

Strukturelle und physikalisch-chemische Eigenschaften von Übergangsmetallchalkogeniden als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung

vorgelegt von
Dipl.-Ing.
Andreas Kratzig
geb. in Berlin

von der Fakultät VI – Planen Bauen Umwelt
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Wilhelm Heinrich
Gutachter:	Prof. Dr. Gerhard Franz
Gutachter:	Prof. Dr. Sebastian Fiechter

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 16.09.2014

Berlin 2014
D 83

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbständig und eigenhändig angefertigt zu haben.

Berlin, den 15. Juli 2014

Andreas Kratzig

Kurzfassung

Zielstellung dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten auf leitenden Substraten als Elektroden für die (lichtgestützte) Wasseroxidation. Ausgehend von den Disulfiden wie RuS_2 , CoS_2 und MnS_2 mit Pyritstruktur wurden halbleitende und leitende Übergangsmetallchalkogenide, die sich durch eine Reihe positiver Eigenschaften (hohes Absorptionsvermögen α , Bandlückenenergie E_g , Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit, Stabilität bei der Katalyse ect.) für die Wasserspaltung auszeichnen, als Dünnschichten mittels reaktivem Magnetron-Sputtern abgeschieden. Es bildeten sich ausgehend von metallischen Targets und den Reaktivgasen H_2S bzw. O_2 die angestrebten sulfidischen (RuS_2 , CoS_2) bzw. oxidischen ($\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) Phasen. Einzig MnS_2 konnte trotz Variation der Sputterbedingungen und anschließender Nachbehandlung in S-Atmosphäre nicht realisiert werden.

RuS_2 zeigt eine eindeutige Beziehung zwischen opto-elektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften und der kristallographischen Orientierung der Schichten. Je stärker eine Schicht [100]-orientiert ist, umso höher ist deren Absorptionsvermögen und Bandlücke bzw. umso katalytisch aktiver und stabiler ist diese. Ein (geringer) positiver Einfluss gegenüber den Eigenschaften ist ebenfalls mit steigendem Kristallinitätsgrad erkennbar. Im System Co-S bildeten sich beim Sputterprozess neben dem angestrebten CoS_2 mit steigender Abscheidetemperatur die Sulfide Co_3S_4 , CoS sowie Co_9S_8 . Alle Co_xS_y -Phasen sind opto-elektrisch durch einen metallischen Charakter gekennzeichnet und verhalten sich elektrochemisch instabil. In Abhängigkeit des pH-Wertes des Elektrolyten äußert sich dies in der Auflösung bzw. Umwandlung (Oxid, Hydroxid) der Schichten innerhalb des ersten Zyklovoltammogramms. Bei Mn_xS_y konnten ausschließlich hochhohmiges $\gamma\text{-MnS}$ ($\leq 140^\circ\text{C}$) bzw. $\alpha\text{-MnS}$ ($\geq 350^\circ\text{C}$) mit deutlich [00.1]- bzw. [100]-orientiertem Kristallwachstum abgeschieden werden. Der Phasenübergang vollzieht sich durch rekonstruktive Umwandlung, so dass beide Phasen in einem weiten Temperaturbereich simultan auftreten können. Die hohen Bandlückenenergien beider MnS-Phasen korrelieren mit den niedrigen Leitfähigkeiten (Isolatoren), wodurch eine elektrochemische Charakterisierung der Schichten nicht möglich war. Die gesputterten $\beta\text{-MnO}_2$ - bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ - Schichten zeichnen sich durch hohe Absorptionsvermögen und Bandlücken sowie eine gute Leitfähigkeit und eine deutliche n-Leitung aus. Es ist hierbei eine eindeutige Beziehung zwischen opto-elektrischen bzw. elektrochemischen Eigenschaften und der Dichte an Sauerstoff-Fehlstellen zu beobachten. Variierende Oxidationszustände von $\text{Mn}^{(2+/3+/4+)}$ bei den Mn_xO_y -Phasen führen hierbei zu unterschiedlichen Bandlücken und Leitfähigkeiten bzw. beeinflussen stark deren katalytische Aktivität und die stromtragenden Reaktionsmechanismen zur Wasseroxidation. Verglichen mit Literaturwerten für Mn_xO_y bzw. dem in dieser Arbeit betrachteten RuS_2 zeichnen sich $\beta\text{-MnO}_2$ - bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ durch eine ausgezeichnete katalytische Aktivität, sehr niedrige Überspannung bei der O_2 -Entwicklung sowie durch hohe und stabile Stromdichten aus.

Alle gesputterten Schichten besitzen einen stark p- bzw. n-leitenden Charakter, was mit einer hohen Dichte an Fehlstellen (Punktdefekte von S bzw. O) im Material erklärbar ist. Diese resultieren sehr wahrscheinlich aus dem energiereichen Ionen-Bombardement während des Sputterprozesses und verursachen die Intrabandzustände, die das opto-elektrische Verhalten (E_g , α , ρ , Schichtfarbe) stark beeinflussen. Der ausbleibende Photoeffekt bei den halbleitenden Schichten kann ebenfalls mit der hohen Fehlstellenkonzentration erklärt werden, die zu einer hohen Rekombinationsrate angeregter Elektronen-Loch-Paare beitragen.

Abstract

The aim of this study was the preparation and characterization of thin films on conductive substrates as electrodes for (light-induced) water oxidation. Based on disulfides such as RuS_2 , CoS_2 and MnS_2 with pyrite structure, (semi-)conductive transition metal chalcogenides were prepared by reactive magnetron-sputtering. These compounds are distinguished by certain positive properties for water splitting such as high absorption coefficient α , band gap energy E_g , charge carrier density and mobility and electrochemical stability. Using metallic targets (Ru, Co, Mn) and reactive gases (H_2S , O_2) the required sulfides (RuS_2 , CoS_2) and oxides ($\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) were deposited. Only MnS_2 could not be realized despite variation of the sputtering conditions and subsequent treatment in sulphuric atmosphere.

RuS_2 shows a distinct relation between opto-electrical and electrochemical properties, respectively, with the texture of the layer. The more [100]-textured layer was the higher was the absorption coefficient and the band gap, and the more catalytically active and stable. A small positive effect compared to layer properties is observable with increasing crystallinity. Using sputtering technique in the Co-S system in addition to CoS_2 , further sulfides were deposited during increasing deposition temperature: Co_3S_4 , CoS and Co_9S_8 . All Co_xS_y are characterized by a metallic behaviour and an electrochemical instability. As a function of pH of the electrolyte this characteristic results in complete dissolution or in chemical conversion (oxide, hydroxide) of the layer within the first CV cycle. For Mn_xS_y only highly ohmic $\gamma\text{-MnS}$ ($\leq 140^\circ\text{C}$) and $\alpha\text{-MnS}$ ($\geq 350^\circ\text{C}$) could be deposited, showing clearly [00.1]- and [100]-oriented crystal growth. The phase transition takes place by reconstructive transformation, resulting in a simultaneous existence of both phases in a wide temperature range. The high band gaps of both MnS phases correlate with the low conductivity (insulator), whereby electrochemical characterization was impossible. The sputtered layers of $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ are distinguished by high absorption capability and band gap as well as an excellent conductivity and clear n-type behaviour. A distinct relation exists between opto-electrical and electrochemical properties, and the density of oxygen defects in Mn_xO_y . Varying oxidation states of $\text{Mn}^{(2+/3+/4+)}$ leads to different band gaps and conductivities. In addition, a strong effect on the catalytic activity and the current carrying reaction mechanism for water oxidation is observable. Compared with literature data related to Mn_xO_y and layers of RuS_2 examined of this work, $\beta\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ are characterized by an excellent catalytic activity, very low overpotentials for OER as well as high and stable current densities. All deposited compounds are p-type and n-type respectively, caused by a high density of defects (point defects of S and O) in the sputtered material. This is very likely the result of an energy-rich barrage by ions during the sputtering process. This generates states within the band gap which strongly influences the opto-electrical behavior (E_g , α , ρ , layer colour). The missing photo effect of the semiconducting layers is probably also caused by the high concentration of defects in the material, leading to a very high recombination rate against the excited electron-hole-pairs.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, mich für die fachliche als auch persönliche Unterstützung zahlreicher Personen zu bedanken, ohne die die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Ich möchte mich herzlichst bedanken bei Herrn Prof. Dr. Gerhard Franz vom Fachbereich Mineralogie der Technischen Universität Berlin für die Unterstützung meines Promotionsvorhabens sowie die Bereitschaft das Erstgutachten für diese Arbeit zu übernehmen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Sebastian Fiechter, der das Vertrauen in mich setzte, dieses interessante und anspruchsvolle Thema zu bearbeiten. Er unterstützte mich in jeder Phase der Arbeit sachkundig und richtungsweisend und war immer für Fragen und Diskussionen offen. Stets zeigte er viel Geduld und munterte mich mit seiner ansteckenden Begeisterung für naturwissenschaftliche Fragestellungen auf. Insbesondere danke ich ihm für seine Korrektur- und Verbesserungsvorschläge und die Erstellung des Zweitgutachtens.

Für die Einführung in das Reaktive Magnetron-Sputtern und die PVD-Technik sowie die stets freundliche und schnelle Hilfe bei der Behebung von Problemen bei diesen Abscheidungs-techniken möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Karsten Harbauer und Herrn Dr. Stephan Brunken danken.

Bezüglich der Untersuchungen am REM gilt mein Dank ebenfalls Herrn Dr. Stephan Brunken sowie Frau Dr. Marika Letilly und Dr. Christian Lehmann (BAM). Für die Charakterisierung am TEM danke ich zudem Frau Ulrike Bloeck.

Herrn Dr. Peter Bogdanoff möchte ich danken für die Unterstützung bei der experimentellen Zyklovoltammetrie und die Einführung in die DEMS. Meinen Mitstreitern Diana Stellmach und Philipp Hillebrand gilt mein Dank für die zahlreichen anregenden Diskussion zu elektrochemischen Fragestellungen.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Frau Dr. Marika Letilly und Herrn Dr. David Klein sowie den ehemaligen Masteranden Herman Kriegel, Laura Valdecabres Sanmartín und Manuel Ruiz Casquet für Ihre stete Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit sowie ständige Diskussionsbereitschaft bedanken. Neben fachlichen Diskussionen bereicherten sie meine Promotionszeit durch gemeinsame Mittags- und Kaffeepausen sowie gemütliche Stunden außerhalb des Instituts. Mein Dank gebührt ebenfalls allen nicht genannten Kolleginnen und Kollegen für das angenehme Arbeitsklima und die fortwährende Unterstützung bei allen Problemen.

Meiner Familie und meinen Freunden gilt mein innigster Dank für ihre Unterstützung und ihren unermüdlichen Einsatz und Zuspruch, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Besonders danken möchte ich an dieser Stelle Palmira Ugarte Berzal, die mir auch in Momenten des Zweifels neue Zuversicht und den notwendigen Halt gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1.1	Einführung in die Themenstellung	1
1.2	Motivation	3
II	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Halbleiter	7
2.1.1	Grundlagen der Halbleiter	7
2.1.2	Direkte und indirekte Halbleiter	7
2.1.3	Dotierung und p-n-Übergang	8
2.2	Halbleitergrenzflächen in der Elektrochemie	11
2.2.1	Der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt	11
2.2.2	Die elektrochemische Doppelschicht	12
2.2.3	Wasserspaltung an Halbleiter-Elektroden	13
2.2.4	Überspannungen	15
2.2.4	Elektrochemische Kinetik	17
2.3	Kristallstrukturen und Eigenschaften der Übergangsmetallchalkogenide	19
2.3.1.	Ruthenium ^(II) disulfid	19
2.3.2.	Cobalt ^(II) disulfid	21
2.3.3.	Mangan ^(II) disulfid	22
2.3.4.	Mangan ^(IV) oxid	23
2.3.5.	Mangan ^(III) oxid	24
III	Methodik	25
3.1	Probenpräparation	25
3.1.1	Reaktives Magnetron Sputtern	25
3.1.1.1	Aufbau und Funktion der Sputterkammer	25
3.1.1.2	System Ru-S	27
3.1.1.3	System Co-S, Mn-S, Mn-O	30
3.1.2	Probensynthese und Nachbehandlung in evakuierten Quarzglasampullen	31
3.1.2.1	System Co-S	31
3.1.2.2	System Mn-S	31

3.2	Charakterisierung der Struktur und Zusammensetzung	33
3.2.1	Röntgendiffraktometrie	33
3.2.2	Phi-Scans/ Polfiguren	34
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie	34
3.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie	35
3.2.5	Rasterkraftmikroskopie	35
3.3	Opto-elektrische Charakterisierung	37
3.3.1	UV/Vis Spektroskopie	37
3.3.2	4-Punktmessung (Elektrische Leitfähigkeit)	37
3.3.3	Seebeck-Koeffizient	38
3.4	Elektrochemische Charakterisierung	39
3.4.1	Zyklische Voltammetrie	39
3.4.2	Elektrochemische Tropfenzelle	40
IV	Ergebnisse und Diskussion	43
4.1	Ergebnisse - Rutheniumdisulfid (RuS_2)	43
4.1.1	Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung	43
4.1.2	Opto-elektrische Charakterisierung	55
4.1.3	Elektrochemische Charakterisierung	59
4.1.4	Struktur-Funktions-Beziehung	67
4.2	Ergebnisse - Cobaltsulfide (Co_xS_y)	71
4.2.1	Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung	71
4.2.2	Opto-elektrische Charakterisierung	79
4.2.3	Elektrochemische Charakterisierung	85
4.3	Ergebnisse - Mangansulfide (Mn_xS_y)	93
4.3.1	Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung	93
4.3.2	Opto-elektrische Charakterisierung	99
4.3.3	Elektrochemische Charakterisierung	107
4.4	Ergebnisse - Manganoxide (Mn_xO_y)	109
4.4.1	Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung	109
4.4.2	Opto-elektrische Charakterisierung	115
4.4.3	Elektrochemische Charakterisierung	123

