elektroden. Im Fall der hochdotierten Elektrode sinkt die Quantenausbeute leicht ab. Die Absorptionskante "verschmiert" zu längeren Wellenlängen.

Ähnliche Effekte werden auch an den mischkristallinen Materialien beobachtet. In *Abbildung 6.5.3* sind die Kennlinien einer Gruppe von  $\text{CdCl}_2$ -dotierten  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Halbleitern dargestellt. Wie auch bei den  $\text{CdSe}$ -Elektroden nimmt der Sperrstrom im Dunkeln mit ansteigender Dotierkonzentration zu. Die Kennlinie unter Vorwärtspolarisation ändert sich allerdings erst für die  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -dotierte Elektrode. Eine ähnliche Tendenz ist auch unter Belichtung zu beobachten. Zwar zeigt schon die  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ -dotierte Elektrode eine deutliche Abnahme des Füllfaktors, eine Erniedrigung der Leerlaufspannung  $U_{oc}$  ist aber nicht zu beobachten. Erst für die hochdotierte Elektrode ( $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) ist eine deutliche Reduktion der Leerlaufspannung zu beobachten. Die im Vergleich zu der  $\text{CdSe}$ -Elektrode (*Abb. 6.5.2*) grundsätzlich niedrigeren Photoströme sind auf eine geringere Lichtintensität zurückzuführen.

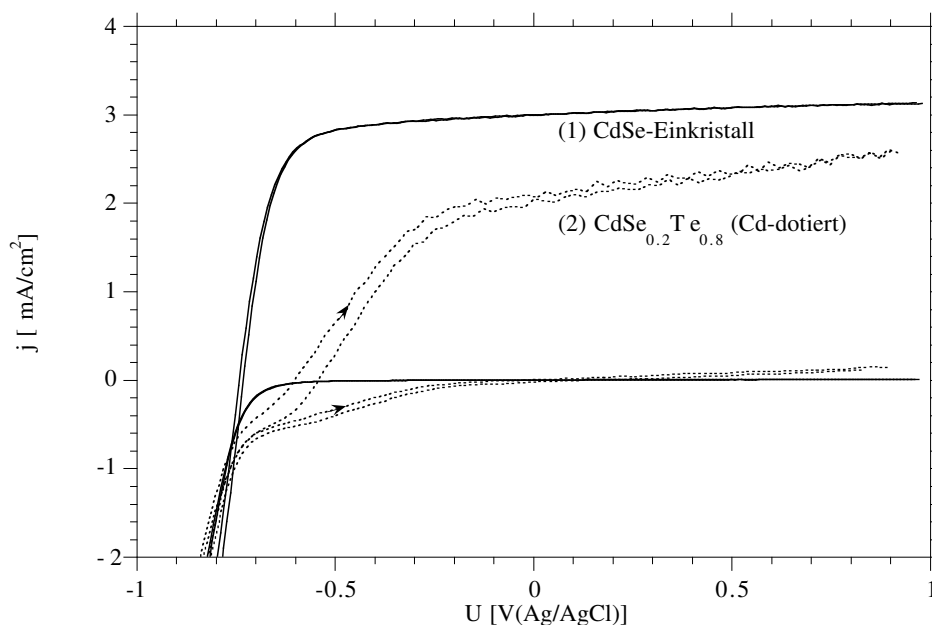
Auffällig sind auch die höheren Photoströme im Potentialbereich zwischen -1 und 0 V für die  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ -dotierte Elektrode (*Abb. 6.5.3*), da eine Erhöhung des Photostromes bei Erhöhung der Dotierung und der damit verbundenen Verkleinerung der Raumladungszone nicht zu erwarten ist. Die in *Abb. 6.5.4* dargestellten Photostromspektren zeigen aber, daß nicht eine Erhöhung der Quantenausbeute, sondern eine Verbreiterung des Photostromspektrums zu größeren Wellenlängen für die Erhöhung des Photostroms verantwortlich zu machen ist. Eine Veränderung der Absorptionskante wird häufig bei hohen Störstellenkonzentrationen beobachtet [108]. Speziell bei kompensierten Halbleitern, also Materialien mit einer hohen Akzeptordichte, tritt eine starke "Verschmierung" der Spektren durch Absorption unterhalb der Bandenergie auf (Urbach-Gesetz [108]).

## 6.6 Verhalten der polykristallinen Elektroden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt

Neben dem Polysulfid-Redoxsystem wurden die polykristallinen Elektroden auch mit dem Hexacyanoferrat-Redoxsystem vermessen, das mit einem Standardredoxpotential von  $+0.25 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  deutlich näher an der Valenzbandkante liegen sollte. Diese Untersuchungen wurden nur mit einer Serie der polykristallinen Elektroden unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt.

Die Strom/Spannungskennlinien einer  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode (2) sind im Vergleich zu denen einer  $\text{CdSe}$ -Einkristall-Elektrode (1) in *Abb. 6.6.1* dargestellt. Beide Kennlinien sind in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ohne zusätzliches Cyanid aufgenommen worden. Auffällig ist der im Vergleich zur  $\text{CdSe}$ -Kennlinie recht früh einsetzende Dunkelstrom der  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode. Schon ab einem Potential von  $-0.2 \text{ V}$  ist ein Anstieg des Vorwärtsstromes zu beobachten. Der Anstieg ist sehr flach, und es bildet sich eine Stufe aus. Die Stromdichten sind deutlich kleiner als die der diffusionsbegrenzten  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Reduktion (ca.  $4 \text{ mA/cm}^2$ ). Es liegt in diesem Potentialbereich also keine Diffusionskontrolle vor.

Die Kennlinien unter Belichtung zeigen einen sehr flachen Photostromanstieg mit niedrigen Füllfaktoren ( $\text{FF} < 50\%$ , bezogen auf  $E_{\text{Red}} = +0.2 \text{ V}$ ). Erst bei einem Potential von -



*Abb. 6.6.1:* Strom/Spannungskennlinie einer  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode (2) im Vergleich zu der einer  $\text{CdSe}$ -Einkristall-Elektrode (1). Beide Messungen sind ohne zusätzliches Cyanid aufgenommen worden. Die Messungen unter Belichtung sind mit unterschiedlicher Lichtintensität aufgenommen worden. ( $50 \text{ mV/s}$ ,  $400 \text{ U/min}$ ).

0.2 V sättigt der Photostrom. Offensichtlich sind die niedrigen Füllfaktoren also nicht nur mit der Stufe in der Dunkelkennlinie verknüpft.

Deswegen werden die Dunkelkennlinien der polykristallinen Elektroden im folgenden genauer untersucht.

In Abb. 6.6.2 sind die Kennlinien der  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt mit und ohne Cyanid dargestellt. Parallel dazu sind die dynamischen Impedanzmessungen aufgeführt (Abb. 6.6.2.B). Wie schon in Abb. 6.6.1 gezeigt worden ist, treten

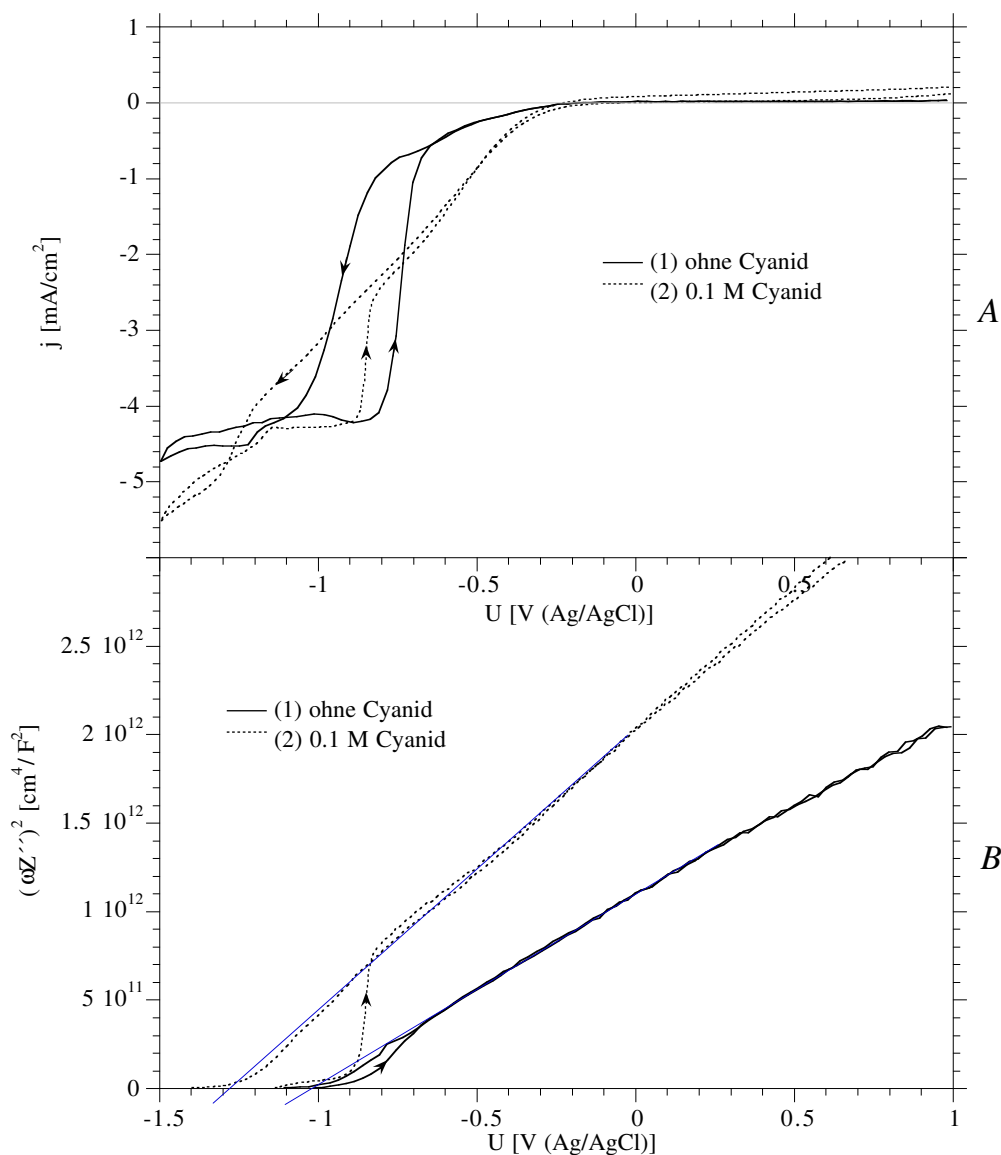


Abb. 6.6.2: Kennlinien der  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ohne (1) und mit zusätzlichem Cyanid (2). In der oberen Grafik (A) ist die Strom/Spannungskennlinie aufgetragen, während unten die zugehörige  $(\omega Z'')^2$ -Darstellung gezeigt ist. (50 mV/sec, 900 U/min).

schon bei Potentialen um  $-0.2$  V signifikante Vorwärtsströme auf, die nicht durch die diffusionsbegrenzte Reduktion von Hexacyanoferrat(III) zu erklären sind. Der Grenzstrom wird erst bei Potentialen negativ von  $-0.9$  V erreicht. Die Hysterese zwischen negativem und positiven Durchlauf ähnelt stark der der CdSe-Halbleiter und ist auf die Bildung von elementarem Cd zurückzuführen. So tritt bei Umkehrpotentialen negativ von  $-1.5$  V im negativem Durchlauf ein Oxidationspeak bei Potentialen um  $-1$  V auf (vgl. Kap. 4.4).

Nach der Zugabe von Cyanid ändert sich die Form der Strom/Spannungskennlinie signifikant. So bildet sich zwischen  $-0.3$  und  $-1.3$  V ein annähernd linearer  $j/U$ -Verlauf aus. Eine eindeutige Stufe ist nur im positiven Durchlauf zu erkennen, wobei die Flanke des positiven Durchlaufes um ca.  $100$  mV negativer als die im Fall (1) liegt.

Die zugehörigen dynamischen Impedanzmessungen (Abb. 6.6.2.B) zeigen, daß der frühe Einsatz des Vorwärtsstromes im Fall (2) nicht auf eine Flachbandpotentialverschiebung zurückzuführen ist. Denn ähnlich den CdSe-Elektroden ist bei Anwesenheit von Cyanid eine Verschiebung der Bänder zu negativeren Potentialen zu beobachten. So liegt das Flachbandpotential in Abwesenheit von Cyanid bei  $U_{fb} = -1.04$  V, während es nach Zugabe von Cyanid annähernd  $200$  mV negativer bei  $-1.26$  V liegt. Da die Mott-Schottky-Auftragung keine Geraden zeigt, ist in beiden Fällen der vordere Bereich der  $(\omega Z'')^2$ -Verläufe ausgewertet worden ( $0/-0.6$  bzw.  $-0.2/-0.8$  V). Allein das Abknicken der  $j/U$ -Kennlinie (2) bei  $-1.2$  V und die Flanke im positiven Durchlauf spiegeln die Tendenz der veränderten Bandlage bei Anwesenheit von Cyanid wieder. Ansonsten

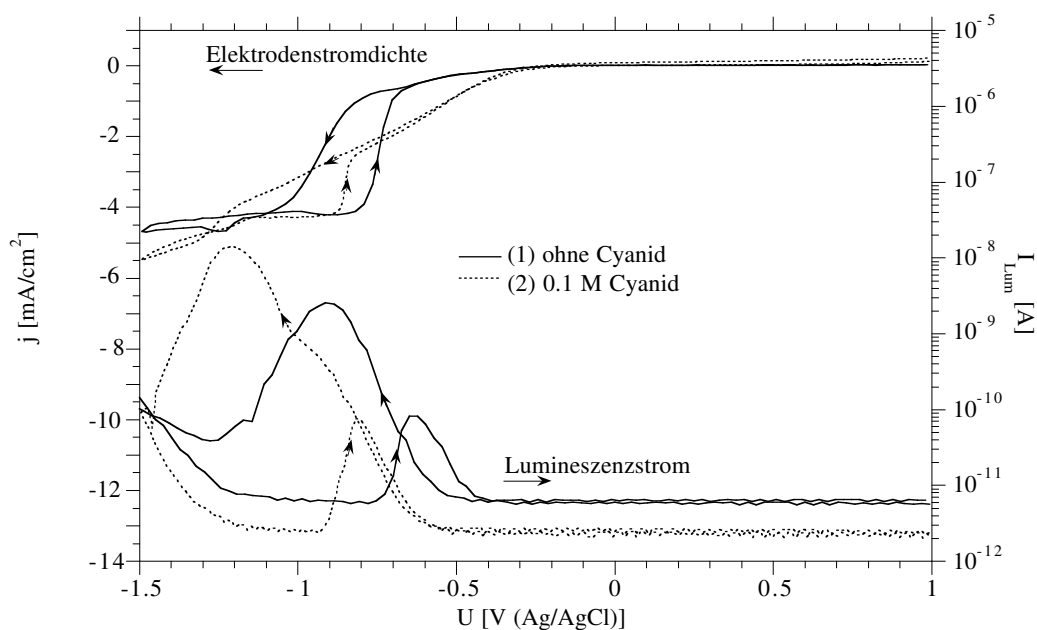


Abb. 6.6.3: Halblogarithmische Auftragung der Lumineszenzintensität der  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode ohne (1) und mit Cyanid (2). Zum Vergleich sind noch die Strom/Spannungskennlinien eingezeichnet (linke Skala). ( $20$  mV/s,  $900$  U/min).



signalisiert die  $j/U$ -Kennlinie (2) eher eine Verschiebung des Flachbandpotentials in positiver Richtung.

Offensichtlich ist also nicht die veränderte Bandlage bei Anwesenheit von Cyanid für die unterschiedlichen Formen der Strom/Spannungskennlinien allein verantwortlich zu machen, sondern es muß auch eine Änderung des Reaktionsmechanismus bzw. des Reaktionspartners stattfinden.

Zur Untersuchung, ob es sich bei den Vorwärtsströmen um einen Leitungsband- oder Valenzbandprozeß handelt, sind Elektrolumineszenzuntersuchungen durchgeführt worden. In Abb. 6.6.3 ist die halblogarithmische Auftragung der Lumineszenzintensität der  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode in Abhängigkeit vom Potential aufgeführt (rechte Achse). Zum Vergleich ist die Strom/Spannungskennlinie aus Abb. 6.6.2 mit eingezeichnet. Die Lumineszenzintensität setzt bei geringfügig negativerem Potential ein als der Vorwärtstrom. In Anwesenheit von Cyanid ist nur eine geringe Verschiebung zu negativeren Potentialen zu beobachten (ca. 100 mV). Die Maxima der Lumineszenz liegen dagegen gut 300 mV auseinander. So erhält man den maximalen Wert für die cyanidfreie Lösung bei einem Potential von -0.92 V, während im Fall (2) das Maximum bei ca. -1.24 V liegt. In beiden Fällen liegt das Maximum im negativen Durchlauf, und das Lumineszenzsignal wird bei der Polarisieren zu negativeren Potentialen gelöscht (vgl. Kap. 4.4.3). Der Wiederanstieg der Lumineszenz findet erst bei Potentialen statt, bei denen die Flanke des positiven Durchlaufes liegt (ohne Cyanid: -0.75 V, mit: -0.9 V). Sobald die  $j/U$ -Kurven des negativen und positiven Durchlaufes dann wieder zusammenfallen, ist auch eine Übereinstimmung der Lumineszenzverläufe zu beobachten. Eine direkte Korrelation ( $I_{\text{Lum}} \propto j$  bzw.  $j^2$ ) zwischen dem Elektrodenstrom und der Lumineszenzintensität ist nicht zu beobachten.

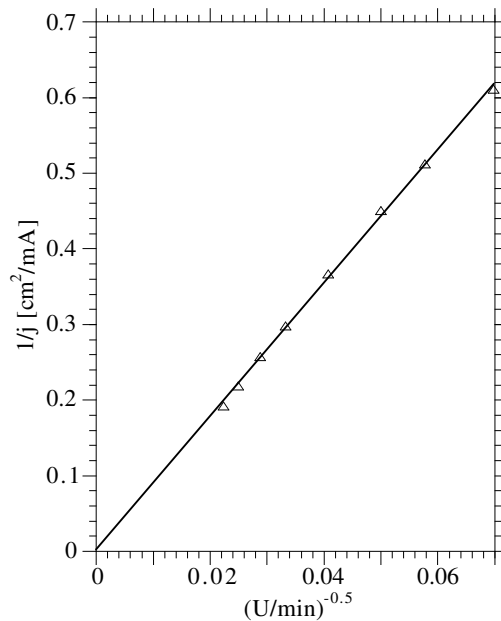


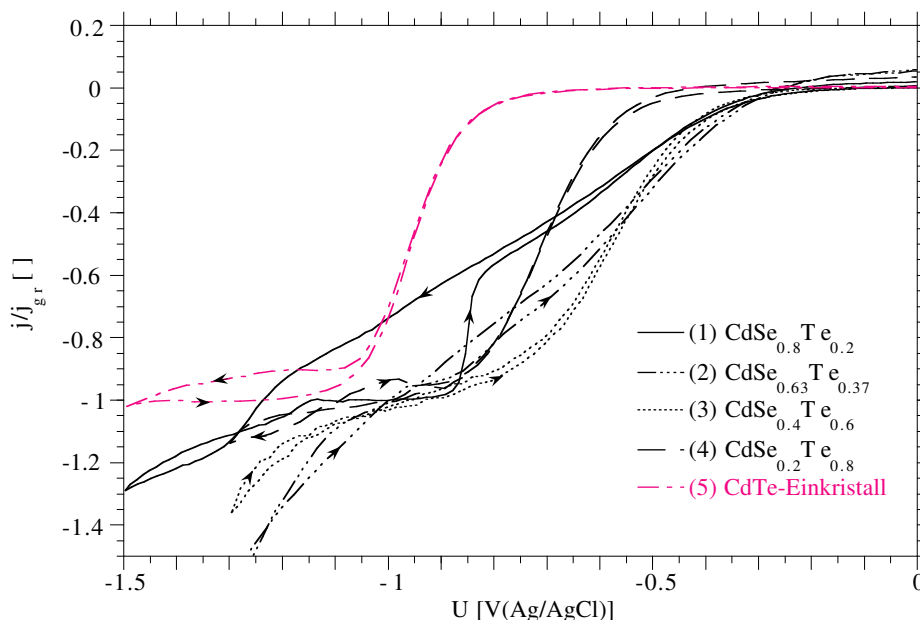
Abb. 6.6.4: Koutecky-Levich-Plot einer  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode für ein Potential von  $-1.4 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ . Es ist kein nennenswerter Ordinatenabschnitt zu erkennen.

Bei einem Injektionsprozeß über das Valenzband (für n-Halbleiter) ist nicht zwangsläufig vorrauszusetzen, daß die Grenzströme diffusionsbegrenzt sind. Denn die Injektion der Löcher kann geschwindigkeitsbestimmend sein [102]. Die Grenzströme sind dann gegenüber dem diffusionsbegrenzten Fall reduziert. Aus diesem Grund sind rotations-

abhängige Messungen bei konstantem Potential durchgeführt worden. Die Koutecky-Levich-Auftragung ( $1/j$  gegen  $1/\sqrt{\omega}$ ) für ein Elektrodenpotential von  $-1.4\text{ V}$  ist in *Abb. 6.6.4* dargestellt. Es ist kein signifikanter Ordinatenabschnitt zu beobachten. Die Grenzströme der Hexacyanoferratkonzentration sind also diffusionskontrolliert.

Die Vorwärtsstromkennlinien aller  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden ergeben kein einheitliches Bild in Bezug auf die Form und die Lage der Kennlinien (*Abb. 6.6.5*). Alle Kennlinien sind in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt gemessen worden, wobei zum besseren Vergleich der Kurven  $j/j_{\text{gr}}$  aufgetragen worden ist. Zusätzlich ist noch die Kurve einer CdTe-Einkristall-Elektrode (5) mit eingezeichnet. Bei fast allen Kennlinien der ternären Halbleiter setzt der Vorwärtsstrom schon bei einem Potential um  $-0.3\text{ V}$  ein. Eine Ausnahme bildet hier die ternäre Elektrode mit dem höchsten Tellurgehalt (4). Hier ist hinsichtlich Form und Potentiallage die Ähnlichkeit zum CdTe-Material zu erkennen. Die Kennlinien (1) und (2) der selenreicheren Materialien zeigen beide einen eher linearen Stromanstieg, während die  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter mit  $x \leq 0.4$  normale S-Form zeigen. Bei den Kurven aller ternären Halbleiter sind die Vorwärtsströme größer als die der CdSe-Elektroden (vgl. *Abb. 6.6.1*). Eine Eingrenzung der Kennlinien durch die "Eckdaten" der einkristallinen Materialien CdSe und CdTe ist also nicht möglich.

Die Werte für die Flachbandpotentiale der verschiedenen ternären Cd-Chalkogenide sind in *Tabelle 6.3.1* zusammengestellt. Um einen Vergleich der Bandlagen der unter-



*Abb. 6.6.5:* Strom/Spannungskennlinien im Vorwärtsstrombereich ternärer Elektroden mit unterschiedlicher Zusammensetzung in cyanidhaltigem Hexacyanoferrat-Elektrolyt. Zum Vergleich ist noch die Kennlinie einer CdTe-Einkristallelektrode mit aufgeführt. ( $50\text{ mV/s}$ ,  $900\text{ U/min}$ )

schiedlichen Halbleiter zu ermöglichen, ist der Abstand der Leitungsbandkante im Innern des Halbleiters zum Fermi-niveau zu berücksichtigen ( $E_c^o - E_F = \xi$ ), der nach der Gleichung 2.3.5 errechnet wird (vgl. auch Kap. 6.3).

Die Werte für die Leitungsbandkante an der Oberfläche  $E_c^s$  sind in Tabelle 6.3.1 aufgeführt. Weder die Lage der Flachbandpotentiale noch die von  $E_c^s$  zeigen eine deutliche Verschiebung mit ansteigendem Tellurgehalt (man vergleiche die der CdSe/CdTe-Einkristalle). Im Rahmen der Meßgenauigkeit für die polykristallinen Elektroden von  $\pm 30$  mV müssen die Werte als konstant angenommen werden.

Die Potentiale maximaler Lumineszenz sind ebenfalls tabellarisiert und zeigen ebenso keine einheitliche Tendenz. Allerdings ist zwischen  $E_c^s$  und  $U_{Lum}^{max}$  eine gewisse Parallelität zu beobachten. So zeigen beide Größen ein leichtes Minimum für die  $\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ -Elektrode und tendentiell zu negativen Potentialen verschobene Maxima für  $x \geq 0.4$ .

Material	$N_D$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$U_{fb}$ [V]	$E_c^s/e$ [V]	$U_{Lum}^{max}$ [V]
CdSe + Cd	$1.44 \cdot 10^{18}$	-1.13	-1.12	-1.18
$\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ + Cd	$3.2 \cdot 10^{18}$	-1.26	-1.22	-1.23
$\text{CdSe}_{0.63}\text{Te}_{0.37}$ + Cl $10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{18}$	-1.16	-1.15	-1.20
$\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ + Cd	$4.5 \cdot 10^{17}$	-1.18	-1.21	-1.28
$\text{CdSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$ + Cd	$5.2 \cdot 10^{16}$	-1.11	-1.22	-1.32

Tabelle 6.6.1: Flachbandpotentiale, Dotierungskonzentrationen und Potentiale maximaler Lumineszenz in Abhängigkeit von der Zusammensetzung verschiedener polykristalliner Elektroden für den cyanidhaltigen Hexacyanoferrat-Elektrolyten.