V	Elektronische Struktur der Übergangsmetallchalkogenide im Kontakt mit einem Elektrolyten	131
VI	Zusammenfassung und Ausblick	139
VII	Bibliographie	143
A	Literaturverzeichnis	143
B	Abbildungsverzeichnis	155
C	Tabellenverzeichnis	159
D	Symbole und Abkürzungen	161
VIII	Anhang	163
	Curriculum Vitae	163
	Publikationen und Konferenzbeiträge	165

I Einleitung

1.1 Einführung in die Themenstellung

Seit rund 4,556 Milliarden Jahren trifft die Strahlung der Sonne auf die Erde und ist hierbei nicht nur Triebkraft des Klimas, des Wind- und des Wasserkreislaufs auf der Erde, sie ist auch Voraussetzung für die Entstehung biologischen Lebens und der Artenvielfalt auf unserem Planeten. Mit der von der Sonne abgestrahlten Energie stehen der Erde jährlich ca. $4,4 \cdot 10^{20}$ J zur Verfügung, d.h. die Energieeinstrahlung von ungefähr einer Stunde würde den gegenwärtigen weltweiten Energieverbrauch eines Jahres abdecken [1, 2]. Dieser liegt aktuell bei ca. $6,8 \cdot 10^{19}$ J, wobei 80% der hierfür aufgebrauchten Energie aus fossilen Ressourcen gewonnen werden [3]. Es wird prognostiziert, dass der jährliche, weltweite Energiebedarf sich bis 2050 verdoppeln wird [4], was zu einer beschleunigten Erschöpfung der fossilen Brennstofflagerstätten (Kohle, Erdöl, Erdgas) und einer weiteren Verschärfung des klimatischen Kollapses durch den Treibhauseffekt führen wird. Dieser rasant ansteigende Energieverbrauch ist vor allem auf den stetigen Anstieg der Erdbevölkerung und das starke wirtschaftliche Wachstum vieler Schwellen- und Entwicklungsländer zurückzuführen.

Da die natürlichen Vorkommen an fossilen Brennstoffträgern begrenzt sind und die bei der Energiegewinnung entstehenden Treibhausgase (v. a. CO₂-Emission) den Klimawandel weiter beschleunigen, ist es eine Verpflichtung gegenüber späteren Generationen, eine umweltfreundliche und ressourcenschonende Versorgung der Weltbevölkerung mit Energie sicherzustellen und eine intakte Umwelt zu hinterlassen. Um dies gewährleisten zu können, müssen alternative Konzepte für die Energiegewinnung und -speicherung entwickelt werden, bei denen vor allem regenerative Energieformen (Wind- und Sonnenenergie, Wasserkraft, Erdwärme) eine attraktive Möglichkeit darstellen.

Laut „*Renewables Global Status Report 2013*“ machen diese aktuell mehr als 25% der globalen Stromproduktionskapazitäten aus (ca. $6,8 \cdot 10^{19}$ J) und decken somit inzwischen 16,7% des globalen Endenergieverbrauchs (Strom, Wärme, Kraftstoffe) und rund 20,3% des weltweiten Stromverbrauchs. Damit liegt der Anteil der globalen Stromerzeugung durch regenerative Energieformen bereits deutlich über dem Anteil der Atomenergie [5]. Diese positive Entwicklung kann für die erneuerbaren Energien in Deutschland ebenfalls festgestellt werden. Im Zeitraum von 1997 bis 2013 konnte hierbei der Anteil der regenerativen Energien an der Stromerzeugung mehr als versiebenfacht (22,9%, 2013) und für den Endenergieverbrauch vervierfacht (12,6%, 2013) werden, wodurch in Deutschland im Jahr 2013 146 Mio. t Treibhausgasemissionen vermieden werden konnten [6]. Vor allem die stark fallenden Preise für Photovoltaik-Module (~50%) und Windenergieanlagen (~10%) in den vergangenen Jahren, machen diese beiden wichtigsten erneuerbaren Energieformen zu einer ernsthaften Konkurrenz für die fossilen Brennstoffe [5]. Neben den umwelt- und ressourcenschonenden Aspekten stellen regenerative Energien ebenfalls ein potentiell und vielversprechendes Mittel dar, den Menschen in Schwellen- und Entwicklungsländern mehr Lebensqualität und einen möglichen Ausweg aus der Armut zu geben (ca. ein Drittel der Weltbevölkerung hat keinen Zugang zu

modernen Energiequellen), indem sie Zugang zu Energien für Kochen, Heizen oder Kühlen und zu Elektrizität erhalten [5].

Da die regenerative Stromerzeugung aus Sonnen- bzw. Windenergie je nach Wetterlage Schwankungen unterworfen ist, stellt die Energiespeicherung ein wichtiges Thema dar, um überschüssige Energie (zwischen-)speichern zu können. Diese kann zu einem späteren Zeitpunkt für Spitzenlasten, Netzstabilität und Notstromversorgung (z. B. Krankenhäuser, sensible industrielle Produktionsprozesse) genutzt werden, ist aber auch für den Energietransport und die -verteilung in dezentralen Regionen geeignet. Ein Problem stellt hierbei die längerfristige Speicherung der erzeugten regenerativen Energie dar, da mit Hilfe von herkömmlichen elektrochemischen Energieträgern, wie Bleiakkumulatoren und Li-Ionen-Batterien, lediglich Schlechtwetterperioden oder Tag-Nacht-Zyklen überbrückbar sind. Eine umweltfreundliche Methode für die langfristige Energiespeicherung stellt die Elektrolyse dar, bei der die überschüssig erzeugte elektrische Energie in chemische Energie, in Form von Wasserstoff, umgewandelt wird und anschließend gespeichert werden kann (z. B. in Druckbehälter, unterirdischen Kavernen oder chemisch gebunden) [6]. Eine noch attraktivere und vor allem effektivere Konstellation ist die direkte, solare Brennstoffherzeugung mittels Halbleiter-Elektroden, integriert in eine photoelektrochemische Zelle, die in Wasser eingetaucht ist. Hierbei wird mit Photonen in einer halbleitenden Struktur ein Potential erzeugt, das ausreicht, um an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt Wasser zu spalten und je nach Dotierung des Halbleiters Wasserstoff oder Sauerstoff zu erzeugen.

1.2 Motivation

Die Gewinnung von Energie durch (photo-)katalytische Prozesse beruht auf der Idee Vorbilder in der Natur zu finden und diese nachzuahmen. Hierbei spielen bestimmte strukturell-morphologische als auch chemisch-physikalische Kriterien eine entscheidende Rolle [7]. Interessante Materialien hierfür stellen Verbindungshalbleiter mit Pyrit-Struktur AB_2 dar [8 - 11], mit einer oktaedrischen Koordination der A-Atome durch sechs B-Atome und einer tetraedrischen Umgebung eines B-Atoms durch drei A-Atome und ein B-Atom. Sie besitzen eine Bandstruktur, bei der die d-Bandzustände des Zentralatoms in Wechselwirkung mit dem Ligandenfeld der Liganden treten. Gemäß der Ligandenfeldtheorie kann auf Grund der räumlich unterschiedlichen Verteilung und Besetzung der d-Orbitale von einer unterschiedlichen Abstoßungskraft bei den einzelnen Orbitalzuständen ausgegangen werden [10, 11]. Es wird ein Zustand angestrebt, bei dem eine möglichst hohe Kristallfeldstabilisierungsenergie durch Aufspaltung der Zustände freigesetzt werden kann [7]. Im Fall der oktaedrisch koordinierten Pyrit-Strukturen mit Übergangsmetallen als Zentralatom werden die d-Orbitale in zwei unterschiedliche Energieniveaus e_g und t_{2g} aufgespalten. Da die beiden e_g -Niveaus (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) ihre Ausdehnung in Richtung der Raumkoordinaten haben, erfahren sie eine höhere Abstoßung und werden damit energiereicher als die verbleibenden t_{2g} -Niveaus (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), deren höchste Elektronendichte sich zwischen den Koordinatenachsen erstreckt. Die Elektronen der e_g -Zustände erfahren dadurch eine Abstoßung, die vielfach zu einer Spinpaarung in den t_{2g} -Niveaus führt [7, 12]. Im Fall von RuS_2 und CoS_2 bildet sich durch die Spinpaarung eine low-spin-Konfiguration, im Fall von MnS_2 eine high-spin-Konfiguration. Zwischen dem besetzten t_{2g} -Band mit d^x -Konfiguration und dem unbesetzten e_g -Band entsteht eine verbotene Zone, die Bandlücke E_g des Chalkogenides. Die Größe der Energielücke korreliert hierbei mit dem Abstand Metall-Ligand und nimmt mit zunehmendem Abstand ab [7].

Die direkte Bandlückenenergie für eine effektive Umwandlung der Sonnenenergie in elektrische bzw. chemische Energie sollte hierbei im Bereich von $E_g \geq 1,8 \text{ eV}$ [13, 14] liegen. Dieser Wert ist erforderlich, da für die spontane Photoelektrolyse bei Raumtemperatur eine Freie Gibb'sche Energie von 1,299 eV benötigt wird, die sich jedoch um zusätzliche kinetisch- und diffusionsbedingte Überspannungen (s. Kap. 2.2.4) erhöht.

Die Übergangschalkogenide mit Pyrit-Struktur zeichnen sich des Weiteren durch eine Reihe positiver Eigenschaften für die lichtgestützte Wasserspaltung aus [7]:

- hohes Absorptionsvermögen ($\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$) im sichtbaren Lichtspektrum und NIR, wodurch die Entwicklung sehr dünner Schichten möglich ist,
- hohe Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit,
- d-Band-Charakter von Valenz- und Leitungsband, wodurch bei Anregung durch Licht keine Bindungen gebrochen werden, die Auslöser von Elektrokorrosion sind (hohe chemische Stabilität bei Katalyse),
- Übergangsmetalle besitzen mehrere mögliche Oxidationszustände (bis zu 6^+), wodurch Elektronen in mehreren Stufen abgegeben werden können.

Weitere Materialanforderungen sind eine hohe Lebensdauer der erzeugten Elektronen-Loch-Paare, um die Ladungsträger effektiv trennen zu können und Rekombinationen zu vermeiden, sowie die geeignete Position der Valenzbandkante des Elektrodenmaterials gegenüber dem aufzuwendenden Potential für die Wasseroxidation ($\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,229 \text{ V/NHE}$) [7].

Eine wichtige Rolle bei der Materialauswahl sollte ebenso die Elementhäufigkeit sowie eine ressourcen- bzw. umweltschonende Bereitstellung der Ausgangsstoffe und Materialsynthese spielen. Das Kriterium der Elementhäufigkeit konnte bei Verbindungshalbleitern für die lichtinduzierte Katalyse von Wasser bisher nicht realisiert werden, da alle Verbindungen mit wirksamen (photo)-katalytischen Eigenschaften Elemente der Platingruppe enthalten. Diese Verbindungen basieren i.d.R. auf den teuren, da selten bzw. schwer zugänglich, Elementen Ir, Os und Ru [15 - 18]. Es ist daher eine Herausforderung diese durch kostengünstigere und leichter zugängliche Materialien qualitativ zu ersetzen.

Zielstellung dieser Arbeit ist die Herstellung und Charakterisierung von dünnen Schichten auf leitenden Substraten als Elektroden für die lichtgestützte Wasseroxidation, orientiert an den Resultaten und Erfahrungen des Modellsystems RuS_2 . Herausgestellt werden sollen hierbei mögliche Zusammenhänge zwischen Präparation, Struktur und Funktion der mittels reaktivem Magnetron-Sputtern hergestellten Dünnschichten.

Tributsch et al. zeigten, dass RuS_2 (Laurit) halbleitende Eigenschaften, eine hohe Absorption und entsprechende Bandlücke besitzt, um als stabiler Photokatalysator für die lichtgestützte Wasseroxidation eingesetzt zu werden [19 - 25]. Materialien, die die oben beschriebenen Kriterien gut erfüllen, stellen neben RuS_2 (Laurit) die sulfidischen Verbindungshalbleiter CoS_2 (Cattierit) und MnS_2 (Hauerit) dar. Sie besitzen die kristallographische Struktur (Pyrit) und die erforderliche Elektronenkonfiguration, um Bandstrukturen auszubilden, die entsprechenden Eigenschaften für die lichtinduzierte Wasserspaltung hervorzurufen. Da bei den sulfidischen Verbindungen nur die Bandlücke von RuS_2 , mit 1,8 - 2,2 eV bekannt ist (Tab. 1.2.1), kann auf Grund der Korrelation mit dem Abstand Metall-Ligand von ähnlichen bzw. etwas größeren Bandlücken für CoS_2 und MnS_2 ausgegangen werden.