## 7 Diskussion der Messungen an polykristallinen Elektroden

Während sich die Untersuchungen der einkristallinen Elektroden verstärkt auf die mechanistischen Eigenschaften des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes konzentriert haben, soll hier verstärkt auf die festkörperspezifischen Eigenschaften eingegangen werden. Hier sind vor allen Dingen die Bandlücke und die Dotierungskonzentration interessant. Weiterhin wird das elektrochemische Verhalten der  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden im Zusammenhang mit den energetischen Verhältnissen ( $E_c^s$ ,  $E_{Red}$ ) an der Grenzfläche betrachtet.

### 7.1 Die Dotierung der polykristallinen Elektroden

In den hier durchgeführten Untersuchungen wird die n-Dotierung der II/VI-Halbleiter durch das Tempern in Cd-Atmosphäre (1) oder durch die Zugabe von  $\text{CdCl}_2$  (2) erzielt.

(1) Die Dotierungsniveaus werden sowohl durch interstitielles Cadmium ( $\text{Cd}_i$ ) als auch Cd-Überschuß im Gitter erzeugt [104]. Letzterer Einbau führt zur Bildung von Selenvakanz  $V_{Se}$ .

(2) Die Zugabe von  $\text{CdCl}_2$  führt dagegen zum Einbau von Chlor auf Selenplätzen ( $\text{Cl}_{Se}$ ). Neben der flachen Donorposition des  $\text{Cl}_{Se}$ -Niveaus ist jedoch auch die Kopplung an eine Cd-Vakanz ( $V_{Cd}\text{Cl}_{Se}$ ) möglich [104, 105].

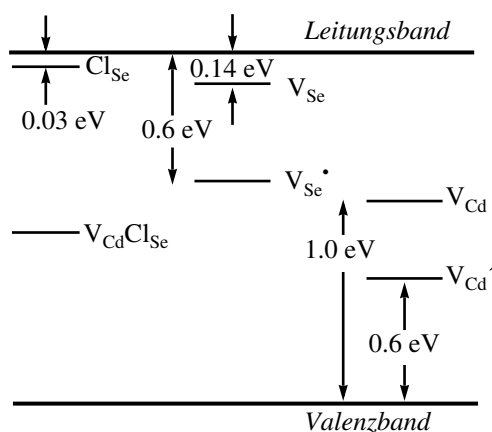


Abb. 7.1.1: Banddiagramm mit Störstellenniveaus für CdSe-Halbleiter [82, 104].

Das Energieschema, in Abb. 7.1.1 skizziert die Lage der unterschiedlichen Niveaus. Die Werte für die energetische Lage der Störstellenniveaus sind der Literatur [84] entnommen und beziehen sich auf CdSe-Halbleiter. Dabei wird mit  $V_{Se}$  eine Selenvakanz, die formal 2 Elektronen (von Cd-Nachbarn) besitzt, mit  $V_{Se}^*$  die ionisierte Stufe mit nur noch einem Elektron bezeichnet. Analoges gilt für die Zustände  $V_{Cd}$  (Cd-Vakanz, neutral) und  $V_{Cd}'$  (Cd-Vakanz form. 1-fach negativ). Wie aus der Abbildung 7.1.1 ersichtlich führt die Dotierung mit Cl für den Fall der Kopplung an eine Cd-Vakanz zu einer tiefen Störstelle. Derartige Kompensationsmechanismen sind bei den II-VI-Halbleitern stark verbreitet und führen gerade im Zusammenhang mit der Fremddotierung zur Selbstkompensation [34].

Besonders effektiv ist dieser Mechanismus für die Leerstellenart der jeweils kleineren Bindungsenergie (z.B.  $V_{Se}$  für CdSe), weshalb CdSe nur n-leitend herstellbar ist [34].

Derartige Kompensationsmechanismen sind auch an CdTe-Elektroden bekannt. So führt die Anwesenheit von Chlor in einer Te-reichen Schmelze zur Bildung eines

Akzeptorzustandes in Form eines  $V_{Cd}Cl_{Se}$ -Komplexes. Das Tempern in Cd-gesättigter Atmosphäre führt dagegen zur Entfernung der Cd-Vakanzen und man erhält einen Cl-Donor-Zustand ( $Cl_{Se}$ ) [105].

Für die ternären Halbleiter des Cd-Chalkogenidsystems läßt sich die Neigung zur Fehlstellenbildung aus den Widerstandsmessungen ermitteln (*Tab. 6.1.1*). Mit steigendem Tellurgehalt nimmt die Leitfähigkeit des Halbleiters ab. Die Ursache der Eigendotierung ist hauptsächlich auf die Bildung von Chalkogenidvakanzen ( $V_{Se}$ ,  $V_{Te}$ ) zurückzuführen. Mit steigendem Tellurgehalt nimmt die Tendenz zur Bildung dieser Vakanzen ab, weil die Bildung von  $V_{Te}$  energetisch deutlich ungünstiger ist. Man bedenke, daß im Falle des CdTe die Bildung von Cd-Vakanzen gegenüber  $V_{Te}$  bevorzugt ist, weshalb man bei der Herstellung von CdTe normalerweise p-Material erhält [34]. Die Bildung von interstitiellem Cd ( $Cd_i$ ) kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Die hohen Diffusionsraten des Cd in den Cd-Chalkogeniden machen eine Beteiligung wahrscheinlich.

Wie sich aus *Gl. 7.1.1* ergibt, ist der Widerstand eines Halbleiters ( $R_2$ ) proportional zum Kehrwert der Dotierungskonzentration ( $N_D$ ).

$$R_2 = \frac{l}{A_F} c_f \cdot \rho = \frac{l}{A_F} c_f \cdot \frac{l}{e \mu_n N_D} \quad \text{Gl. 7.1.1}$$

mit:  $R_2$  : Widerstand aus 2-Punkt-Messungen [ $\Omega$ ]  
 $l$  : Abstand zwischen den Kontakten [cm]  
 $A_F$  : Fläche der Kontakte [ $cm^2$ ]  
 $c_f$  : Korrekturfaktor, der die Geometrie der Kontaktanordnung berücksichtigt  
 $\rho$  : spezifischer Widerstand [ $\Omega cm$ ]  
 $\mu_n$  : Mobilität der Elektronen [ $cm^2/Vs$ ]

Unter der Annahme, daß die Kontaktflächen und -abstände annähernd gleich groß sind und die Elektronenmobilität für die unterschiedlichen Halbleiter nicht variiert, sollte die Darstellung der Widerstände gegen den Kehrwert der Dotierungskonzentration eine Gerade ergeben (*Abb. 7.1.2*). Die Dotierungskonzentrationen sind aus den dynamischen Impedanzmessungen bestimmt worden (*Tab. 6.3.1*), während die Widerstände anhand der 2-Punkt-Messungen erhalten worden sind (*Tab. 6.1.1*). Für große Widerstände ( $N_D$  klein) wird eine gute Korrelation erhalten. Bei kleinen Meßwerten sind dagegen größere Unsicherheiten aufgrund unterschiedlicher Kontaktgrößen und Abstände zu beobachten.

Von entscheidender Bedeutung für den photoelektrochemischen Wirkungsgrad ist die Größe der Dotierung. So treten bei zu niedriger Dotierung Spannungsverluste aufgrund des hohen Innenwiderstandes auf, während sich bei zu hoch dotierten Elektroden verstärkt Stromverluste aufgrund der abnehmenden Raumladungszonendicke bemerkbar machen. Zusätzliche Probleme werden durch die zunehmende Tunnelwahrscheinlichkeit erzeugt (siehe auch *Kapitel 4.1*).

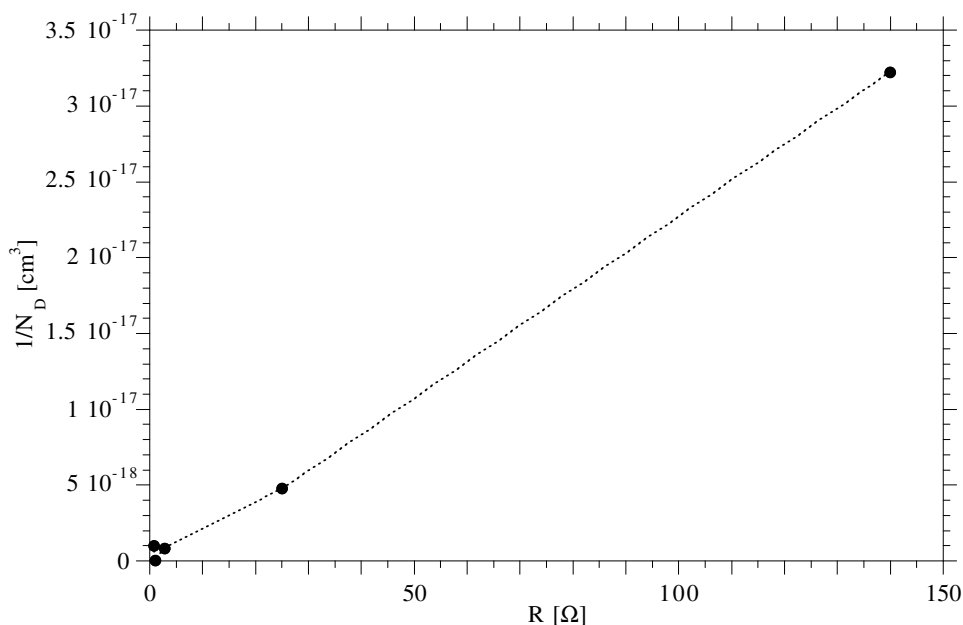


Abb. 7.1.2: Kehrwert der hier erhaltenen Dotierungskonzentration aufgetragen gegen den Widerstand. Die Dotierungskonzentrationen sind aus den Steigungen der  $(\omega Z'')^2$ -Darstellungen entnommen. Die Widerstände wurden anhand von 2-Punkt-Messungen bestimmt.

Gerade letztere Effekte bestimmen das  $j/U$ -Verhalten der hochdotierten Cd-Chalkogenidhalbleiter ( $Cl \cdot 10^{18-19} \text{ cm}^{-3}$ , Abb. 6.5.1, 6.5.2). Die Ursache für die Tunnelströme ist vermutlich die Injektion von Elektronen ins Leitungsband. Aufgrund der geringen Dicke der Raumladungszone ist die Tunnelwahrscheinlichkeit groß, und es genügt schon eine geringe Bandverbiegung, daß signifikante Ströme fließen. Unter Belichtung wird dieser Effekt häufig noch verstärkt (Abb. 6.5.2,  $Cl \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), d.h. Dunkel- und Hellkennlinie verhalten sich nicht additiv zueinander. Hier spielen offensichtlich noch Aufladungseffekte an der Oberfläche eine Rolle, die zu Flachbandpotentialverschiebungen führen können (vgl. Abb. 5.1.1).

Entsprechend spielen auch im Vorwärtsstrombereich Tunneleffekte eine entscheidende Rolle. So steigen die Vorwärtsströme mit wachsender Dotierungskonzentration an (Abb. 6.5.1). Hier führt der Tunnelprozeß zu einer Übertragung von Majoritätsladungsträgern zum Redoxsystem. Die Abnahme des Füllfaktors unter Belichtung spricht dafür, daß der Vorwärtsstrom (Tunnelstrom und Strom über die Barriere) für den Anstiegsbereich der Strom/Spannungskennlinie in Polysulfid-Elektrolyt verantwortlich ist.

Für die Optimierung der photoelektrochemischen Solarzelle ist deswegen eine Dotierung deutlich unterhalb  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zu wählen, wobei eine Konzentration von  $10^{16-17} \text{ cm}^{-3}$  optimal ist (vgl. Kap. 5). Als problematisch erweist sich hier jedoch, daß im Fall der

selenreichen Materialien selbst die nicht zusätzlich dotierten Elektroden Dotierungskonzentrationen oberhalb von  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  besitzen. Zur Herstellung niedrigdotierter Elektroden ist also das Herstellungsverfahren zu modifizieren (z.B. Tempern in Selen-Atmosphäre, etc.). Im Fall der tellurreichen Materialien sinkt der Widerstand dagegen ab, hier ist eine stärkere Cd-Dotierung nötig.

## 7.2 Die Bandlückenenergie ternärer Cd-Chalkogenide

Die Bandlückenenergie  $E_g$  wird im allgemeinen aus Absorptionsmessungen durch Auftragung nach Tauc (Tauc-Plot) gewonnen. Für den Fall eines direkten Halbleiters wird  $\alpha^2$  und für indirekte Übergänge  $\sqrt{\alpha}$  gegen  $h\nu$  aufgetragen. Die Extrapolation auf die Ordinate (Photonenenergie) ergibt dann die Bandlücke. Weil Absorptionsmessungen an dünnen Schichten durchgeführt werden müssen und erheblichen präparativen Aufwand bedeuten, ist ein Verfahren entwickelt worden, das die Ermittlung aus den Photostromspektren ermöglicht.

Da der Photostrom sich linear zur Lichtintensität verhält, wie die Untersuchungen zeigen, spiegelt die Quantenausbeute das Absorptionsspektrum wider. Weil Photonen, die nicht in einer bestimmten Schicht (Raumladungszone + Diffusionslänge) absorbiert werden, aufgrund der höheren Rekombinationswahrscheinlichkeit weniger zum Photostrom beitragen, hängt die Quantenausbeute primär von der Eindringtiefe des Lichtes (also von  $\alpha(\lambda)$ ) ab. Für den Photostrom  $\Delta j_{Ph}$  gilt dann nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$\frac{I}{I^{\circ}} = \exp(-\alpha \cdot d) = \frac{j_{Ph}^{\circ} - \Delta j_{Ph}}{j_{Ph}^{\circ}} = 1 - \phi \quad \text{Gl. 7.2.1}$$

mit:  $I^{\circ}$  : Lichtintensität  
 $I$  : absorbierte Lichtintensität  
 $\alpha$  : Absorptionskoeffizienten  
 $d$  : Dicke der Raumladungszone + Diffusionslänge  
 $\Phi$  : Quantenausbeute  
 $j_{Ph}^{\circ}$  : Photostrom für  $\Phi=1$ ; entspricht dem Photonенfluß  $F_{Ph}$  multipliziert mit  $e$   
 $\Delta j_{Ph}$  : Photostrom.

Mit der Tauc-Darstellung für direkte Halbleiter ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und der Photonenenergie.

$$\alpha(\nu) = \text{const} \cdot (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Gl. 7.2.2}$$

Die Auftragung für einen Halbleiter mit einem direkten Übergang wurde gewählt, weil es sich bei allen II/VI-Halbleitern des Cd-Chalkogenid-Systems um direkte Halbleiter handelt [34].

Mit Gleichung 7.2.1 läßt sich dann  $\alpha$  als Funktion der Quantenausbeute ausdrücken.

$$\alpha^2 = \text{const} \cdot (h\nu - E_g) = \frac{1}{d^2} \cdot [\ln(1 - \Phi)]^2 \quad \text{Gl. 7.2.3}$$

Für  $\ln(1 - \Phi) \rightarrow 0$  wird  $h\nu$  dann gleich  $E_g$ .

Eine entsprechende Darstellung der Quantenausbeutespektren (Abb. 6.4.2) ist in Abbildung 7.2.1 gegen die Photonenenergie aufgetragen. Die Bandlückenenergien erhält man durch lineare Extrapolation der Anstiegsbereiche und sind dort notiert. Den minimalen Bandlückenabstand erhält man für  $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  mit  $E_g = 1.36$  eV.

Eine Auftragung der Bandlückenenergie gegen die Zusammensetzung ist in Abbildung 7.2.2 dargestellt. Die durchgezogene Kurve zeigt die hier bestimmten experimentellen Werte, während sich die gestrichelte Kurve auf Werte aus [104] beziehen. Letztere Werte sind aus Absorptionmessungen bei 4.2 K ermittelt worden. Abgesehen von einem Offset von ca. 140 meV, der auf die unterschiedlichen Meßtemperaturen zurückgeht, stimmen die Verläufe gut überein. Es ist kein linearer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und der Bandlückenenergie festzustellen (Vegard'sche Regel, [106]). Zwar ist strenggenommen die Gitterperiodizität bei ternären Systemen nur noch eingeschränkt vorhanden, so daß die Gültigkeit der Blochfunktionen ihre theoretische Basis verliert, die Beschreibung im Sinne einer Bandstruktur ist aber dennoch möglich.

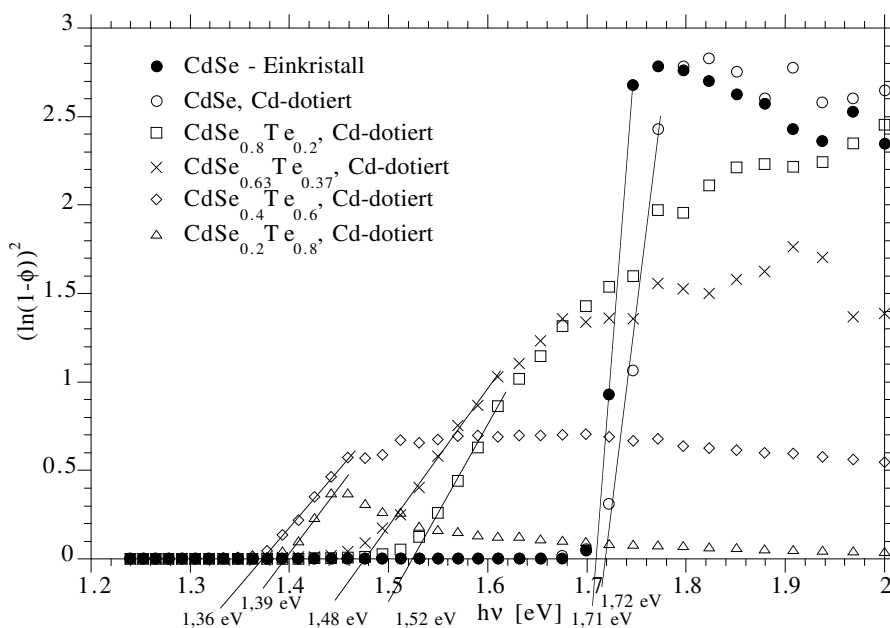


Abb. 7.2.1: Auftragung von  $[\ln(1 - \Phi)]^2$  gegen die Bandenergie. Aus der Tangente im Bereich der Flanke läßt sich die Bandenergie ermitteln. Die Darstellung beruht auf den gleichen Messungen wie Abb. 6.4.2.



Man erhält dann eine stetige Verschiebung der Bandextrema in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Für ein Bandextremum  $E^i$  eines Halbleiters der Zusammensetzung  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter ergibt sich dann folgende Formel [106].

$$E^i(x) = x \cdot E_{\text{CdSe}}^i + (1-x) \cdot E_{\text{CdTe}}^i - (1-x) \cdot x \cdot b \quad \text{Gl. 7.2.4}$$

Die ersten beiden Terme beschreiben eine lineare Abhängigkeit zwischen den Werten für CdSe und CdTe, während der Parameter  $b$  ein Maß für die Krümmung ist. Letztere Größe wird auch als "bowing"-Parameter bezeichnet.

Nach obigem Modell angepaßte Kurven sind in der *Abbildung 7.2.2* eingezeichnet. Der "bowing"-Parameter beträgt  $b = 0.84$  eV für die Werte aus den Photostromspektren und  $0.85$  eV für die Werte bei 4.2 K. Er stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von  $b = 0.8$  eV überein [34].

Ein Vergleich mit Literaturwerten, die bei Raumtemperatur (3, 4) gemessen worden sind, zeigt ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung. Die Werte (3) sind dabei aus Photolumineszenzmessungen gewonnen worden und zeigen geringfügig größere Bandlückenenergien [114], spiegeln den Verlauf aber korrekt wieder. Die Bandlückenenergien aus [115] sind durch Photostromspektren an  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}/\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Festkörperzellen gewonnen worden und zeigen eine recht gute Übereinstimmung (4). Die Bandlückenabstände für den CdTe-Halbleiter werden in der Literatur unterschiedlich diskutiert. So wird in [34] ein minimaler Wert für  $E_g$  von 1.44 eV angegeben, während laut Landolt-

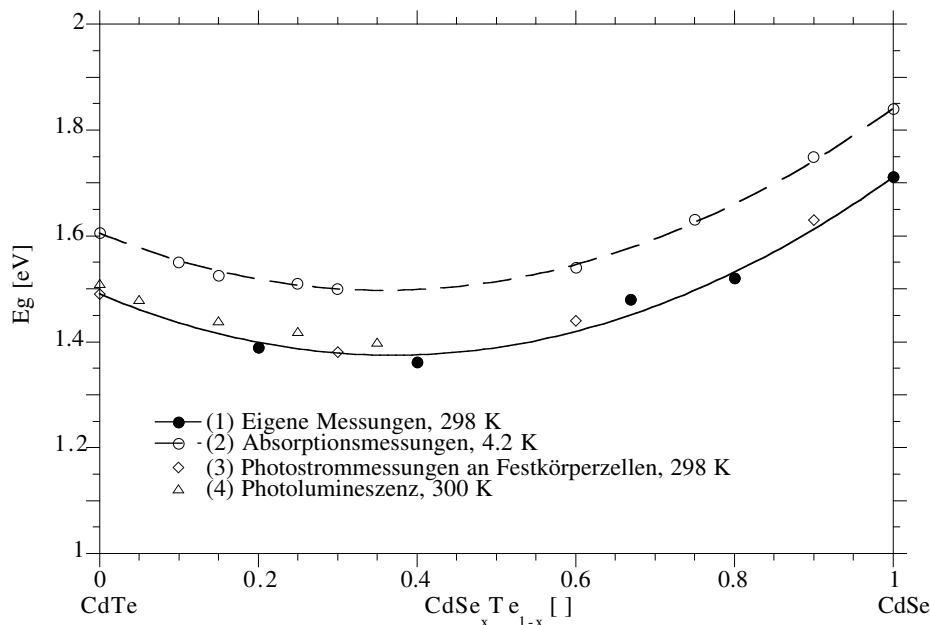


Abb. 7.2.2: Darstellung des Bandlückenabstandes für verschiedene Zusammensetzungen der  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter. Die durchgezogene Kurve (1) zeigt die hier bestimmten experimentellen Werte bei 298 K, die Werte (2)-(4) sind der Literatur [104, 115, 114] entnommen.

Börnstein [116] höhere Werte im Bereich zwischen 1.48 und 1.50 bei Raumtemperatur angegeben werden. Für letztere Werte erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von 1.51 und 1.49 eV aus [114] und [115].

### 7.3 Die Flachbandpotentiale der $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden

Da die energetische Lage der Bänder von wesentlichem Interesse für den Ladungstransfer an Halbleiterelektroden ist, sollen im folgenden die Ergebnisse der dynamischen Impedanzmessungen diskutiert werden.

#### 7.3.1 Bandposition in Polysulfid

In *Kapitel 6.3* sind aus den dynamischen Impedanzmessungen die Flachbandpotentiale bestimmt worden. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen kann die Leitungsbandkante an der Oberfläche bestimmt worden. Dabei werden je nach Dotierungskonzentration Werte für den Abstand  $\xi = E_c - E_F$  zwischen -100 und +100 mV bestimmt. Bei negativen Werten liegt das Fermi-niveau unterhalb des Leitungsbandes, während bei positiven Werten  $E_F$  oberhalb der Leitungsbandkante zu positionieren ist. Letztere Halbleiter werden als entartet bezeichnet. Im allgemeinen ist für diese Halbleiter die Boltzmann-Verteilung für die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband nicht mehr gültig [24], so daß die *Gl. 2.3.5* in einen zum Metall ähnlichen Fall übergeht (*Gl. 2.3.4*). Da signifikante Anzeichen für Entartung aber erst bei höheren Dotierungskonzentrationen  $\gg 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  auftreten, wird von einer Verfälschung der kapazitiv bestimmten Dotierungskonzentrationen ausgegangen. Die Ursache für die zu hoch bestimmten Dotierungskonzentrationen ist in der großen Oberflächenrauigkeit der polykristallinen Elektroden zu sehen, die zu einer Erhöhung der Kapazitäten führen, während für die Berechnung der Dotierungskonzentration nur die geometrischen Flächen berücksichtigt worden sind. Aus diesem Grund ist die logarithmische Abhängigkeit des Abstandes  $\xi = E_c - E_F$  von der Dotierungskonzentration nach *Gl. 2.3.5* beibehalten worden. Tendenziell ist die Leitungsbandkante an der Oberfläche wegen der zu hohen Dotierungskonzentrationen zu positiven Werten verschoben. Allerdings ergibt sich mit *Gl. 2.3.4* nur eine Veränderung der Bandposition von 60 mV, wenn die Oberfläche (und damit auch  $N_D$ ) um den Faktor 10 ansteigt. Setzt man ähnliche Rauigkeiten bei den unterschiedlichen Elektroden voraus, so sollte die relative Positionierung der Werte für  $E_c^s$  aber korrekt sein.