Tab. 1.2.1: Strukturelle und opto-elektrische Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Übergangsmetall-chalkogenide.

Verbindung	Strukturtyp	Bandlücke (300 K)	Elektr.-Konfig.	Absorptionskoeffizient α	Abstand Metall-Ligand
RuS_2	Pyrit	1,8 - 2,2 eV	[Kr] 4d ⁶	$\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$	2,351 Å
CoS_2	Pyrit	unbekannt	[Ar] 3d ⁷	unbekannt	2,32 Å
MnS_2	Pyrit	unbekannt	[Ar] 3d ⁵	unbekannt	2,59 Å
MnO_2	Rutil	2,7 eV (direkt) 2,1 eV (indirekt)	[Ar] 3d ³	unbekannt	1,88 Å
Mn_2O_3	Mn_2O_3	1,91 - 3,27 eV	[Ar] 3d ⁴	unbekannt	1,87 - 2,31 Å

Eine interessante Alternative für die Wasseroxidation stellen zudem die oxidischen Mangan-Vertreter MnO_2 (Pyrolusit) und Mn_2O_3 (Bixbyit) dar (Tab. 1.2.1), die für die Wasseroxidation im Dunkeln lediglich ca. 400 mV/NHE benötigen [26, 27]. Sie imitieren hierbei strukturell die wichtigen katalytisch aktiven Zentren im sog. Photosystem II, mit deren Hilfe in der Natur Wasser in der Thylakoid-Membran der Pflanzen gespalten wird [7, 8].

Unter ökonomischem Blickwinkel stellen die angestrebten Verbindungen ebenfalls vertretbare Alternativen zu den bisherigen eingesetzten Materialien (Ir, Ru, Os) dar, da sie im ausreichenden Umfang (Förderung, Reserven) zur Verfügung stehen (Tab. 1.2.2). Da es sich bei den für die Synthese der Verbindungshalbleiter angestrebten Elementen (Mn, Co, Ru) um Schwermetalle bzw. deren Verbindungen handelt, ist im besonderen Maße auf einen verantwortungsbewussten und nachhaltigen Umgang mit diesen zu achten. Bereits in leichter Überkonzentration können sie für den menschlichen Organismus gesundheitsschädlich oder toxisch sein und für die Umwelt stellen sie ebenso eine Gefahrenquelle dar, da sie sich in Pflanzen anreichern und über die Nahrungskette verbreiten können [28].

Tab. 1.2.2: Übersicht relevanter ökonomisch-ökologischer Daten für die in dieser Arbeit vorgesehenen Übergangsmetalle für die Dünnschichtabscheidung.

Element	Anteil an Erdkruste [%] ^[29]	Weltmarktpreis [\$ / kg] ^[a]	Fördermenge pro Jahr [t] ^[30]	Reserven [t] ^[30]
Mn	$8,5 \cdot 10^{-2}$	2,25	13 Mio.	630 Mio.
Co	$3 \cdot 10^{-3}$	31,5	110.000	7,5 Mio.
Ru	$2 \cdot 10^{-6}$	2.250	20	5.000
Os	$2 \cdot 10^{-7}$	14.500	0,15	unbekannt
Ir	$6 \cdot 10^{-9}$	22.500	5,5	unbekannt

^[a] Stand 04.05.2014

Als Präparationsmethode für die in dieser Arbeit charakterisierten Dünnschichten wurde reaktives Magnetron-Sputtern gewählt. Es ist ein bekanntes und gut beherrschtes Verfahren zur Abscheidung sehr dünner homogener Schichten und im Vergleich mit Präparationstechniken wie Gasphasentransport bzw. -abscheidung oder elektrochemischer Abscheidung eine schnelle Herstellungsmethode. Durch den Einsatz unterschiedlicher Targetmaterialien und reaktiver Gase (O_2 , N_2 , H_2S , etc.) können zahlreiche Elementverbindungen hergestellt werden. Durch den Einsatz eines zusätzlichen Magnetfeldes (Magnetron) wird die Elektronendichte und damit die Ionisierungsrate im Plasma erhöht, wodurch die Abscheidungsrate (nm/s) ansteigt. Durch die Präparation in einer Hochvakuumkammer (ca. 10^{-7} mbar) können hochreine Schichten mit definierten Eigenschaften und guter Reproduzierbarkeit hergestellt werden [31 - 34]. Aus diesen Gründen ist die Sputter-Technik vielseitig einsetzbar, sowohl für experimentelle Modellsysteme, wie in dieser Arbeit, als auch im großtechnischen Maßstab (PV-Module, integrierte Schaltkreise, etc.).

II Theoretische Grundlagen

2.1 Halbleiter

2.1.1 Grundlagen der Halbleiter

Halbleiter sind einkristalline, polykristalline bzw. amorphe Festkörper, die unterschiedliche kristallchemische Strukturen haben können. Sie können unterteilt werden in Elementhalbleiter (z. B. Ge, Si, C) und Verbindungshalbleiter (GaAs, ZnO, CuInS₂) [35]. Verbindungshalbleiter besitzen gegenüber Elementhalbleitern den großen Vorteil, dass ihre Materialeigenschaften (Bandlücke, Piezoeffekt, etc.) gezielt verändert werden können. Dies kann über die Variation der Materialzusammensetzung oder die Gitterkonstante des Materials erreicht werden [36]. Halbleiter besitzen eine temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit, die zwischen 10^{-3} und $10^6 \Omega\text{cm}$ liegt und mit steigender Temperatur zunimmt [37]. Sie beruht auf der material-spezifischen Aufspaltung der Energiebänderstruktur in ein Leitungs- und ein Valenzband. Zwischen diesen beiden Bändern befindet sich eine energetisch verbotene Zone, die so genannte Bandlücke, in der angeregte Ladungsträger nicht existieren. Wird einem Elektron im Valenzband (VB) eine Energiemenge größer der Bandlückenenergie zugeführt (z. B. durch ein Photon oder thermische Anregung) kann es zum Übergang in das Leitungsband (LB) angeregt werden und hinterlässt eine unbesetzte Valenzelektronstelle, ein Defektelektron, auch Loch genannt. Durch Anlegung einer elektrischen Spannung können sowohl das freibewegliche Elektron im Leitungsband als auch das Defektelektron im Valenzband zum Ladungstransport beitragen [38].

2.1.2 Direkte und indirekte Halbleiter

Es existieren zwei Arten von Halbleitern, solche mit direkter Bandlücke, wie GaAs oder InP, und solche mit indirekter, wie Si oder Ge. Durch Betrachtung der Bandstruktur im so genannten Impulsraum lassen sich ihre unterschiedlichen Eigenschaften verstehen. Die Ladungsträger können hierbei als Materiewellen beschrieben werden und durch die Auftragung ihrer Energie E als Funktion des Wellenvektors k dargestellt werden (Abb. 2.2.1). Wird ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband angeregt, ist die energetisch günstigste Konfiguration, wenn es vom Maximum des Valenzbandes ins Minimum des Leitungsbandes übergeht. Bei einem direkten Halbleiter befinden sich diese Extrema beim gleichen Wellenvektor (bzw. Quasiimpuls) und die Anregung (z. B. Photon) eines Elektrons in ein höheres Energieniveau ist ohne weiteres möglich. Das Elektron muss lediglich seine Energie ändern, nicht aber seinen Impuls (Abb. 2.1.1). Muss das Elektron jedoch zusätzlich seinen Impuls ändern, d.h. die Extrema liegen bei unterschiedlichen Quasiimpulsen, spricht man von einem indirekten Halbleiter. Da Photonen einen sehr kleinen Impuls besitzen, muss dieser Beitrag von einer Gitterschwingung (Phonon) beigesteuert werden [39].

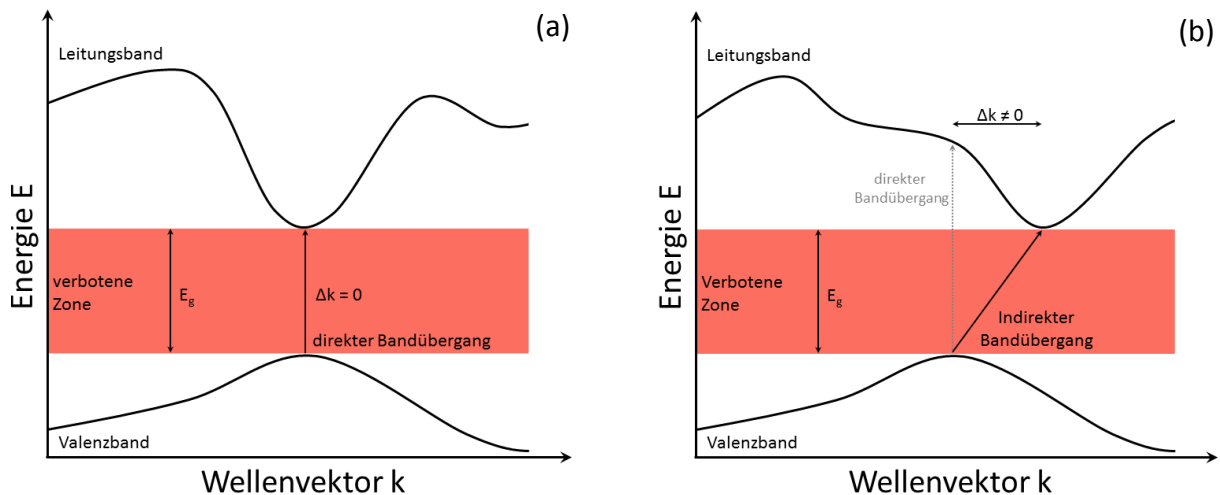


Abb. 2.1.1: Bandstrukturdiagramm einer direkten Bandlücke (a) und eines indirekten Bandübergangs (b), modifiziert nach Hunklinger [37]. Bei der direkten Bandlücke liegen Maximum des Valenzbandes und Minimum des Leitungsbandes beim selben Wellenvektor. Beim indirekten Übergang ist der kleinste Abstand zwischen den Bändern versetzt und es muss ein zusätzlicher Quasiimpuls (k) beteiligt werden. Dieser Impuls wird durch thermische Schwingung im Kristallgitter gewährleistet.

2.1.3 Dotierung und p-n-Übergang

Eine Möglichkeit den Halbleiter gezielt mit Ladungsträgern auszustatten, ist das systematische Einbringen von Störstellen bzw. Fremdatomen (Dotierung). Diese haben eine andere Wertigkeit als die Atome des Wirtmaterials und erzeugen zusätzliche, örtlich gebundene Energieniveaus in der Bandstruktur des Materials, die in den meisten Fällen innerhalb der Bandlücke des Halbleiters liegen. Hierdurch können diese Niveaus leichter angeregt werden, da ihr Abstand zu den Bandkanten kleiner ist als die Bandlücke, und es stehen dadurch mehr bewegliche Ladungsträger zur Verfügung. Man unterscheidet hierbei zwischen zwei Arten von Störstellen, Donatoren und Akzeptoren. Donatoren sind Fremdatome, die ein zusätzliches Elektron besitzen verglichen mit den Atomen des reinen Halbleiters. Es bildet sich nahe der unteren Bandkantenenergie des Leitungsbandes ein Störstellenniveau aus, das sie ersetzen (n-Dotierung). In Analogie hierzu werden Fremdatome auf einem regulären Gitterplatz mit einem Elektron weniger als Akzeptoren bezeichnet. Das Störstellenniveau liegt oberhalb der Valenzbandkante aus und erzeugt Löcherleitung (p-Dotierung) [40].

Durch Kombination eines p-dotierten und eines n-dotierten Halbleiters entsteht an der Grenzfläche ein p-n-Übergang. Es kommt hierbei zur Ausbildung einer Raumladungszone (RLZ), die auch als Verarmungszone oder Sperrschicht bezeichnet wird und beim Anlegen einer äußeren Spannung Stromfluss nur in einer Richtung zulässt [41]. Auf Grund eines Konzentrationsgradienten der frei beweglichen Ladungsträger diffundieren die jeweiligen Majoritätsladungsträger (Elektronen im n-Leiter; Defektelektronen im p-Leiter) in das jeweils anders dotierte Halbleitermaterial und rekombinieren dort (Abb. 2.1.2). Die durch Diffusion und Rekombination fehlenden Ladungsträger können auf beiden Seiten die ortsfesten Dotieratome nicht mehr elektrisch kompensieren, wodurch ein elektrisches Feld entsteht. Dieses übt eine Kraft auf die verbliebenen freien Ladungsträger aus und drängt diese zurück, sodass beiderseits

der Grenze eine Zone ohne freie Ladungsträger entsteht und lediglich ortsfeste Ladungen der Dotieratome verbleiben. Die Ausdehnung dieser sogenannten Raumladungszone ist abhängig von der jeweiligen Dotierungskonzentration und der intrinsischen Ladungsträgerdichte des Materials. Im Bändermodell äußert sich dies durch das Angleichen der Fermi-Niveaus (Kontaktpotentiale) der beiden Materialien sowie durch eine Krümmung der Energiebänder im Bereich des p-n-Übergangs [42].