Mit den in *Tabelle 6.3.1* bestimmten Werten für die Leitungsbandkante an der Oberfläche und den Bandlückenenergien aus *Kapitel 7.2* ergeben sich untenstehende Bandschemata (*Abb. 7.3.1*). Mit steigendem Tellurgehalt verschiebt sich die Leitungsbandkante zu negativen Werten, wobei für den CdTe-Halbleiter mit  $-1.89 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  eine maximale Verschiebung von ca. 400 mV gegenüber CdSe erreicht wird. Damit gehorchen die Cd-Chalkogenide nur eingeschränkt dem einfachen Modell, das eine identische Lage des

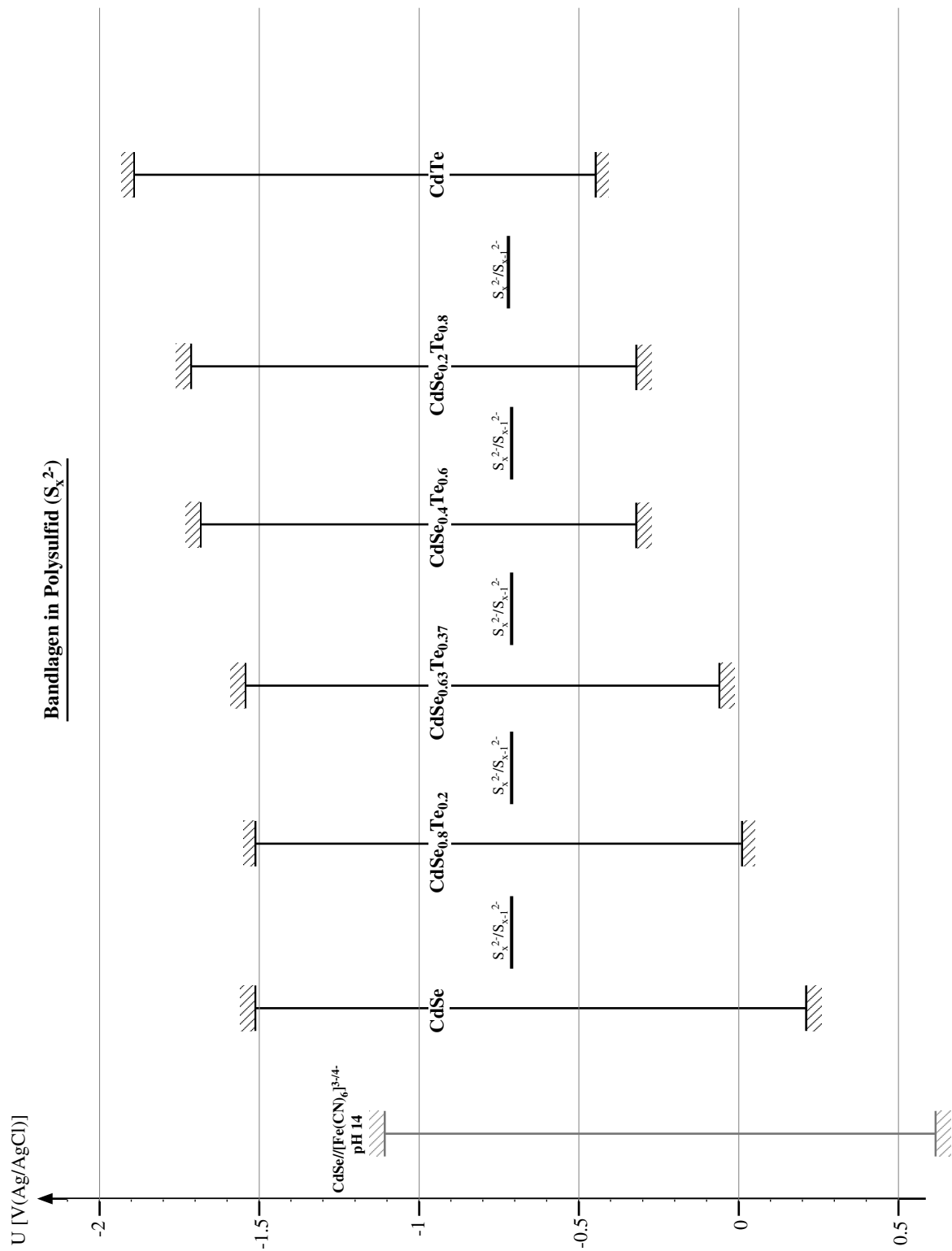


Abb. 7.3.1: Banddiagramme für Cd-Chalkogenid-Elektroden in Polysulfid-Elektrolyt. Mit steigendem Tellurgehalt verschieben sich die Bandkanten zu negativeren Werten. Zum Vergleich ist noch die Bandlage der CdSe-Elektrode in Hexacyanoferrat-Elektrolyt dargestellt.

Leitungsbandes für eine Serie Halbleiter mit gleichem Kation postuliert (Anionen-Regel). Allerdings ist die Verschiebung der Bänder mit ansteigendem Tellurgehalt zu negativen Potentialen beim Valenzband erheblich stärker ausgeprägt als für den Fall des Leitungsbandes. Zwischen CdSe und CdTe beträgt der Unterschied annähernd 600 mV.

Die Bandkanten in Polysulfid sind gegenüber der Situation in Hexacyanoferrat-Elektrolyt (bzw. in 1 M KOH) deutlich zu negativeren Werten verschoben, wie am Beispiel der CdSe-Elektrode zu erkennen ist (Abb. 7.3.1). Diese großen Verschiebungen sind auf die starken Wechselwirkungen des Sulfids (bzw. Polysulfids) mit der Cd-Chalkogenid-Oberfläche zurückzuführen. Dabei sind sowohl Wechselwirkungen mit der anionischen als auch mit der kationischen Komponente der  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter zu erwarten. Die starke Affinität des Sulfids wird durch die spontane Auflösung von Selen (bzw. Te) deutlich, wobei den Polysulfiden analoge Verbindungen gebildet werden ( $\text{SeS}^{2-}$ ,  $\text{TeS}^{2-}$ ). Cd(II) dagegen bildet in sulfidhaltigen Lösungen das schwerlösliche CdS. Speziell unter Belichtung führt schon geringfügige Korrosion der II/VI-Halbleitern zur Bildung von  $\text{Cd}^{2+}$ , das in Sulfidlösung als CdS vorliegt. Auch in alkalischen Elektrolyten gebildetes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  reagiert zu CdS, weil das Gleichgewicht der RG. 7.3.1 auf der rechten Seite liegt.



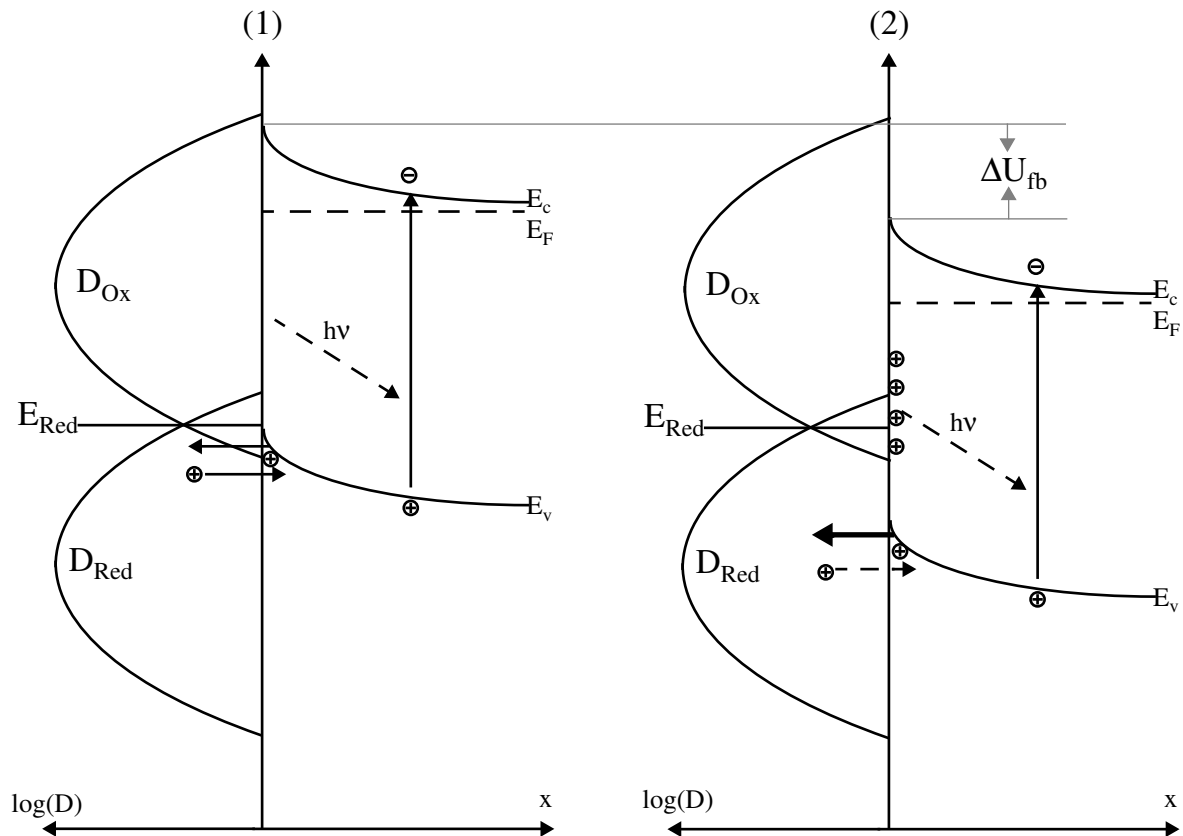
Spätestens unter Belichtung liegt in Polysulfidlösung dann eine dünne CdS-Schicht vor, die die Bänder zu negativen Potentialen verschiebt. Des Flachbandpotential für CdS in Polysulfid-Lösung liegt jedoch mit  $-1.29 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  ( $-1.25 \text{ V}_{\text{SCE}}$ , [22, 64]) deutlich positiver. Neuere Untersuchungen zeigen aber, daß die Entfernung von elementarem Schwefel bei CdS-Elektroden schwierig ist, und deuten auf negativere Flachbandpotentiale [103]. Im Sinne einer homogenen CdS-Schicht wäre ein identisches Flachbandpotential zu erwarten. Offensichtlich ist die Wechselwirkung des Sulfids mit den Cd-Chalkogenid-Oberflächen bzw. die Ausbildung der CdS-Schicht nicht gleich. Wie aber in [103] an CdS bzw. in [45] an CdSe nachgewiesen worden ist, können unterschiedliche Kristallorientierungen zu verschiedenen Flachbandpotentialen führen.

Mit steigendem Tellurgehalt liegt die Valenzbandkante der  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter näher beim Redoxpotential. Während im Falle der CdSe-Halbleiter das Redoxpotential noch annähernd in der Mitte der Bandkanten an der Oberfläche liegt, so ist bei CdTe nur noch eine Differenz von ca. 300 mV zu finden. Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung sind nur im Falle des CdTe bestimmt worden (Kap. 4.7). Die Durchführung derartiger Messungen an den ternären Halbleitermaterialien gestaltet sich jedoch als schwierig, weil die dynamischen Impedanzmessungen wesentlich schlechter zu reproduzieren sind. Wie im Falle des CdTe ist parallel zu den Flachbandpotentialverschiebungen eine Stufe bzw. S-Form in der Strom/Spannungskennlinie zu beobachten, die auf einen gehemmten Ladungstransfer deutet [97]. Erst nach Aufladung der Oberfläche

(Flachbandpotentialverschiebung) ist die Zustandsdichte der reduzierten Komponente groß genug, damit der Ladungstransfer ungehindert ablaufen kann.

Wie in *Abbildung 6.2.4* zu erkennen ist, wird spätestens bei einem Tellurgehalt von  $x = 0.4$  eine S-Form im Anstiegsbereich der belichteten Kennlinien erkennbar, so daß im Sinne obigen Modells mit einer Flachbandpotentialverschiebung zu rechnen ist. Die Untersuchungen an CdTe-Elektroden zeigen bei hohen Lichtintensitäten keine stabilen Strom/Spannungskennlinien, da die Oberfläche durch Korrosionsprodukte blockiert wird.

Im Zusammenhang mit dem Minoritätsladungstransfer ist die Lage der Valenzbandkante in Bezug auf das Redoxsystem wichtig. So liegt bei den meisten stabilen photoelektrochemischen Solarzellen das Redoxsystem in der Mitte der Bandlücke. Im Sinne



*Abb. 7.3.2: Modell für den Minoritätsladungstransfer unter Belichtung an Halbleiterelektroden.  $D_{ox}$  und  $D_{Red}$  bezeichnen die Zustandsdichte der oxidierten bzw. reduzierten Form des Redoxsystems. Unter Belichtung ist der Ladungstransfer aufgrund der schlechten Überlappung zwischen  $D_{Red}$  mit dem Valenzband gehemmt (1) und die Oberfläche lädt sich auf. Die Bänder verschieben sich zu positiveren Werten und die Zustandsdichte  $D_{Red}$  an der Valenzbandkante steigt wieder an, so daß der Ladungstransfer ungehindert ablaufen kann (2). Die positiven Ladungen an der Oberfläche (2) sollen die Aufladung des Halbleiters symbolisieren.*

des Markus-Gerischer-Modells für den Ladungstransfer an Halbleiterelektroden ist dieses Ergebnis verständlich. Denn für eine Reorientierungsenergie von ca. 0.5 - 1 eV ist die Überlappung zwischen den Zustandsdichten des Halbleiters (ca. 1.5 eV) und dem Elektrolyten für den jeweiligen Ladungstransferprozeß gegeben [13]. Unter Belichtung werden Minoritäten im Valenzband generiert, und es ist eine gute Überlappung mit der reduzierten Form des Redoxsystems nötig (*Abb. 7.3.2-(2)*). Liegt dagegen das Redoxpotential nahe der Valenzbandkante an der Oberfläche, so sinkt die Zustandsdichte ( $D_{Red}$ ). Entsprechend ist der Minoritätsladungstransfer unter Belichtung gehemmt, wie in *Abbildung 7.3.2-(1)* skizziert ist (dünner Pfeil). Da die generierten Minoritätsladungsträger nicht schnell genug abreagieren können, lädt sich die Oberfläche des Halbleiters auf und die Bandkanten verschieben sich zu positiveren Werten. Dieser Fall ist in (2) durch die positiven Ladungen an der Oberfläche skizziert. Mit der Flachbandpotentialverschiebung steigt die Zustandsdichte  $D_{Red}$  an der Valenzbandkante wieder an und der Ladungstransfer wird beschleunigt.