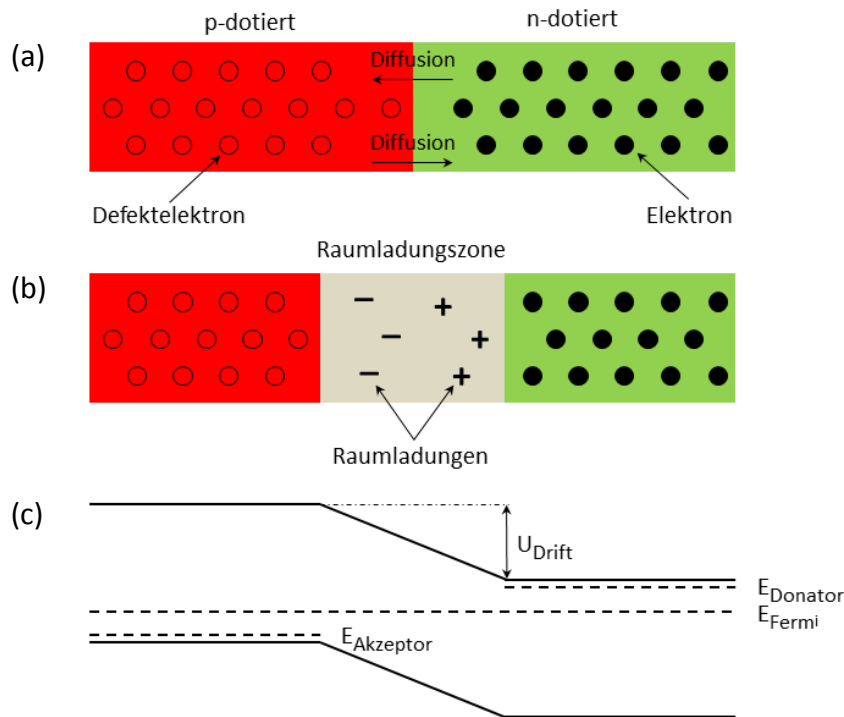


Abb. 2.1.2: Schematischer Aufbau einer Raumladungszone im p-n-Übergang, modifiziert nach Hunklinger [37]. (a) Grundzustand eines ungeladenen dotierten Halbleiters mit p-n-Übergang. (b) Halbleiter mit p-n-Übergang im Gleichgewicht und ausgebildeter Raumladungszone. (c) Darstellung des dazugehörigen Bändermodells eines p-n-Übergangs im Gleichgewicht. Es sind ebenfalls die durch die Dotierung erzeugten Energieniveaus E_{Akzeptor} (p-dotiert) bzw. E_{Donator} (n-dotiert) sowie das sich ausbildende Fermi-Niveau E_{Fermi} abgebildet.

2.2 Halbleitergrenzflächen in der Elektrochemie

Um die Potentialdifferenzen an einer Grenzfläche zu verstehen, ist es notwendig, sich mit dem Vorgang der Ladungstrennung bei Elektrodenprozessen und dem Aufbau und der Ausbildung dieser Grenzfläche zu beschäftigen. Beim Ladungstransfer durch äußere Grenzflächen sind unterschiedliche Kontaktzonen möglich, die sich durch stark unterschiedliche physikalische Eigenschaften oder ihre unterschiedlichen Aggregatzustände unterscheiden. Diese Beziehung, die auch als Heterokontakt bezeichnet wird, tritt beim Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt auf.

2.2.1 Der Halbleiter/Elektrolyt-Kontakt

Findet an der Grenzfläche eines Halbleiter/Elektrolyt-Kontaktes ein Ladungstransfer statt, kommt es zu einer Angleichung des Fermi-Niveaus des Halbleiters und der energetischen Lage des dominierenden Redoxpaares im Elektrolyten [43, 44]. Es bildet sich im Halbleiter eine Raumladungszone (RLZ) aus, die als Akkumulations-, Verarmungs- oder Inversionsschicht vorliegen kann. Je nach positiver oder negativer Aufladung der RLZ im Halbleiter kommt es auf der Elektrolytseite des Halbleiter-Elektrolyt-Kontaktes zur Anlagerung von entgegengesetzt geladenen Ionen des Redoxpaares und der Ausbildung von elektrischen Dipolen. Diese auch als elektrochemische Doppelschicht bezeichnete Grenzregion wird in Kapitel 2.2.2 ausführlich beschrieben. Durch das Angleichen der Fermi-Niveaus mit dem elektrochemischen Potential des Redoxpaares beim Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt, treten in der Regel Bandverbiegungen an der Grenzfläche auf (Abb. 2.2.1). Diese können durch ein externes Potential, das auch als Flachbandpotential bezeichnet wird, wieder aufgehoben werden. Das Flachbandpotential und damit die energetische Lage der Leitungs- und Valenzbandkante sind hierbei vom pH-Wert abhängig [45]. Die pH-Wert-abhängige Verschiebung der Bandpositionen erfolgt für ideale Oberflächen nach der Nernst-Gleichung ($\pm 0,059 \text{ mV/pH}$). Eine Verschiebung der Bandkantenposition kann ebenfalls durch Belichtung eines Halbleiters erzeugt werden, die durch die Akkumulation einer Ladungsträgerart an der Elektrodenoberfläche eine Veränderung der potentiellen Energie der Bänder bewirkt.

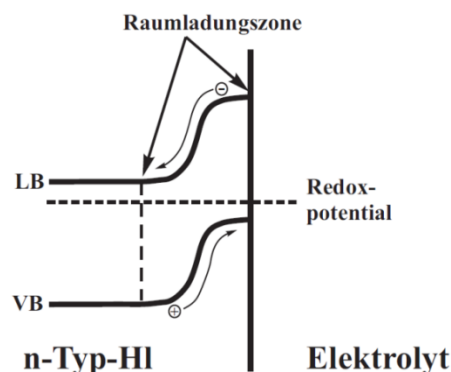


Abb. 2.2.1: Grenzfläche mit Leitungs- (LB) und Valenzband (VB) bei einem n-Typ-Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt. Es ist die Bandverbiegung und Ausbildung einer Raumladungszone durch das Angleichen der Fermi-Niveaus beim Kontakt zwischen Halbleiter und Elektrolyt dargestellt.

Die Raumladungszone für Halbleiter/Elektrolyt-Grenzflächen kann mit Hilfe von Impedanz-Messungen untersucht werden, wobei die Kapazität C der RLZ gemessen wird. Durch Auftragung der inversen Kapazität ($1/C^2$) gegen die extern zugeführte Spannung ΔU_{extern} kann unter der Annahme, dass $\Delta U_{\text{extern}} = \Delta \phi_{\text{HL}}$ (ϕ_{HL} : Galvani-Potential), das Flachbandpotential des Halbleiters und ferner die absolute Lage seiner Leitungs- und Valenzbandkante bestimmt werden [43, 45].

2.2.2 Die elektrochemische Doppelschicht

Das elementarste Modell einer Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche auf Elektrolytseite ist die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Diese setzt sich aus einer Schicht positiver Ladung an der Elektrodenoberfläche und einer Schicht negativer Ladung in der umgebenden Elektrolytlösung zusammen (oder umgekehrt). Die derzeitig beste Erklärung zum Aufbau der Grenzfläche und der Anordnung der Ionen und elektrischen Dipole in der Lösung liefert das so genannte Stern-Modell. Es kombiniert die Ansätze des Helmholtz- und Gouy-Chapman-Modells. Hierbei sind die Ionen an der Elektrode direkt in einer festen Helmholtz-Schicht gebunden, während die Ionen außerhalb dieser Schicht in der Art des Gouy-Chapman-Modells verteilt sind (Abb. 2.2.2) [43].

Die Helmholtz-Schicht

Direkt an der Elektrodengrenzfläche bildet sich eine starre Doppelschicht aus, die aus fest angekoppelten Ionen besteht, die durch die Elektrode angezogen werden. Die solvatisierten Ionen reihen sich entlang der Elektrodenoberfläche auf, wobei sie durch die Moleküle ihrer Solvathülle in einer bestimmten Entfernung von ihr gehalten werden (äußere Helmholtz-Schicht). An der Oberfläche der Elektrode sammeln sich hingegen die Ladungen, die entgegengesetzt zur Ionenschicht geladen sind (innere Helmholtz-Schicht). Der Potentialabfall, das so genannte Helmholtz-Potential, zwischen diesen beiden Bereichen (innerer und äußerer Helmholtz-Schicht) wird als linear angesehen (Abb. 2.2.2) [43].

Die Gouy-Chapman-Schicht

An die Helmholtz-Schicht schließt sich eine diffuse Doppelschicht, die so genannte Gouy-Chapman-Schicht an. In dieser wird die thermische Bewegung der Ionen, die der starren Anordnung der Helmholtz-Schicht entgegenwirkt, mit einbezogen. Mit wachsendem Abstand von der Elektrode nähern sich die lokalen Konzentrationen der Ionen sich dem Wert im Volumen der Elektrolytlösung an. Die Verteilung der Ionen in diesem Bereich und damit das Potential der diffusen Schicht folgen dem Boltzmann-Gesetz. Der hierbei zu beobachtende Potentialabfall, auch Zeta-Potential genannt, ist exponentiell (Abb. 2.2.2) [43].

Die Summe aus Helmholtz- und Zeta-Potential ergibt das Potential der Elektrode gegenüber dem Elektrolyten, was auch als Galvani-Potential ϕ_{HL} bezeichnet wird. Die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht ist von der Konzentration, der Größe und der Ladung der Ionen abhängig [43].

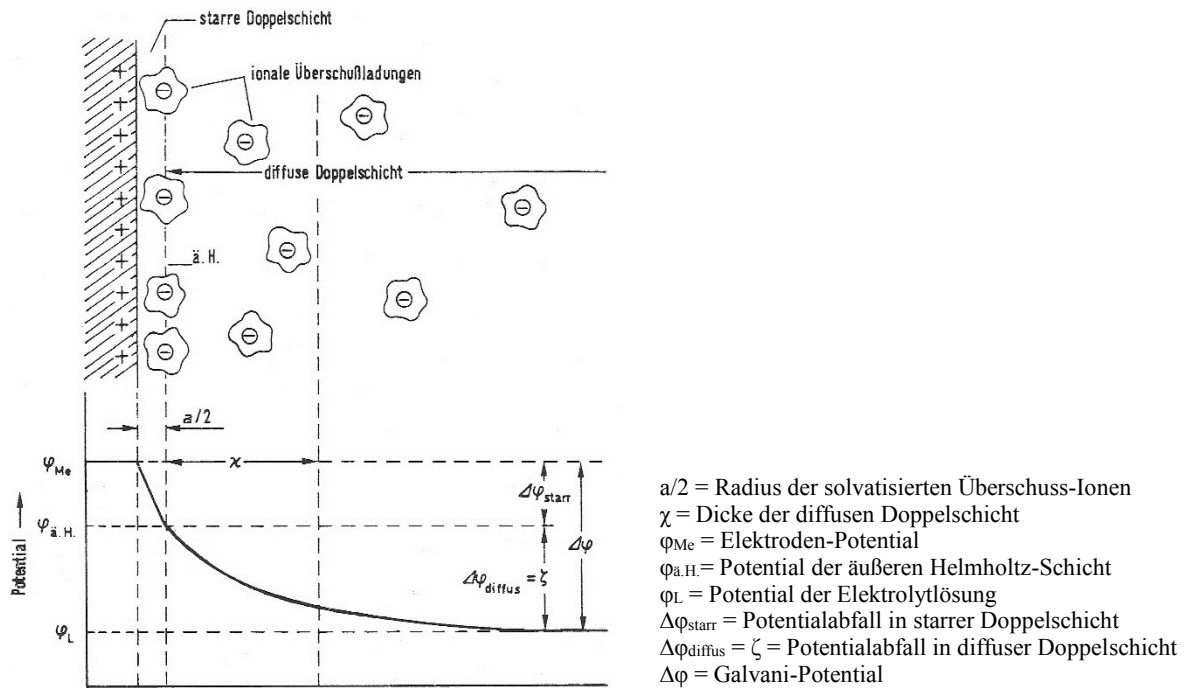


Abb. 2.2.2: Potentialverlauf durch die elektrische Doppelschicht nach Hamann & Vielstich [43]. Auf der linken Bildseite ist die starre Doppelschicht (Helmholtz-Schicht), die aus den Ladungen (+) an der Elektrodenoberfläche (innere Helmholtz-Schicht) und den Ionen (-) in der Lösung (äußere Helmholtz-Schicht) besteht, erkennbar. Der Potentialabfall zwischen diesen beiden Bereichen verläuft linear. An die starre Doppelschicht schließt sich eine diffuse Doppelschicht (Gouy-Chapman-Schicht) an, in der ein exponentiell verlaufender Potentialabfall zu beobachten ist.

2.2.3 Wasserspaltung an Halbleiter-Elektroden

Tritt ein Halbleiter in Kontakt mit einem Elektrolyten (z. B. Wasser), bildet sich im Grenzgebiet der beiden Phasen eine Grenzfläche (s. Kap. 2.3.2) aus. Werden bei Belichtung des Halbleiters Lichtquanten genügend hoher Energie, d.h. gleich oder größer der Bandlückenenergie des Halbleiters, absorbiert, können Elektronen vom Valenzband (VB) ins Leitungsband angeregt werden (Abb. 2.2.3). Hierdurch werden Elektron-Defektelektron-Ladungsträgerpaare erzeugt, die an der Oberfläche des Halbleiters mit Wasser reagieren können. Die im Endeffekt verfügbare, in elektrische oder elektrochemische Energie transformierte Strahlungsenergie wird dabei durch die zum Transport der Ladungen benötigten Bandverbiegungen (Abb. 2.2.3), durch die Transportprozesse selbst, Rekombinationen und ohmsche Verluste begrenzt.

Da sich an der Elektrodenoberfläche gebrochene Koordinationen, d. h. ungesättigte Bindungen, befinden, können die bei der photoelektrochemischen Reaktion gebildeten OH-Gruppen an den katalytischen Zentren (Übergangsmetall) adsorbieren. Im anschließenden, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagieren die adsorbierten OH⁻-Einheiten an der Anode miteinander, wobei es zur Abspaltung eines Wassermoleküls und der Bildung von adsorbierten Sauerstoff-Atomen kommt. Die Sauerstoff-Atome verbinden sich zu O₂-Molekülen und lösen sich von der Anodenoberfläche ab.

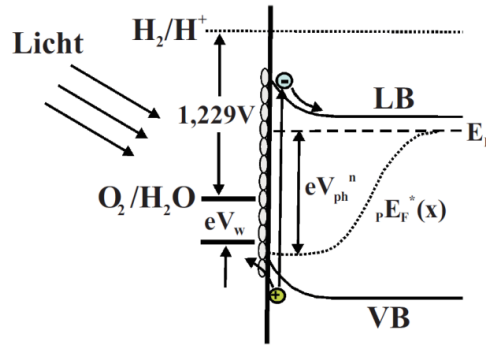


Abb. 2.2.3: Darstellung der energetischen Relationen für den Ladungstransfer über eine n-Typ-Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche. Neben den Bandkanten des Halbleiters (LB = Leitungsband und VB = Valenzband) sind die Lage des Fermi-Niveaus (E_F) und der Verlauf des Quasi-Fermi-Niveaus (${}_pE_F^*(x)$), welches das oxidative Vermögen des Systems gemäß der stationären Konzentration der lichtinduzierten Überschuss-Minorität-ladungsträger beschreibt, eingezeichnet. Die Katalysatorbeladung der Halbleiteroberfläche wird schematisch durch graue, elliptische Partikel angedeutet.

Zur weiteren Verdeutlichung der oben beschriebenen photoelektrochemischen Reaktion sind die einzelnen Reaktionsschritte, die an einer anodischen Elektrode bei der Sauerstoffentwicklung in saurer Lösung auftreten, nachfolgend aufgeführt und in Abbildung 2.2.4 dargestellt.

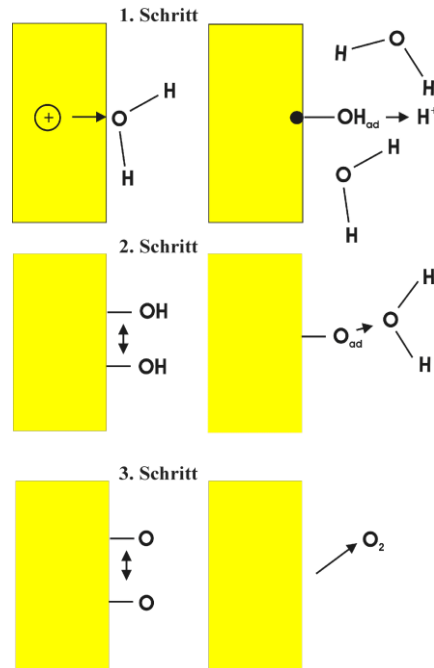
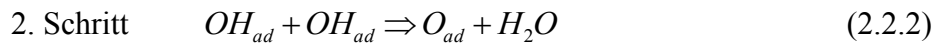
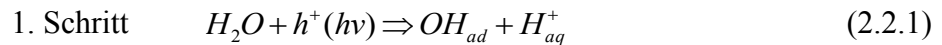


Abb. 2.2.4: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte bei der lichtinduzierten Sauerstoffentwicklung an der anodischen Elektrode. Das Subskript „ad“ bezieht sich auf den physisorbierten Zustand der gezeigten Spezies an der Elektrodenoberfläche. Bei diesem Prozess werden von zwei Wassermolekülen je zwei Elektronen auf die Elektrode übertragen (Wasseroxidation). Da diese Prozesse kinetisch gehemmt sind, werden Katalysatoren eingesetzt.

Die Güte, d.h. die katalytische Aktivität, einer Elektrode für die Wasseroxidation hängt hierbei maßgeblich von der chemischen Rekombinationsrate der Zwischenprodukte ab. Diese wird vor allem von der Stärke der Oberfläche-Adsorbat-Wechselwirkung, der lateralen Beweglichkeit der Zwischenprodukte und dem lateralen Abstand zwischen den Bindungsplätzen an der Oberfläche bestimmt. Einen großen Einfluss hat ebenso die Anzahl der Defekte im Kristallgitter des halbleitenden Materials. Die Defekte funktionieren hierbei als Fallen und Rekombinationszentren zwischen den separierten Elektronen und Löchern, was zu einem Verlust an photokatalytischer Aktivität führt [46].

2.2.4 Überspannungen

Um das Gleichgewichtspotential E_0 bei der Zersetzung von Wasser zu berechnen, wird die molare freie Standardreaktionsenthalpie ΔG herangezogen [47]:

$$\Delta G = -n_e F E_0. \quad (2.2.4)$$

Die Umstellung nach dem Gleichgewichtspotential E_0 ergibt:

$$\Delta G = \frac{\Delta G}{n_e F} = \frac{2 \cdot (-237,15 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1})}{4 \cdot 96494 \text{ Asmol}^{-1}} = 1,229 \text{ V (NHE)}. \quad (2.2.5)$$

ΔG - molare Freie Standardreaktionsenthalpie ($\Delta G_{H_2O} = -237,15 \cdot 10^3 \text{ Jmol}^{-1}$)

n_e - Anzahl der übertragenen Elektronen

F - Faraday-Konstante

Für die Wasserspaltung wird somit bei 298,15 K ein Gleichgewichtspotential E_0 bzw. eine thermodynamische Minimal-Spannung $V_{\min}$ von 1,299 V/NHE benötigt. Da mit steigender Stromstärke kinetische Energiebarrieren überwunden werden müssen, erhöht sich die Minimal-Spannung um einen Betrag, der als Überspannung η bezeichnet wird. Als Überspannung wird hierbei die Differenz zwischen dem Elektrodenpotential im thermodynamischen Gleichgewicht φ_0 und dem Elektrodenpotential unter Stromfluss φ verstanden:

$$\eta = \Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi. \quad (2.2.6)$$

Überspannungen können sowohl an der Kathode (η_k) als auch an der Anode (η_a) entstehen und damit die benötigte operative Spannung (V_{op}) gegenüber den Berechnungen nach der Nernst'schen Gleichung erhöhen. Weitere Beiträge zur Erhöhung der thermodynamischen Minimal-Spannung werden durch ohmsche Überspannungen (η_Ω) und Überspannungen, die durch die Änderung des pH-Wertes in der Elektrodenumgebung hervorgerufen werden ($\eta_{\Delta pH}$) während der elektrochemischen Reaktion bewirkt [48]:

$$V_{op} = V_{\min} + \eta_k + \eta_a + \eta_\Omega + \eta_{\Delta pH}. \quad (2.2.7)$$

Als ausschlaggebende Triebkraft für die Erhöhung der Minimal-Spannung ($V_{\min}$) gelten kinetische Hemmungen an den Elektroden (η_c, η_a), wie:

1. die nicht hinreichende Geschwindigkeit gekoppelter Reaktionsschritte (Reaktionsüberspannungen),
2. die veränderte Konzentration der Reaktanten an der Phasengrenze gegenüber ihrer Konzentration in der Lösung, die erniedrigt (Edukte) bzw. erhöht (Produkte) werden (Diffusionsüberspannungen),
3. die Hemmung des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt (Durchtrittsüberspannungen).

Die bei der Wasserspaltung an den Elektroden auftretenden Überspannungen zeigen eine logarithmische Abhängigkeit von der Stromdichte. Hierbei ist mit zunehmender Stromdichte ein Ansteigen des anzulegenden Elektrodenpotentials zu beobachten. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.2.5 graphisch dargestellt. Exemplarisch ist hierfür eine bestimmte Stromdichte als Arbeitspunkt gewählt worden (vertikale, gestrichelte Linie), für die eine definierte Spannung V_{Zelle} für die Wasserspaltung aufzuwenden ist. Vor allem an der Anodenseite, an der für die Sauerstoffentwicklung vier Elektronen abgegeben werden müssen, können die aufzubringenden Überspannungen hoch werden und dabei Werte von 0,4 - 0,6 V in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators annehmen.

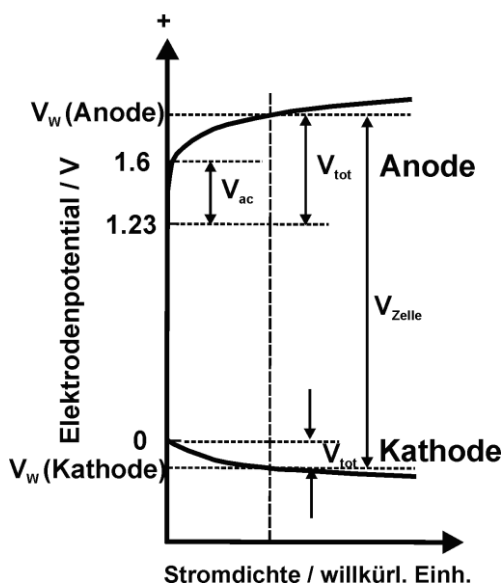


Abb. 2.2.5: Energiediagramm mit Auftragung der bei der Wasserspaltung auftretenden Überspannungen als Funktion der Stromdichte. Mit zunehmender Stromdichte ist bei der Wasserspaltung ein Ansteigen des anzulegenden Elektrodenpotentials zu beobachten. V_{ac} repräsentiert hierbei das Aktivierungspotential für die Anoden-Reaktion, V_{tot} kennzeichnet die totalen Arbeitspotentiale an der Anoden- bzw. Kathodenseite und V_{Zelle} ist die Gesamtspannung, die sich bei einer bestimmten Stromdichte am Arbeitspunkt einstellt. Exemplarisch ist als Arbeitspunkt eine bestimmte Stromdichte (vertikale, gestrichelte Linie) gewählt, für die eine definierte Spannung V_{Zelle} für die Wasserspaltung aufzuwenden ist.

Unter Einbeziehung aller potentiellen Überspannungen ($\eta_{c/a/\Omega/\Delta pH}$) ist für die Wasserspaltung somit eine operative Spannung V_{op} von ca. 1,6 - 1,8 V bei kleinen Stromdichten (mA/cm^2) zu erwarten [48].

2.2.5 Elektrochemische Kinetik

Die elektrochemische Kinetik beim Ladungstransfer an der Phasengrenze lässt sich durch die Butler-Volmer-Gleichung (Gl. 2.2.8) beschreiben. Diese drückt die Abhängigkeit der Stromdichte j von der Überspannung η einer Elektrode aus [43]:

$$j = j_0 \cdot \left(\underbrace{e^{\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right]}}_{\text{anodischer Term}} - \underbrace{e^{\left[\frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right]}}_{\text{kathodischer Term}} \right). \quad (2.2.8)$$

Wichtige elektrochemische Größen, die über die Butler-Volmer-Gleichung ermitteln werden können, sind die konzentrationsabhängige Austauschstromdichte j_0 und der Durchtrittsfaktor α . Die Austauschstromdichte j_0 ist der Strom, der fließt, wenn sich die anodische (oxidierende) j^+ und kathodische (reduzierende) j^- Stromdichte im elektrochemischen Gleichgewicht η_0 befinden und kann daher als ein Maß für die Intensität des Ladungsdurchsatzes betrachtet werden. Sie gibt die Stromdichte an, die bei einer Überspannung bzw. Differenz des Elektrodenpotentials von Null gemessen wird. Ferner enthält die Austauschstromdichte (Gl. 2.2.9 - 10) Informationen über die Aktivierungsparameter der elektrochemischen Reaktion [43]:

$$j_0 = nF \cdot c \cdot k \cdot e^{\left[\frac{-\Delta G(\eta)}{RT} \right]} = j^+(\eta_0) = |j^-(\eta_0)|. \quad (2.2.9)$$

k = Geschwindigkeitskonstante
 F = Faraday-Konstante
 T = Temperatur [K]

n = Elektrodenreaktionswertigkeit
 R = universelle Gaskonstante
 ΔG = Freie Standardenthalpie

$$\text{mit } j^+(\eta) = j_0 e^{\left[\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right]} \quad \text{und} \quad j^-(\eta) = j_0 e^{\left[\frac{-(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right]} \quad (2.2.10)$$

Der zweite wichtige Parameter zur Beschreibung der elektrochemischen Kinetik, d. h. des potentialabhängigen Stromdichteverlaufs, ist nach der Butler-Volmer-Gleichung der Durchtrittsfaktor α (Gl. 2.2.11). Dieser charakterisiert die Idealität des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und kann zur Bewertung der elektrochemischen Aktivität eines Katalysators herangezogen werden. Er spielt eine große Rolle bei Reaktionen mit gehemmtem Ladungstransfer (kinetisch oder diffusionsbedingt) und liegt zwischen Null und Eins [43]. Für die in dieser Arbeit betrachtete anodische Reaktion gilt folgender Zusammenhang:

$$\Delta^* G_+ = G_+^0 - \alpha \cdot nF \cdot \eta. \quad (2.2.11)$$

α = Durchtrittsfaktor
 η = Geschwindigkeitskonstante

$\Delta^* G_+$ = Freie Aktivierungsenthalpie

2.3 Kristallstrukturen und Eigenschaften der Übergangsmetall-chalkogenide

2.3.1 Ruthenium^(II)disulfid

Vorkommen und Verwendung

Rutheniumdisulfid kommt in der Natur als das Mineral Laurit vor. Es wurde 1866 in Borneo von Friedrich Wöhler entdeckt und erstmalig beschrieben [49]. Weltweit gibt es nur wenige Vorkommen mit lagerstättischen Charakter wie in Tanah Laut und Kalimantan auf Borneo (Indonesien) und in Mooihoek (Südafrika). Laurit kommt hierbei in Form grauer bis schwarzer, idiomorpher, oktaedrischer Körner in Platinseifen vor. Es tritt dabei niemals phasenrein auf, da es als Platingruppen-Element immer geringe Elementgehalte an Os, Rh, Ir, Pd oder Pt aufweist [50]. Als Bildungsstätte von Laurit wird der residuale Mantel oder ein Magma, das einem refraktären Mantel entstammt, vermutet. Nach der Obduktion und Erosion des hierbei gebildeten ultramafischen Gesteins konnte es zur Seifenbildung kommen [49].