Die Aufladung der Oberfläche ist wahrscheinlich auf die Bildung von Oberflächenzuständen zurückzuführen, wie auch schon im Fall der CdTe-Elektroden vermutet wurde. Ob die Oberflächenzustände selbst am Ladungstransfer beteiligt sind, bleibt allerdings unklar.

### 7.3.2 Bandposition in Hexacyanoferrat

Die Bandlage der polykristallinen Elektroden in Hexacyanoferrat-Elektrolyt liegt dagegen bei positiveren Potentialen, wie aus *Abb. 7.3.1 & 7.3.3* zu erkennen ist. Neben der Bandlage für den Hexacyanoferratelektrolyt mit und ohne Cyanid ist auch noch das Potential maximaler Lumineszenz (in Anwesenheit von Cyanid) eingezeichnet (*Abb. 7.3.3*).

Im Unterschied zu den polykristallinen Elektroden in Polysulfid zeigt sich in Hexacyanoferrat-Elektrolyt keine einheitliche Abhängigkeit der Lage von  $E_c^s$  von der Zusammensetzung. Zwar liegt das Flachbandpotential der CdTe-Elektrode deutlich negativer als das der CdSe-Elektrode, der Verlauf  $E_c^s$  gegen die Zusammensetzung zeigt jedoch ein Minimum für einen Selengehalt zwischen 0.63 und 0.4. Dieses Minimum ist sowohl mit als auch ohne zusätzliches Cyanid zu beobachten. Die Werte für die cyanidhaltige Lösung sind um ca. 200 bis 300 mV zu negativeren Werten verschoben und bestätigen die starke Wechselwirkung des Cyanids mit der Cd-Chalkogenid-Oberfläche.

Eine Erklärung für das Minimum in der Bandlage ist vermutlich in der Wechselwirkung der Halbleiteroberfläche mit dem Redoxsystem zu sehen. Wie in *Kapitel 5.3* schon diskutiert worden ist, sind an CdSe-Elektroden Adsorbate beobachtet worden, die aus einem dem Berliner Blau analogen Komplex bestehen [52, 53, 54]. Die Zusammensetzung dieses Komplexes wird von Bocarsly et al. mit  $K_{1/2}[CdFe(CN)_6]$  beschrieben [57]. Wie seine Untersuchungen zeigen, bilden sich dabei dickere Schichten aus, die in der

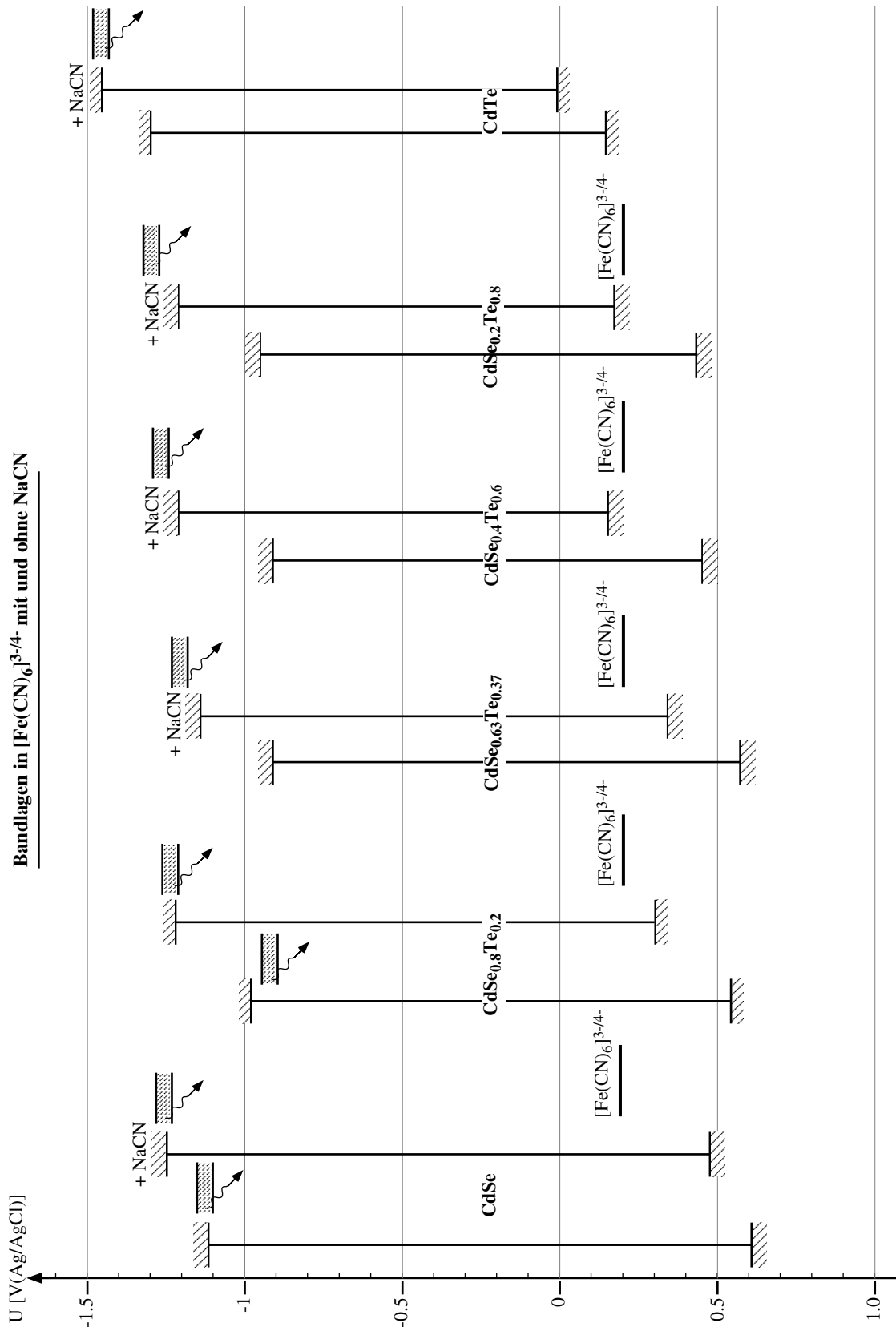


Abb. 7.3.3: Banddiagramme für die  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter in Hexacyanoferrat-Elektrolyt. In Anwesenheit von Cyanid sind die Bänder jeweils zu negativeren Werten verschoben. Zusätzlich ist noch der Potentialbereich maximaler Lumineszenz für den cyanidhaltigen Elektrolyten eingezeichnet.

Lage sind, die CdSe-Halbleiter-Elektrode zu stabilisieren. Die Elektrode reagiert dabei recht empfindlich auf die Art der Präparation und die Wellenlänge der Belichtung [57]. Die Empfindlichkeit dieses Schichtwachstums wird auch an den unterschiedlichen Flachbandpotentialen der CdSe-Elektroden deutlich. So zeigen frisch präparierte Elektroden ein deutlich negativer liegendes Flachbandpotential als länger belichtete Elektroden.

Aufgrund der Verschiebung der Flachbandpotentiale nach intensiver Belichtung wird die Ausbildung derartiger Schichten und deren Einfluß auf die Bandlage verdeutlicht. Eine Schichtbildung ist vermutlich auch für die Bandlage der ternären  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter verantwortlich zu machen. Die verschiedenen Flachbandpotentiale sind dabei auf eine unterschiedliche Ausbildung der Schichten zurückzuführen. Die starke negative Verschiebung im Falle des CdTe wird durch das andere Kristallgitter verursacht. So kristallisiert CdTe in der kubisch dichtesten Packung, während CdSe und die Mischverbindungen hexagonale Kristallmodifikation besitzen [104].

Für die Valenzbandkante ist das Minimum weniger stark ausgeprägt, weil sich mit zunehmendem Tellurgehalt die Bandlücke ändert. Tendenziell sinkt deswegen der Abstand zwischen der Valenzbandkante und dem Redoxpotential ab. Für alle Cd-Chalkogenid-Halbleiter liegt die Valenzbandkante um maximal 400 mV unterhalb des Redoxpotentials. Da selbst im Falle maximalen Abstands ( $E_v^s - E_{Red}$ ) noch Elektrolumineszenz zu beobachten ist (CdSe-Elektrode ohne Cyanid), kann davon ausgegangen werden, daß bei allen ternären Halbleitern - selbst in Abwesenheit von Cyanid - die Injektion von Löchern erfolgt. So wird bei den mischkristallinen Materialien mit  $x=0.63-0.2$  allein aufgrund einer unzureichenden Detektionsempfindlichkeit keine Lumineszenz beobachtet. Die niedrigeren Lumineszenzintensitäten werden bei den polykristallinen Halbleitermaterialien durch eine verstärkte Rekombination über Störstellen verursacht, die allein schon durch die vorhandenen Korngrenzen ansteigt. Im Gegensatz zu den Vorwärtsströmen in Anwesenheit des Polysulfidredoxsystems handelt es sich bei der Reduktion des Hexacyanoferrat-Redoxsystem also um einen Valenzbandprozeß.

In Anwesenheit von Cyanid werden dagegen in allen Fällen Lumineszenzsignale gemessen. Aufgrund der zu negativeren Potentialen verschobenen Bandlage sind die maximalen Lumineszenzintensitäten größer als in cyanidfreier Lösung (soweit beobachtbar). Dies trifft aber nicht zwangsläufig auf den gesamten Potentialbereich zu, wie *Abb. 6.6.3* zeigt. So ist für den Fall der  $\text{CdSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ -Elektrode der Lumineszenzverlauf entsprechend dem Flachbandpotential in cyanidfreier Lösung zu positiveren Werten verschoben. Das Lumineszenzmaximum ist allerdings in Anwesenheit von Cyanid fast zehnmal so groß (*Abb. 6.6.3*). Wie schon in *Kapitel 5.3.4* erwähnt wurde, ist das Lumineszenzsignal aber nicht durch die Kinetik der Injektion von Ladungsträgern, sondern durch die Löcherkonzentration im Innern ( $p_x$ ) bestimmt. Damit ist die Lumineszenzintensität an die Bandverbiegung gekoppelt, während die Injektion von Löchern annä-



hernd diffusionskontrolliert abläuft. Die Maxima in der Lumineszenzkurve sind dann durch die Löschung der Lumineszenz, also durch die Bildung von elementarem Cadmium, verursacht.

Auffällig ist die gute Korrelation der Lumineszenzmaxima mit den Werten für die Leitungsbandkante an der Oberfläche (*Abb. 7.3.3*). Sie demonstriert die Verflechtung der Bandlage mit der (reduktiven) Korrosion der Cd-Chalkogenid-Halbleiter, die offensichtlich eng an das Cd/Cd(II) -Redoxpaar gekoppelt ist. Dieser Effekt wird auch durch die Flachbandpotentialverschiebung in Anwesenheit von Cyanid gestützt, die durch den Wechsel vom Cd/Cd(OH)<sub>2</sub>- zum Cd/[Cd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Redoxpaar hervorgerufen wird.

## 8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das photoelektrochemische Verhalten von Cd-Chalkogenid-Elektroden untersucht. Messungen an einkristallinen CdSe- und CdTe-Elektroden wurden durchgeführt, um ein besseres Verständnis des Ladungstransfers zu erhalten. Die hieraus gewonnenen Daten wurden dann auf polykristalline  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleiter übertragen. Zur Verwendung kam dabei sowohl das Polysulfid- als auch das Hexacyanoferrat-Redoxsystem. Für letzteres Redoxsystem wurde dabei eingehend der Effekt zusätzlichen Cyanids untersucht.

Die Photoelektrochemie der Cd-Chalkogenide zeugt von starken Wechselwirkungen der Halbleiteroberfläche mit dem Redoxsystem. Bezogen auf den Wert in alkalischem Elektrolyten (ohne zusätzliches Redoxsystem) wird sowohl in Polysulfid als auch in Hexacyanoferrat-Elektrolyt eine negative Verschiebung des Flachbandpotentials beobachtet. Die starken Wechselwirkungen sind in Polysulfidelektrolyt auf die Adsorption von Sulfid zurückzuführen. Die Lage der Leitungsbandkante an der Oberfläche ist dann gegenüber dem Wert in alkalischer Lösung (ohne Sulfid) um mehrere 100 mV zu negativeren Werten verschoben. Unter Belichtung ist im Fall der CdSe-Elektrode keine Flachbandpotentialverschiebung bis zu Stromdichten von  $40 \text{ mA/cm}^2$  zu beobachten. Der Ladungstransfer kann also annähernd ungehemmt stattfinden.

Anders ist die Situation für die belichtete CdTe-Elektrode. Hier sind unter Belichtung schon bei niedrigen Stromdichten Verschiebungen des Flachbandpotentials in positive Potentialrichtung zu beobachten, so daß auf eine stärker gehemmte Oxidationsreaktion geschlossen werden kann. Verständlich wird dieser Effekt durch den erheblich kleineren Abstand zwischen dem Valenzband und dem Redoxpotential, der nur noch ca. 300 mV (bei CdSe: 900 mV) beträgt. Neben dem deutlich negativeren Flachbandpotential ist hierfür auch die kleinere Bandlücke des CdTe (1.49 eV) verantwortlich. Bei stärkerer Belichtung ist sogar eine Blockierung des Ladungstransfers zu beobachten. Das  $\text{CdTe}/\text{S}^{2-}/\text{S}_x^{2-}$ -System ist also nicht stabil.

Die Lage der Leitungsbandkante für die Cd-Chalkogenide in Hexacyanoferrat-Elektrolyt ist gegenüber den Werten in Polysulfid um ca. 400 mV zu positiveren Potentialen verschoben. Die Differenz  $E_v^s - E_{Red}$  ist allerdings aufgrund des deutlich positiveren Redoxpotentials in allen Fällen kleiner als für das Polysulfid-Redoxsystem. Entsprechend werden schon für den Fall der CdSe-Elektrode Flachbandpotentialverschiebungen unter Belichtung beobachtet.

Die Bandlage der CdSe-Halbleiter in Hexacyanoferratelektrolyt ist komplex. So zeigen frisch präparierte Elektroden ein negativeres Flachbandpotential als solche, die längere Zeit belichtet werden. Bei ersteren Elektroden konnte durch Elektrolumineszenzmessungen nachgewiesen werden, daß die oxidierte Hexacyanoferratspezies Löcher ins Valenzband injiziert. Wird die Elektrode nicht in Vorwärtsrichtung polarisiert, führt die Injektion von Löchern zur Korrosion. Die dabei entstehenden Korrosionsprodukte bil-

den eine Deckschicht, die das Flachbandpotential soweit positiv verschiebt, bis die Injektion von Löchern vernachlässigbar ist. Letztere Elektroden zeigen dann über längere Zeit stabiles Verhalten. Die genaue Zusammensetzung dieser Schicht ist noch unklar, eine Beteiligung eines Cd-Hexacyanoferratkomplex ist jedoch wahrscheinlich [57, 55].

Die Zugabe von Cyanid zum Hexacyanoferratelektrolyt verschiebt das Flachbandpotential um ca. 200 mV negativ. Ähnlich der Situation in Polysulfid ist auch in cyanidhaltiger Lösung eine starke Wechselwirkung mit der CdSe-Oberfläche zu beobachten. Die starke Affinität des Cyanids zum Cd bzw. Selen wird auch durch die Bildung eines Cd-Komplexes ( $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ ) bzw. von  $\text{SeCN}^-$  verdeutlicht. Aufgrund der negativ verschobenen Bänder sinkt der Abstand der Valenzbandkante zum Redoxsystem und man beobachtet deutlich größere Elektrolumineszenzerscheinungen als ohne Cyanid.

Unter Belichtung zeigen die CdSe-Elektroden einen ähnlichen Alterungseffekt wie in cyanidfreien Lösungen. Die Leerlaufspannung ist zwar entsprechend des negativeren Flachbandpotentials verschoben, die Photostromkurve zeigt aber einen deutlich flacheren Anstiegsbereich, so daß die  $j/U$ -Kurven mit und ohne Cyanid annähernd im gleichen Potentialbereich sättigen. Es ist lediglich eine Erhöhung der maximalen Stromdichte zu beobachten, so daß nur eine geringfügige Verbesserung des Wirkungsgrades auftritt.

Die CdTe-Halbleiter zeigen in Hexacyanoferrat-Elektrolyt weder mit noch ohne Cyanid stabiles Verhalten. Da das Redoxsystem unterhalb der Valenzbandkante liegt, kann die Injektion von Löchern ungestört ablaufen, sofern keine Korrosionsprodukte zur Aufladung der Oberfläche und einer entsprechenden Flachbandpotentialverschiebung führen. Letztere Situation wird in cyanidfreier Lösung unter Belichtung beobachtet. Hier führen die Korrosionsprodukte zu einer Deckschicht, die den weiteren Ladungstransfer verhindert.

In Anwesenheit von Cyanid werden dagegen stabile Photoströme (bis zu  $1.5 \text{ mA/cm}^2$ ) erhalten. Diese führen allerdings nicht zur Oxidation des Redoxsystems sondern zur Korrosion des Halbleiters. Während unter Belichtung die photogenerierten Löcher den Halbleiter korrodieren lassen, ist im Dunkeln die Injektion von Löchern aus dem Elektrolyten für die Zersetzung des Halbleiters verantwortlich. Die Abnahme der  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Konzentration steht dabei im Verhältnis 1:6 gegenüber dem Abtrag von CdTe, so daß sich folgende Korrosionsreaktion verifizieren läßt:



Die Korrosion des CdTe läuft unter den hier verwendeten Konzentrationen diffusionskontrolliert ab und ist in alkalischer Lösung an die Anwesenheit von Cyanid gebunden, weil die Löslichkeit des sich andernfalls bildenden Cadmiumhydroxid nur gering ist. Wie diese Untersuchungen zeigen, ist das Hexacyanoferrat/Cyanid-System eine geeignete Lösung zum Ätzen von CdTe-Halbleitern.

Das Vorwärtsstromverhalten der Cd-Chalkogenid-Halbleiter ist komplex. Im Fall des Hexacyanoferrat-Redoxsystems zeigen die Elektrolumineszenzmessungen zweifelsfrei, daß eine Injektion von Ladungsträgern ins Valenzband erfolgt und diese mit Leitungsbandelektronen rekombinieren. Die Bildung von Cd-Metall, die auch durch die Löschung der Lumineszenz im Bereich der Reduktionsstufe bestätigt wird, kann jedoch nur über das Leitungsband erfolgen. Es liegt hier also ein gemischter Prozeß vor, bei dem sowohl das Valenz- als auch das Leitungsband beteiligt ist.

Im Fall des Polysulfid-Redoxsystems ist aufgrund des deutlich größeren Abstandes zwischen dem Redoxpotential und der Valenzbandkante an der Oberfläche die Injektion von Löchern ins Valenzband vernachlässigbar, so daß allein das Leitungsband am Ladungstransfer in Vorwärtsstromrichtung beteiligt ist.

Bei beiden Redoxsystemen wird das Vorwärtsstromverhalten entscheidend durch die Zersetzung des Halbleiters beeinflußt. Neben der Reduktion des Redoxsystems findet also auch die reduktive Korrosion des Halbleiters statt. Das dabei entstehende elementare Cadmium ist für die induktive Hysterese der Vorwärtsstromkennlinien verantwortlich.

Ternäre  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Elektroden sind aus den stöchiometrischen Mengen der gereinigten CdSe und CdTe-Verbindungen gesintert worden. Die Bandlücke der ternären Materialien ändert sich nicht linear mit  $x$ , sondern es wird ein Minimum bei einem Selengehalt von  $x = 0.4$  erhalten. Die minimale Bandlücke von ca. 1.36 eV liegt dabei im optimalen Bereich der photoelektrischen Umwandlung von Sonnenlicht (bezogen auf AM 1.5-Spektrum, vgl. [101]). Mit steigendem Tellurgehalt sinkt die Leitfähigkeit, weil die Konzentration der Donatoren abnimmt. Die Neigung zur Eigendotierung, die hauptsächlich durch Se- bzw. Te-Vakanzen gebildet werden, sinkt also. Damit besteht die Chance, daß – wie im Fall des CdTe – auch p-dotiertes  $\text{CdSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$  herstellbar ist.

Die Quantenausbeuten der polykristallinen CdSe-Elektrode sind ähnlich hoch wie die der einkristallinen Halbleiters und demonstrieren die gute Qualität der gesinterten Elektroden. Die mit steigendem Tellurgehalt abnehmenden Quantenausbeuten deuten jedoch an, daß der Sinterungsprozeß bei den ternären Halbleitern zu weniger perfekten Elektroden mit einer größeren Fehlstellendichte führt.

Die  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Verbindungen sind ein interessantes Halbleitermaterial, das sich aufgrund seiner günstigen Bandlücke und den hohen Absorptionskoeffizienten für solare Anwendungen empfiehlt. Die minimale Bandlücke von ca. 1.36 eV verspricht hohe Wirkungsgrade für die solare Nutzung.

Die starke Neigung zur anodischen als auch kathodischen Korrosion verkomplizieren jedoch die Einsetzbarkeit in photoelektrochemischen Systemen, so daß bisher nur Redoxsysteme, die zu einer starken Wechselwirkung mit der Oberfläche neigen, zu stabilen photoelektrochemischen Zellen geführt haben. Hier ist weiterer Forschungsbedarf vorhanden, um die Nutzung von neuen schnellen Redoxsystemen und die Verwendung organischer Elektrolyte zu untersuchen.

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, 37 (1972).
- [2] S. Licht, R. Tenne, G. Dagan, G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, R. Triboulet, J. Rioux, C. Levy-Clement; *Appl. Phys. Lett.*, 46(6) (1985), 608-10.
- [3] B.A. Parkinson, A. Heller, B. Miller; *Appl. Phys. Lett.* 33 (1978), 521.
- [4] A. Heller, B. Miller, F. Thiel, *App. Phys. Lett.* 38, 282 (1981).
- [5] S. Menezes, H.J. Lewerenz, K.J. Bachmann, *Nature* 307(1983), 615.
- [6] G. Kline, K. Kam, D. Canfield, B.A. Parkinson, *Sol. Energy. Mater.* 4 (1981), 301.
- [7] C.M. Lieber, C.M. Gronet, N.S. Lewis, *Nature* 307 (1984), 533.
- [8] C.M. Gronet, N.S. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983), 115.
- [9] C.M. Gronet, N.S. Lewis, G. Cogan, J. Gibbons, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 80 (1983), 1152.
- [10] K. Nakatani, S. Matsumura, H. Tsubomura, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978), 408.
- [11] R. Memming, "Photoinduced Charge Transfer Prozesse at Semiconductor Electrodes and Particles"; in: *Topics in Current Chemistry* 169; 106-76, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1994).
- [12] W. Gissler, R. Memming; *Proceeding European Conference on Solar Cells; Luxembourg* (1977), 425-435.
- [13] R. Memming, "Charge transfer processes at semiconductor electrodes"; in: *Electroanal. Chem.* 11; 1-84, A.F. Bard, Marcel Decker, New York (1979).
- [14] R.N. Pandey, K.S.C. Babu, O.N. Srivastava; *Progress in Surface Science* 52: 3 (1996), 125-192.
- [15] S. Licht, G. Hodes, R. Tenne, J. Manassen; *Nature*, 326 (1987), 863-4.
- [16] A.M. Becka, C.J. Miller; *J. Phys Chem.* 96 (1992), 2657-2668.
- [17] J. Rimmasch, Dissertation, Universität Hamburg (1992).
- [18] A. Helmboldt, Dissertation, Universität Hannover (1993).
- [19] C. Herrmann, G. Perrault, A. Pilla; *Anal. Chem.*, 40 (1968), 1173.
- [20] J. Deppe, Diplomarbeit, Universität Hannover (1992).
- [21] I. Uhlendorff, Dissertation, Universität Hamburg (1994).
- [22] R.D. Rauh; in: "Semiconductor Electrodes"; 277-327, H.O. Finklea, Elsevier; Amsterdam- Oxford-New York-Tokyo (1988).
- [23] S.M. Sze; "Physics of Semiconductor Devices"; 369; Wiley & Sons, New York (1981).
- [24] Ch. Weißmantel, C. Hamann; "Grundlagen der Festkörperphysik", Springer-Verlag, Berlin (1979).
- [25] E.H. Rodericks, R.H. Williams; "Metal-Semiconductor Contacts"; Clarendon Press, Oxford (1988).