Die Bedeutung von Ruthenium als Material für die Anwendung in technischen Prozessen ist in den letzten Jahren erheblich gestiegen. Es wird vor allem in der Elektroindustrie als Legierungszusatz von Übergangs- (Os, Ti) oder Edelmetallen (Pd, Pt) bei der Fertigung von Schaltkontakten oder Präzisionswiderständen eingesetzt. Ein neues, vielversprechendes Einsatzfeld stellt die Photovoltaik dar, bei der Ruthenium in Form von RuS_2 oder RuO_2 als Katalysator in elektrolytischen Prozessen zum Einsatz kommt. Auf Grund ihrer Bandstruktur, Bandlückenenergie und Stabilität stellen diese Rutheniumverbindungen effektive Materialien für die Entwicklung von Sauerstoff bei der Elektrolyse dar [51, 52].

Struktur

Rutheniumdisulfid kristallisiert in Pyrit-Struktur, die die allgemeine Form AB_2 hat. Es besitzt eine kubische Kristallsymmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe [53]. In Abbildung 2.3.1 ist die Kristallstruktur von RuS_2 dargestellt. Sie zeigt die Koordination der jeweils nächsten Nachbarn der Atome. Hierbei befindet sich jedes Ruthenium (Ru) in oktaedrischer Umgebung von sechs Schwefel-Atomen (S). Jeder S ist im Gegensatz dazu von drei Ru- und einem S-Atom tetraedrisch koordiniert. S bildet S_2 -Hanteln, deren Achsen parallel zu den Raumdiagonalen verlaufen. Die kubische Elementarzelle hat eine Größe von $a_0 = 5,6095 \text{ \AA}$ [53] und die Atomabstände zwischen Ru-S betragen $2,35 \text{ \AA}$ und zwischen S-S $2,14 \text{ \AA}$ [50]. Die Schwerpunkte der S-Hanteln und der Ru-Atome besetzen alternierend die Plätze eines kubisch-flächenzentrierten Gitters (Abb. 2.3.1) [50]. Die Atomkoordinaten von Ru sind $(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ und die des S $\pm(uuu; u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \bar{u}; \bar{u}, u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u; \frac{1}{2}-u, \bar{u}, u + \frac{1}{2})$ [54] mit $u = 0,3879$ [52]. Weitere stabile, kristalline Ru-S-Phasen mit einer anderen Stöchiometrie als RuS_2 sind bisher nicht bekannt [55]. Eine in Analogie zu FeS_2 ($a_0 = 5,418 \text{ \AA}$, $u = 0,386$ [7]) metastabile Phase in RuS_2 , wurde bisher nicht beschrieben.

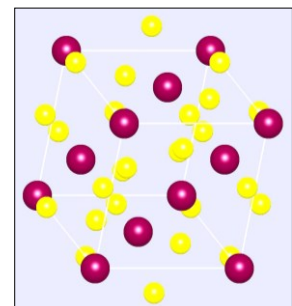


Abb. 2.3.1: Elementarzelle von RuS_2 mit $a_0 = 5,6095 \text{ \AA}$ als Gitterparameter [53]. Die violetten Kugeln stellen Ru-Atome und die gelben S-Atome dar.

Eigenschaften

RuS_2 -Kristalle haben ein opak-metallisches Aussehen, eine schwarz-bläuliche Farbe und zeigen eine dunkelgraue Strichfarbe. Sie zeichnen sich durch eine hohe Tenazität (Mohshärte 7,5) und ein hohes spezifisches Gewicht $\rho = 7,99 \text{ g/cm}^3$ aus. Eine vollkommene Spaltbarkeit existiert nach $\{111\}$. Die thermische Stabilität von RuS_2 ist außerordentlich hoch. Der partielle Zersetzungsdampfdruck von S_2 über RuS_2 -Pulver bei 1200°C ist geringer als 0,1 bar [55, 56]. Der Schmelzpunkt liegt bei $\sim 2400^\circ\text{C}$ und wurde durch Extrapolation aus der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von RuS_2 in Wismut-Schmelzen bestimmt [55].

Da zur Bandstruktur von Rutheniumdisulfid kaum Arbeiten existieren, wurde für die schematische Darstellung das homologe FeS_2 herangezogen [57] (Abb. 2.3.2). In Analogie zur Ligandenfeldaufspaltung oktaedrischer Koordinationsverbindungen zeigen Pyrit-Strukturen eine Bandlücke zwischen den t_{2g} - und e_g -Niveaus des Metallatoms (z. B. Fe, Ru) [54]. In einem Festkörper besetzen die sechs 4d-Elektronen des Rutheniums das t_{2g} -Band. Da die Bänder unterhalb der Bandlücke vollbesetzt sind und die Bänder oberhalb leer, ist RuS_2 ein Halbleiter. Unklarheit herrscht hingegen über die elektronische Struktur des Leitungsbandes von RuS_2 . Nach [54, 58] wird eine Mischung der d-Zustände (Ru) mit antibindenden 3p-Zuständen des Schwefels vermutet. Aktuelle Publikationen zu Messungen des optischen Absorptionskoeffizienten konnten für Rutheniumdisulfid eine direkte Bandlückenenergie von 1,8 - 2,2 eV bzw. eine indirekte von $\sim 1,3 \text{ eV}$ nachweisen und optische Messungen ergaben hohe Absorptionskoeffizienten $\alpha \geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [51, 52, 55, 56, 59 - 61].

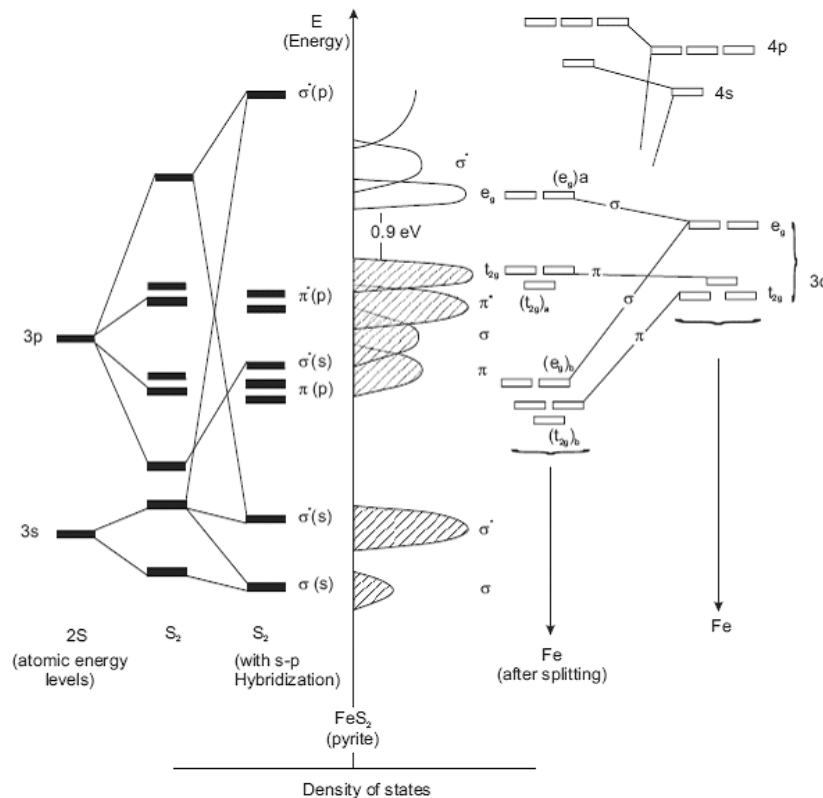


Abb. 2.3.2: Schematische Darstellung der Zustandsdichte von Verbindungen mit Pyrit-Struktur, am Beispiel des FeS_2 [57].

2.3.2 Cobalt^(II)disulfid

Vorkommen und Verwendung

Cobaltdisulfid kommt in der Natur als das Mineral Cattierit vor. Es wurde 1945 in Shinkolobwe, Provinz Katanga, Demokratische Republik Kongo von P. F. Kerr entdeckt und erstmalig beschrieben [62]. Neben der Typlokalität in Shinkolobwe sind weitere wichtige Fundorte Schwarzwald (Deutschland), Filipstad (Schweden), Liberec (Tschechien), Kuusamo (Finnland) sowie Missouri, Colorado und North Carolina (USA). Cattierit bildet sich in Karbonatgesteinen und ist meist mit anderen Sulfiden, wie Pyrit, Vaesit oder Chalkopyrit, vergesellschaftet [62]. Es kommt in Form hypidiomorpher, blassrosaer Körner in den karbonatischen Gesteinen vor. Es tritt dabei niemals phasenrein auf, da es eine Mischkristallreihe mit Pyrit und Vaesit bildet und damit immer geringe Elementgehalte an Ni oder Fe aufweist [63]. Cobalt wird vor allem als Legierungszusatz in der Stahlindustrie und für korrosionsfeste Legierung sowie zur Herstellung von blauen Glasurfarben eingesetzt. Ein neues, vielversprechendes Einsatzfeld stellt die Photovoltaik dar, bei der Cobaltoxide als Katalysator in elektrolytischen Prozessen zum Einsatz kommen.

Struktur

Cobaltdisulfid kristallisiert in Pyrit-Struktur, die die allgemeine Form AB_2 hat. Es besitzt eine kubische Kristallsymmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ [50, 64]. Da die Kristallstruktur von CoS_2 identisch ist mit der von RuS_2 , wird an dieser Stelle auf Kapitel 2.3.1 verwiesen. Die kubische Elementarzelle hat eine Größe von $a_0 = 5,52 \text{ \AA}$ [50, 64]. Die Atomabstände zwischen Co-S betragen $2,327 \text{ \AA}$ und zwischen S-S $2,112 \text{ \AA}$ [65]. Weitere stabile, kristalline Co-S-Phasen mit einer anderen Stöchiometrie als CoS_2 sind Co_3S_4 (Linnaeit) [66], CoS (Jaipurit) [67] sowie Co_9S_8 (Cobaltpentlandit) [68].

Eigenschaften

CoS_2 -Kristalle haben ein opak-metallisches Aussehen und zeigen eine weiß-gräuliche Farbe. Sie besitzen eine mäßig hohe Tenazität (Mohshärte 4) und ein spezifisches Gewicht von $\rho = 4,82 \text{ g/cm}^3$. Eine vollkommene Spaltbarkeit existiert nach $\{001\}$ [62, 63]. Da zur Bandstruktur von Cobaltdisulfid keine Arbeiten bekannt sind, wird, analog zu Laurit, für die schematische Darstellung FeS_2 herangezogen (s. Kapitel 2.3.1). An Hand von CoS_2 -Einkristallmessungen konnte ein linearer Absorptionskoeffizient von $120,8 \text{ cm}^{-1}$ (83333 nm) bestimmt werden [65]. Messungen an Cattierit-Einkristallen zeigten ein ferromagnetisches und metallisches Verhalten [69], mit spezifischen Widerständen von $0,2 \text{ m}\Omega\text{cm}$ (25°C) und einem Seebeck-Koeffizienten von $-28 \text{ }\mu\text{V/K}$ (25°C) [11, 70].

2.3.3 Mangan^(II)disulfid

Vorkommen und Verwendung

Mangandisulfid kommt in der Natur als das Mineral Hauerit (Mangankies) vor. Es wurde 1846 in Vígľašská Huta-Kalinka, Slowakei von Wilhelm Ritter von Haidinger entdeckt und erstmalig beschrieben [50]. Neben der Typlokalität in Vígľašská Huta-Kalinka sind weitere wichtige Fundorte in Ronneburg (Deutschland), Raddusa (Italien), Hunan (VR China), Honshū (Japan) sowie in Louisiana und Texas (USA) zu finden. MnS_2 bildet sich hydrothermal bei niedrigen Temperaturen in schwefelreichen Tonminerallagerstätten und ist meist mit Gips, Calcit, Schwefel oder Rambergit vergesellschaftet [50, 71]. Eine weitere Bildungsform ist die Mineralumbildung durch Alteration in vulkanischen Gesteinen. Es kommt in Form isometrischer, bräunlich roter bis bräunlich schwarzer Kristalle vor und zeigt eine rötlich braune Strichfarbe. Die Kristalle sind meist oktaedrisch oder kubisch ausgebildet, können aber auch als kugelförmige Aggregate auftreten [71, 72]. Mangan wird vor allem als Legierungszusatz in der Stahlindustrie eingesetzt, um die Festigkeit und Zähigkeit eines Werkstoffes zu erhöhen sowie um Schwefel als Mangansulfid zu binden, um so die Korrosionsbeständigkeit und Verformbarkeit zu beeinflussen [73]. Ein weiteres aussichtsreiches Einsatzfeld stellt die Photovoltaik dar, bei der Manganchalkogenide als Katalysator in elektrolytischen Prozessen zum Einsatz kommen.

Struktur

Mangandisulfid kristallisiert in Pyrit-Struktur, die die allgemeine Form AB_2 hat. Es besitzt eine kubische Kristallsymmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$ [50]. Die kubische Elementarzelle hat eine Größe von $a_0 = 6,104 \text{ \AA}$ [74] und die Atomabstände zwischen Mn-S betragen $2,59 \text{ \AA}$ und zwischen S-S $2,086 \text{ \AA}$ [75]. Die Schwerpunkte der S-Hanteln und der Mn-Atome besetzen alternierend die Plätze eines kubisch-flächenzentrierten Gitters. Die Atomkoordinaten von Mn sind $(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ und die des S $\pm(\text{uuu}; u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u, \bar{u}; \bar{u}, u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u; \frac{1}{2}-u, \bar{u}, u+\frac{1}{2})$ mit $u = 0,4012 (\pm 0,0004)$ [75]. Weitere stabile, kristalline Mn-S-Phasen mit einer anderen Stöchiometrie als MnS_2 sind die natürlich vorkommenden, polymorphen Manganmonosulfide $\alpha\text{-MnS}$ (Alabandin, kubisch) [76] und $\gamma\text{-MnS}$ (Rambergit, hexagonal) [68] sowie die synthetische Variante $\beta\text{-MnS}$ [69].

Eigenschaften

MnS_2 -Kristalle besitzen ein opakes Aussehen, sind in dünnen Schichten jedoch bräunlich durchscheinend. Die Kristallflächen zeigen in frischem Zustand einen Metall- bis Diamantglanz, laufen durch Verwitterung allerdings allmählich an und werden matt. Hauerit hat eine mäßig hohe Härte (Mohshärte 4) sowie ein spezifisches Gewicht von $\rho = 3,463 \text{ g/cm}^3$. Eine vollkommene Spaltbarkeit existiert nach $\{100\}$, $\{010\}$ und $\{001\}$ und der Bruch ist uneben-muschelig [75 - 78]. Da zur Bandstruktur von Mangandisulfid keine Arbeiten bekannt sind, wird, analog zu Laurit, für die schematische Darstellung FeS_2 herangezogen (s. Kapitel 2.3.1). Der Brechungsindex von MnS_2 beträgt $n = 2,69$ [71]. Aktuelle Publikationen zu optischen Absorptionskonstanten, der Bandlückenenergie sowie zur Leitfähigkeit von Mangandisulfid sind nicht bekannt.

2.3.4 Mangan^(IV)oxid

Vorkommen und Verwendung

MnO₂ kommt in der Natur in den fünf Modifikationen Manganomelan (α -MnO₂), Pyrolusit (β -MnO₂) und Ramsdellit (γ -MnO₂), Birnessit-Vernadit (δ -MnO₂) und Akhtenskit (ϵ -MnO₂) vor, die als Braunsteingruppe, deren Hauptbestandteil MnO₂ ist, zusammengefasst werden [50, 71, 79, 80]. Es wurde 1827 in Ilfeld (Nordhausen), Deutschland von Wilhelm Ritter von Haidinger entdeckt und erstmalig beschrieben [71]. Neben der Typlokalität in Ilfeld sind weitere wichtige Fundorte der Minerale der Braunstein-Gruppe in Südafrika, Brasilien, Australien und Gabun zu finden, wo es oft zusammen mit Eisenverbindungen ein Hauptbestandteil der Umbraerden und anderer brauner, dunkelfarbiger Erden auftritt [50]. Alle zur Braunsteingruppe gehörenden Minerale werden in Verwitterungszonen und aus Manganmineralien, wie Rhodonit und Rhodochrosit, oder aus Mineralien mit geringem Mn-Gehalt, wie Siderit, Dolomit oder Diopsid, sekundär gebildet [50]. Die MnO₂-Kristalle sind abhängig von der Modifikation hexagonal (δ -, ϵ -MnO₂), tetragonal (β -MnO₂) oder orthorhombisch (γ -MnO₂) ausgebildet und können daher in sehr verschiedenen Trachten und Habiti mit zum Teil sehr unterschiedlichen Eigenschaften auftreten [50]. Auf Grund der unterschiedlichen Modifikationen von MnO₂ können sie in Form prismatischer, nadeliger (β -MnO₂), plattiger (α -MnO₂) oder faseriger (γ -MnO₂) Kristalle vorkommen. Mangandioxide werden zur Mn-Gewinnung, als Stahllegierungsmittel in der Montanindustrie, zur Entfärbung von Glas, zur Herstellung von Farben und Lacken und als Kathodenmaterial in Batterien eingesetzt [81]. Ein weiteres aussichtsreiches Einsatzfeld stellt die Katalyse dar, bei der Manganoxide als Oxidationskatalysatoren in elektrolytischen Prozessen zum Einsatz kommen [28, 81]. Da Pyrolusit die in der Natur vorherrschend auftretende MnO₂-Modifikation ist, wird diese im weiteren Verlauf ausschließlich beschrieben.

Struktur

Pyrolusit (β -MnO₂) kristallisiert in der Rutil-Struktur, die die allgemeine Form AB₂ hat. Es besitzt eine tetragonale Kristallsymmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe P4₂/mm [71]. Die kubische Elementarzelle hat eine Größe von $a = 4,4041 \text{ \AA}$ und $c = 2,8765 \text{ \AA}$ [82].

Eigenschaften

Pyrolusit-Kristalle sind opak und besitzen eine stahlgraue bis schwarze Farbe mit blauschwarzer Strichfarbe. Die Kristallflächen zeigen im Frischen einen seidigen Glanz. Die Mohshärte variiert richtungsabhängig von 6 - 6½, das spezifische Gewicht beträgt $\rho = 5,189 \text{ g/cm}^3$. Es existiert eine vollkommene Spaltbarkeit nach {110}, der Bruch ist spröde. Aktuelle Publikationen zeigen, dass eine indirekte Bandlückenenergie um 2,1 eV und eine direkte um 2,7 eV existieren, die Bandstruktur in Abhängigkeit des pH-Wertes des Elektrolyten jedoch stark variiert [83 - 85]. Auf Grund der Lage seines Valenzbandes und der hohen katalytischen Aktivität ist Mangandioxid ein photoaktives Material für die Wasseroxidation.

2.3.5 Mangan^(III)oxid

Vorkommen und Verwendung

Mn₂O₃ kommt in der Natur als Mineral Bixbyit vor. Es wurde 1897 in Juab Country (Utah), USA von Maynard Bixby entdeckt und erstmalig durch Samuel Lewis Penfield und H. W. Foote beschrieben [86]. Neben der Typlokalität in Utah gibt es weitere wichtige Fundorte von Mn₂O₃ in Argentinien, Mexiko, Spanien, Deutschland, Schweden, Indien, Südafrika, Zimbabwe und Namibia [50, 71]. Mn₂O₃ bildet sich in metamorph überprägten Mn-Erzlagerstätten oder durch hydrothermale Vorgänge in Rhyolith-Kammern. Es ist in der Regel mit anderen Manganoxiden (Pyrolusit, Hausmannit, Psilomelan, Braunit, Manganit) vergesellschaftet und bildet häufig Paragenesen mit Spessartin, Beryll, Topas, Quarz, Sanidin, Pseudobrookit oder Hämatit. Natürlich vorkommende Kristalle besitzen immer einen geringen Anteil an substituierten Fe auf Mn-Gitterplätzen [87]. In der Natur treten Mn₂O₃-Kristalle mit isometrischem Habitus auf, meist als Würfel, und können Kantenlängen von bis zu 6 cm erreichen [71]. Mangan^(III)oxide werden zur Herstellung von Kathoden in Lithium-Ionen-Akkus, sowie als Pigment in Farbstoffen verwendet [81]. Ein weiteres aussichtsreiches Einsatzfeld stellt die Katalyse dar, bei der Manganoxide als Oxidationskatalysatoren in elektrolytischen Prozessen zum Einsatz kommen [28, 81].

Struktur

Bixbyit kristallisiert in der Gruppe der Sesquioxide [87], die die allgemeine Form R₂O₃ besitzen. Das natürlich vorkommende Mn₂O₃ besitzt eine kubische Kristallsymmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe $Ia\bar{3}$ [50, 71]. Die kubische Elementarzelle hat eine Größe von $a = 9,411 \text{ \AA}$ [71]. Neben der kubischen Phase (α -Mn₂O₃) kann Bixbyit ebenfalls als orthorhombische Phase (Pcba) bei Bildungstemperaturen $< 302 \text{ K}$ auftreten [88]. Das synthetische γ -Mn₂O₃ besitzt eine tetragonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $I4_1/amd$ und entsteht in Zink-Braunstein-Batterien bei deren Entladung [81]. Des Weiteren konnten unter hohen Temperaturen ($\geq 1000 \text{ K}$) und Drücken im GPa-Bereich die Modifikationen δ -Mn₂O₃ (Cmcm), ϵ -Mn₂O₃ (R3c) und ζ -Mn₂O₃ (F1) synthetisiert werden [89]. Weitere stabile, kristalline Mn-O-Phasen mit einer anderen Stöchiometrie als Mn₂O₃ sind die natürlich vorkommenden Oxide MnO₂ (Braunstein-Gruppe), Mn₃O₄ (Hausmannit, tetragonal) [90] und MnO (kubisch) [91] sowie dessen synthetische Variante Mn₅O₈ (monoklin) [92].

Eigenschaften

Mn₂O₃-Kristalle sind opak und besitzen eine schwarze Farbe mit schwarzer Strichfarbe. Die Kristallflächen zeigen im Frischen einen matten Metallglanz. Die Mohs-Härte liegt bei 6 - 6½ und das spezifische Gewicht beträgt $\rho = 5,031 \text{ g/cm}^3$ [71]. Es existiert eine unvollkommene Spaltbarkeit nach {111} und der Bruch ist uneben. Aktuelle Publikationen zeigen, dass in Abhängigkeit der Partikelgröße eine direkte Bandlücke zwischen ca. 1,91 eV [93] und 3,27 eV [94] existiert. Aufgrund dessen sowie der hohen katalytischen Aktivität [95] ist Mn₂O₃ ein potentieller Kandidat für die Wasseroxidation.

III Methodik

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Reaktives Magnetron Sputtern

3.1.1.1 Aufbau und Funktion einer Sputterkammer

Sputterdeposition, das ebenfalls als Kathodenzerstäubung bezeichnet wird, ist ein physikalisches Verfahren zur präzisen Beschichtung von Oberflächen [96]. Auf Grund des gestiegenen Bedarfs an Dünnschichten im nm-Bereich (Halbleiter- und Mikrosystemtechnik, Optik), den gezielt einstellbaren Eigenschaften und der hohen Reproduzierbarkeit der Schichten, hat es als Beschichtungsverfahren in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen [34].

Beim Sputtern wird ein hohes negatives Potential von einigen 100 Volt an einer Kathode angelegt, wodurch sich ein Plasma zwischen Kathode (Target) und Anode (Substrat) entzündet, welches aus Ar^+ -Ionen und Elektronen besteht [97]. Die positiven Ionen werden auf das Kathodenmaterial beschleunigt, wo sie sich entladen und Metallionen herauslösen, die auf einem gegenüber positionierten Substrat kondensieren. Gleichzeitig werden durch das Bombardement Sekundärelektronen erzeugt, die in einer kaskadenartigen Kettenreaktion die Gasionisierung und somit das Plasma aufrechterhalten. Um die Ionisierungsrate, die durch die ausgetretenen Sekundärelektronen bestimmt wird, zu erhöhen, sind hinter dem Target ringförmige Permanentmagneten positioniert. Diese erzeugen ein magnetisches Feld, wodurch sich die Elektronen auf Zykloidenbahnen bewegen, die parallel zur Kathode verlaufen. Auf Grund der längeren Verweildauer im Gas besitzen die Elektronen eine höhere Effizienz für die Stoßionisation und es ist ein Zünden des Plasmas bei 100-fach geringeren Drücken als beim konventionellen Sputtern möglich. Hierdurch erhöht sich die kinetische Energie der Teilchen bzw. deren mittlere freie Weglänge und es können höhere Abscheidungsraten sowie ein kompakteres Schichtwachstum mit höherer Kristallinität erzielt werden [34, 98, 99]. Übersteigt die Energie der Ionen jedoch einen kritischen Wert von ca. 75 eV, können sie beim Auftreffen auf das Substrat Fehlstellen verursachen oder die Schicht zerstören [100]. Die Abscheidung erfolgt im Allgemeinen im Druckbereich 10^{-4} - 10^{-2} mbar und ist nur mit leitfähigen Targetmaterialien möglich, da die Ionen sich andernfalls nicht an der Kathode entladen können und das Plasma erlöschen würde [101, 102]. Werden dem Plasmagas (Ar^+) reaktive Gase (H_2S , O_2 , N , CH_4 etc.) beigemischt, die mit dem abgelösten Targetmaterial zu einer Verbindung reagieren sollen, spricht man vom reaktiven Magnetron-Sputtern. Für die Reaktion des Targetmaterials mit dem Reaktivgas sind prinzipiell drei mögliche Reaktionsorte vorstellbar, direkt am Target, im Plasma oder auf der Substratoberfläche [34]. Aussagen zum Reaktionsort für die in dieser Arbeit abgeschiedenen Materialien, (RuS_2 , Co_xS_y , Mn_xS_y , Mn_xO_y) können nicht getroffen werden, da die Reaktionen noch nicht ausreichend verstanden sind und deshalb Gegenstand aktueller Forschungsvorhaben sind.