- [26] R. Tenne; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85 (1981), 413-21.
- [27] R. Tenne, G.Hodes; Surf. Sci., 135, , 453-78 (1983), 453-478.
- [28] F. Decker, D.A. Soltz, L. Cescato; Electrochimica Acta 38, 1 (1993), 95-99.
- [29] R. Tenne, W. Giriat; J. Electroanal. Chem. 186 (1985), 127-37.
- [30] R. Jäger-Waldau, R. Tenne, N. Stücheli, H. Flaisher, M. Braun, M. Lux-Steiner, E. Bucher, W. Kerfin, R. Braun, W. Koschel; "Polycrystalline Semiconductors"; Springer Verlag; Proceedings in Physics (1989), 257-61.
- [31] R. Tenne, V. Marcu, N. Yellin, Appl. Phys. Lett. 45 (1984), 1219.
- [32] R. Garuthara, M. Tomkiewicz, R. Tenne; Phys Rev. B 31 (12) (1985), 7844-49.
- [33] E. Galun, G. Hodes, M. Peisach, E. Muranevich, R. Tenne; J. Cryst. Growth 117 (1992), 1-4.
- [34] O. Goede, D. Hennig, "II-VI-Halbleiter"; in: "Verbindungshalbleiter", 128-200; K. Unger, H. Günther; Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig (1986).
- [35] V. Marcu, R. Tenne, I. Rubinstein, J. Electrochem. Soc. 133(6) (1986), 1143-48.
- [36] A Heller, K C Chang, B Miller; J. Electrochem. Soc., 124(5) (1977), 697-700.
- [37] G. Hodes; Nature, 285 (5) (1980), 29-30.
- [38] S. Licht; Nature, 330(6144) (1987), 148-51.
- [39] S. Licht; J. Phys. Chem., 90(6) (1986), 1096-9.
- [40] S. Licht, J. Manassen; G. Hodes; J. Electrochem. Soc., 133(2) (1986), 272-7.
- [41] S. Licht, J. Manassen; J. Electrochem. Soc., 133(2) (1986), 277-80.
- [42] S. Licht, J. Manassen; J. Electrochem. Soc., 132(5) (1985), 1076-81.
- [43] S. Licht, R.Tenne, H. Flaisher, J. Manassen; J. Electrochem. Soc., 131(4) (1984), 950-1.
- [44] S. Licht, R. Tenne, H. Flaisher, J. Manassen; J. Electrochem. Soc., 133(1) (1986), 52-9.
- [45] D. Harris, J. Winnick, P.A. Kohl; J. Electrochem. Soc. 140(9) (1993), 2581-2588.
- [46] M. Pourbaix; "Atlas d'Equilibres Electrochimiques", Gauthier-Villars & Cie (1963).
- [47] A.J. Bard; "Standard Electrode Potentials", Marcel Dekker.
- [48] K.C. Mills; "Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides"; Butterworth, London (1984).
- [49] O. Kubaschewski, E.L. Evans, C.B. Alcock; "Metallurgical Thermochemistry"; 4th ed., Pergamon Oxford (1967), 303.
- [50] S. Licht, D. Peramunage; Nature 345, 6273 (1990), 330-33.
- [51] K. Siemoneit; Dissertation, Universität Oldenburg (1998).
- [52] D.J. Arent, C. Hidalgo-Luangdilok, J.K.M. Chun, A.B. Bocarsly; R.E. Woods; J. Electroanal. Chem. 328 (1992), 295-310.
- [53] H.D. Rubin, B.D. Humphrey, A.B. Bocarsly; Nature 308, 22 (1984), 339-41.

- 
- [54] H.D. Rubin, D.J. Arent, A.B. Bocarsly; *J. Electrochem Soc* 132 (1985), 523-524.
- [55] N.R. de Tacconi, N. Myung, K. Rajeshwar; *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 6103-9.
- [56] R.G. Wheeler, J.D. Dimmock; *Phys. Rev.* 125 (1962), 1805.
- [57] D. J. Arent, H. D. Rubin, Y. Chen, A. B. Bocarsly; *J. Electrochem. Soc.* 139, 10 (1992), 2705-11.
- [58] A. Meier; Dissertation, Universität Hamburg (1995).
- [59] H. Loewe, P. Keppel, D. Zach; "Halbleiterätzverfahren"; Akad.-Verlag, Berlin (1990).
- [60] K. Tsvetkova, K. Kochev; *Sol. Energy Mat.* 31: 3 (1993), 429-435.
- [61] C. Synowitz, K. Schäfer; *Chemikerkalender*, Springer Verlag, Berlin · Heidelberg · New York (1984).
- [62] W. Giggenbach, *Inorg. Chem.* 13, 1730-33 (1974).
- [63] S. Licht, J. Davis; *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), 2540-45.
- [64] A.B. Ellis, S.W. Kaiser, J.M. Bolts, M.S. Wrighton; *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (9) (1977), 2839-48.
- [65] A. Heller, G.P. Schwartz, R.G. Vadimsky, S. Menezes, B. Miller; *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978), 1156-60.
- [66] G. Hodes, B. Miller; *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), 2097-2103.
- [67] G. Hodes, J. Manassen, D. Cahen, *Nature* 261 (1976), 403.
- [68] P. Allongue, H. Cachet, M. Froment, R. Tenne; *J. Electroanal. Chem.*, 269 (1989), 295 - 304.
- [69] P. Allongue, H. Cachet, *Electrochimica. Acta*, 33 (1988), 79.
- [70] K.W. Frese; *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983), 28-33.
- [71] K.W. Frese, Jr.; *Appl. Phys. Lett.* 40(3) (1982), 275-7.
- [72] A. Kampmann, Dissertation (1992), Düsseldorf.
- [73] K.W. Frese; *J Appl. Phys.* 53(3) (1982), 1571-76.
- [74] A. Kampmann, V. Marcu, H.H. Strehblow, *J. Electroanal. Chem.* 280 (1990), 91-103.
- [75] D. Meissner, I. Lauermann, R. Memming, B. Kastening; *J. Phys. Chem.*, 92 (1988), 3484-88.
- [76] P. Allongue, H. Cachet; *Ber. Bunsenges. Phys Chem.* 92 (1988), 566-572.
- [77] L.J. Brillson; *Surf. Science* 69 (1977), 62-68.
- [78] L.J. Nicastro, E.L. Offenbacher; *RCA Rec. B* 7 (1973), 2251.
- [79] R.H. Bube, L.A. Barton; *J. Chem. Phys.* 29 (1958), 128.
- [80] R. Haak, D. Tench; *J. Electrochem. Soc.* 131 (2) (1984), 275-83.
- [81] P. Allongue, R. Tenne; *J. Electrochem. Soc.*; 138(1) (1991), 261-8.
- [82] J.O. Mccaldin, T.C. McGill, C.A. McEad; *Phys Rev. Lett.* 36 (1976), 56.
- [83] M.X. Tan, P.E. Laibinis, S.T. Nguyen, J.M. Kesselman, C.E. Stanton, N.S. Lewis; *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 41 (1994), 21-144.
- [84] Landolt-Börnstein; *New Series III*, 17a (1982), 210.

- [85] Gmelin, Se: Vol. A3 (1981), 322.
- [86] A.J. Bard, A.B. Bocarsly, F-R.F. Fan, E.G. Walton, M.S. Wrighton; *J. Am. Chem. Soc.* 102:11 (1980), 3671-77.
- [87] R.E. Hollingsworth, J.R. Sites; *J. Appl. Phys.* 53 (1982), 5357.
- [88] A.A. Burk, P.B. Johnson, W.S. Hobson, A.B. Ellis; *J. Appl. Phys.* 53 (1982), 5357.
- [89] H.H. Streckert, J.-r. Tong, M.K. Carpenter, A.B. Ellis, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982), 772.
- [90] A.R. de Witt, J.J. Kelly, *J. Electroanal. Chem.* 336 (1992), 125.
- [91] D. Harris, J. Winnick, P.A. Kohl; *J. Electrochem. Soc.* 140:9 (1993), 2581-2588.
- [92] D. Meissner; Dissertation, Hamburg (1988).
- [93] A. Meier, I. Uhlendorff, D. Meissner; *Electrochimica Acta.* 40:10 (1995), 1523-35.
- [94] R.A. Batchelor, A. Hamnett, "Surface States on Semiconductors"; in: *Modern Aspects of Electrochemistry* (Vol. 22); 265-415, J. O'M. Bockris, B.E. Conway, R.E. White, Plenum Press, New York, London (1992).
- [95] D. Vanmaekelbergh, W.P. Gomes, F. Cardon; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985), 994.
- [96] D. Vanmaekelbergh; *Electrochimica Acta* 42: 7 (1997), 1121-1134.
- [97] D. Mao, K.-J. Kim, A. Frank; *J. Electrochem. Soc.* 142, 6 (1995), 1869-1873.
- [98] S. Licht, F. Forouzan; *J. Electrochem. Soc.* 142, 5 (1995), 1546-1551.
- [99] S. Licht, D. Peramunage; *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2 (1992), L23-L26).
- [100] I. Uhlendorf, R. Reineke-Koch, R. Memming; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99, 9 (1995), 1082-90 .
- [101] R. Reineke, Dissertation , Hamburg (1988).
- [102] G.H. Schoenmakers, R. Waagenaar, J.J. Kelly; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100: 7 (1996), 1169-75.
- [103] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening; *J. Phys. Chem.*, 92 (1988), 3476-83.
- [104] M. Altosaar; Universität Tallinn (1995); persönliche Mitteilung.
- [105] S. Seto, A. Tanaka, Y. Masa, M. Kawashima; *J. Crystal Growth* 117 (1992), 271-75.
- [106] K. Jacobs, K. Kreher, K. Unger, "III-V-Halbleiter"; in: "Verbindungshalbleiter", 20-127; K. Unger, H. Günther; Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig (1986).
- [107] W.W. Gaertner; *Physical Review* 116:1 (1959), 84-8.
- [108] H.J. Möller, "Semiconductors for Solar Cells"; Artech House, Boston London (1993).
- [109] Tomokage; *J. Appl. Phys.* 77:5(1995); 2041-204.
- [110] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 24 (1965), 966.
- [111] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. NF* 26 (1960), 223.
- [112] H.A. Bethe, MIT Radiation Lab. Rep. (1942), 43-12.



- 
- [113] W.W. Gärtner; *Physical Review* 116:1 (1959), 84-8.
- [114] Z.C. Feng, P. Becla, L.S. Kim, S. Perkowitz, Y.P. Feng, H.C. Poon, K.P. Williams, G.D. Pitt; *J Cryst. Growth* 138 (1994), 239-432.
- [115] A.M. Pavelets, S.Y. Pavelets, T.M. Svanidze; *Semiconductors* 29: 6 (1995), 550-551.
- [116] Landolt-Börnstein; *New Series III*, 22a, 210.
- [117] R.A. Marcus; *Angewandte Chemie* 105: 8 (1993), 1161-1280.
- [118] J.J. Kelly, R. Memming; *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982), 730.
- [119] P. Allongue, S. Blonkowski, E. Souteyrand; *Electrochimica Acta*, 37, 5 (1992), 781-797.
- [120] W. Vielstich, W. Schmickler; "Elektrochemie II", *Grundzüge der physikalischen Chemie*, Steinkopf Verlag, Darmstadt (1976).
- [121] A. Meier; S.S. Kocha, M.C. Hanna, A.J. Nozik, K. Siemoneit, R. Reineke-Koch, R. Memming; *J. Phys. Chem. B*, 101, 36 (1997), 7038.
- [122] J. E. Huheey,; "Anorganische Chemie", *Walter de Gruyter* (1988), 140.
- [123] R. Reineke-Koch, unveröffentlicht.



# Tabellarischer Lebenslauf

*von Christian Wirts*

- 19.11.64 geboren in Hannover.
- 1971-1975 Grundschule Wasserkampstraße Hannover Kirchrode.
- 1975-1994 Gymnasium Schillerschule Hannover..
- 1984-1986 Wehrdienst an der Marinewaffenschule Eckernförde, bzw. Zivildienst im Taubblindenzentrum Hannover.
- 1986 Beginn des Chemie-Studiums an der Universität Hannover.
- 1988 Vordiplomprüfung.
- Feb. 1992 Abschluß der Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchungen zur Peroxidbildung an Halbleitern mit großer Bandlücke". Die Arbeit wurde in der Zeit von Juli 91 bis Feb. 92 am Institut für Solarenergieforschung in Hannover unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Memming und Prof. Dr. Heidberg durchgeführt.
- Mai 1992 Beginn der Promotion am Institut für Solarenergieforschung unter Leitung von Professor Dr. Memming mit dem Thema "Photoelektrochemische Untersuchungen von binären und ternären  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ -Halbleitern".
- 1992-1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am ISFH in der Abteilung Photoelektrochemie. Durchführung von Forschungsaufgaben in den BMBF-Projekten: "Solarinduzierte photoelektrochemische Prozesse an Halbleiterelektroden und -partikeln" und "Energiespeichernde photoelektrochemische Solarzellen".