Einen großen Einfluss auf das Schichtwachstum hat insbesondere die Potentialverteilung (Abb. 3.1.1), die durch das Anlegen einer Gleich- (DC) oder hochfrequenten Wechselspannung

(RF) variiert werden kann. Der entscheidende Unterschied besteht in den deutlich geringeren Entladungsspannungen beim RF-Sputtern, wodurch die Energie der Ionen absinkt. Hierdurch verringert sich die Fehlstellenbildung und es erhöht sich die Möglichkeit, dass die Gitterkräfte am Substrat überwiegen und die Ionen somit gleich an den richtigen Gitterplätzen eingebaut werden können, ohne dass eine zusätzliche Energie zur Teilchenverschiebung benötigt wird. Der Nachteil ist hingegen eine deutlich reduzierte Abscheidungsrate, auf Grund der geringen Entladungsspannungen und der halben (negativen) zur Verfügung stehenden Periode [34].

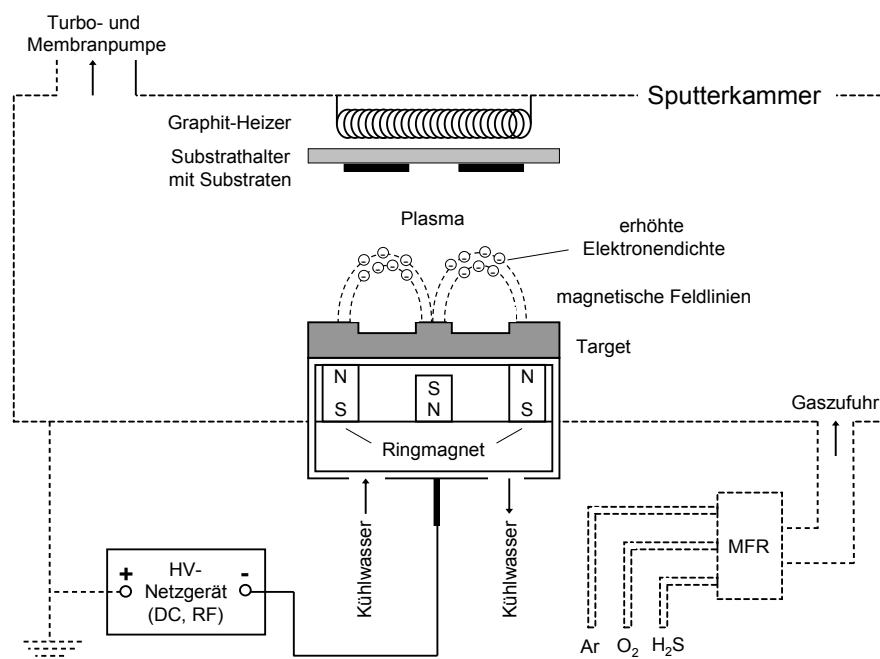


Abb. 3.1.1: Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage mit Zufuhr für Reaktivgase, modifiziert nach Seeger [101].

Für die in dieser Arbeit charakterisierten Abscheidungen wurde eine Beschichtungskammer (Eigenkonstruktion, HZB) mit einem Volumen von ca. 9 Litern verwendet. Nach der Probenbeschickung über ein Schleusensystem wurde die Kammer mittels einer Turbopumpe mit vorgeschalteter Membranpumpe evakuiert. Es verblieb ein Restdruck von ca. 10^{-6} mbar, der über Membranvakuummeter (Fa. BARATRON) kontrolliert wurde. Die Kammer verfügt über eine Sputterquelle, die mit Gleich- (DC) oder hochfrequenter Wechselspannung (RF; $f = 13,56$ MHz) ein Plasma anregen kann, wobei Ar^+ als Sputtergas verwendet wurde. Als Reaktivgase dienten H_2S bzw. O_2 , um die Sulfid- bzw. Oxidschichten abzuscheiden. Die eingesetzten Gasmengen wurden über Massendurchflussregler (Fa. MKS Instruments) reguliert, danach gemischt und anschließend in die Sputterkammer eingeleitet. Um einen konstanten Gasgesamt- druck bzw. eine konstante Gaszusammensetzung zu gewährleisten, wurden die Abscheidungen in der Sputterkammer mittels eines Load lock überwacht. Die Temperung der Substrate erfolgte mittels Strahlung von einem Graphit-Heizer (Fa. Boraelectric) und wurde über ein zwischen Heizer und Substrat befindliches Mantelthermoelement (Typ K, Fa. OMEGA) kontrolliert.

3.1.1.2 System Ru-S

A) polykristalline Dünnschichten

RuS₂-Dünnschichten wurden mittels reaktivem Magnetron-Sputtern (Kap. 3.1.1.1) hergestellt, wobei ein metallisches Ru-Target (4 Zoll Durchmesser, 5 mm Dicke; Fa. EVOCHEM, 99,99% Reinheit) in einer schwefelhaltigen Gasatmosphäre zum Einsatz kam. Das hierbei erzeugte Magnetronplasma wurde durch eine 100 W DC-Spannungsquelle angeregt.

In Voruntersuchungen [59, 61, 103, 104] zeigte sich, dass der größte Einfluss auf das elektrochemische Verhalten (z. B. katalytische Aktivität, Stabilität gegen Korrosion, geringe Rekombinationsrate) über die Variation der Substrattemperatur erzielt werden konnte. Die Modulation des Gesamtdrucks oder der Zusammensetzung des reaktiven Gases (H₂S/Ar) in der Sputterkammer oder das Anlegen einer Bias-Spannung zeigten hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die elektrochemischen Resultate. Diesbezüglich konnten die vielversprechendsten elektrochemischen Eigenschaften (z. B. höchste katalytische Aktivität, Stabilität) durch einen verhältnismäßig niedrigen Sputterdruck und einen relativ hohen Schwefeldruck in der Gaszusammensetzung realisiert werden. Basierend auf diesen Erkenntnissen sowie thermodynamischen Berechnungen (*Chemsage*TM) wurden die Parameter für den Sputterprozess der RuS₂-Schichten ausgewählt. Der Gesamtdruck in der Sputterkammer betrug 1,3 Pa und die Zusammensetzung der verwendeten Gase war H₂S:Ar = 3:1. Als einziger Prozessparameter wurde die Substrattemperatur während des Sputterprozesses im Temperaturbereich von 70°C bis 490°C variiert. Hinsichtlich der o. g. Prozessbedingungen wurden die RuS₂-Schichten mit einer Abscheidungsrate von 50 nm/min auf den Substraten abgeschieden. Die Schichten wurden auf kommerziell erhältlichen Substraten gesputtert, wobei auf Grund der unterschiedlichen Einsatzmöglichkeiten in der Materialcharakterisierung FTO (Fa. Pilkington Holding GmbH), Ti-Blech (99,9% Reinheit, Fa. Goodfellow GmbH) und Quarzglas (Fa. Schröder Spezialglas GmbH) zum Einsatz kamen. Bei FTO handelt es sich hierbei um Glassubstrate, die mit einem ca. 400 µm dicken Film aus F-dotierten SnO₂-Kristalliten beschichtet sind. Ti-Blech kam zum Einsatz, da es in sauren Elektrolyten oxidiert ($\text{Ti} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2$) und damit möglicherweise vorhandene sog. „Pin-Holes“ in den Dünnschichten inert versiegelt. Nach dem Sputterprozess hatten die gesputterten RuS₂-Schichten eine Schichtdicke von ca. 700 nm.

B) Heteroepitaktisch aufgewachsene Dünnschichten

Die heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Dünnschichten wurden ebenfalls wie die kristallographisch ungeordneten Filme mittels reaktivem Magnetron-Sputtern hergestellt. Das hierbei erzeugte Magnetronplasma wurde hingegen über eine 25 W RF-Spannungsquelle angeregt, da durch Anwendung des RF-Modus (engl.: radio frequency) und die Verringerung der Sputterleistung ein energieärmeres Plasma und somit ein ungestörtes, epitaktisches Wachstum von RuS₂ auf FeS₂ ermöglicht werden sollte. Die Substrattemperatur während des Sputterprozesses betrug 300°C, der Gesamtdruck in der Sputterkammer lag bei 1,3 Pa und die Gaszusammensetzung war H₂S:Ar = 30:10 sccm, da polykristalline RuS₂-Filme unter diesen Sputterbedingungen vielversprechende Materialeigenschaften zeigten (hohes Absorptionsvermögen, hohe katalytische Aktivität und Stabilität, etc.). Hinsichtlich der verwendeten Prozessbedingungen konnten die RuS₂-Dünnschichten mit einer Abscheidungsrate von 0,5 nm/min heteroepitaktisch auf den FeS₂-Scheiben aufwachsen.

Für das epitaktische Wachstum der RuS₂-Dünnschichten wurde Pyrit (FeS₂) als Substrat ausgewählt, da beide Phasen im kubischen Kristallsystem sowie in derselben Raumgruppe ($Pa\bar{3}$) und Kristallklasse ($m/2\bar{3}$) kristallisieren. Sie besitzen zudem sehr ähnliche Gitterkonstanten (RuS₂: 5,61 Å; FeS₂: 5,42 Å), wodurch ein kohärentes Wachstum, d. h. eine perfekte Gitterpassung möglich sein sollte und mögliche Fehlpassungen durch elastische Verzerrung ausgeglichen werden [105].

Synthetische FeS₂-Einkristalle können in akzeptabler Größe nur über chemischen Gasphasentransport (CVT) gezüchtet werden, wobei Kristalle mit Kantenlängen von max. 4 - 5 mm mit xeno- bis hypidiomorphen Habitus entstehen [112]. Da diese für heteroepitaktische Abscheidungen und der anschließenden Charakterisierung zu klein waren, wurden natürlich vorkommende, idiomorphe Pyrit-Einkristalle aus Murgul, Osttürkei als Substrate verwendet [7, 113]. Ein weiterer Beweggrund für die Verwendung der Pyrite aus Murgul war, dass diese einen deutlichen Photoeffekt zeigen, der unterstützend für die lichtinduzierte Wasserspaltung genutzt werden könnte [106 - 111].

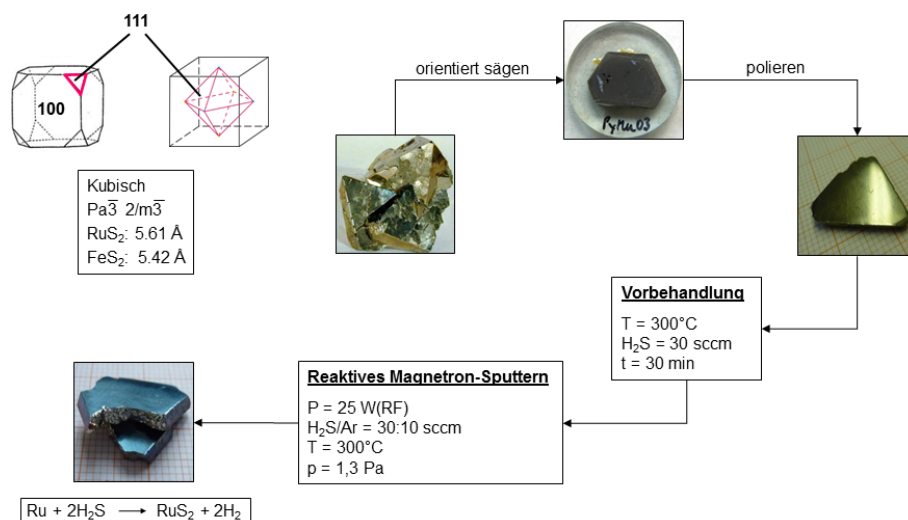


Abb. 3.1.2: Fließbild zu den einzelnen Prozessschritten während der Probenpräparation der epitaktisch gewachsenen RuS₂-Dünnschichten auf FeS₂-Einkristall-Substraten.

Für die RuS₂-Abscheidungen wurden 1 mm dicke Pyrit-Scheiben verwendet, die mit Hilfe einer Diamantfadensäge orientiert aus den Murgul-FeS₂-Einkristallen gesägt wurden. Die Scheiben wurden anschließend für 15 min mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und getrocknet. Im nächsten Schritt wurden die Pyrit-Scheiben mit Diamantpapier unterschiedlicher Körnung auf einer Schleifmaschine (Phoenix Alpha, Fa. Wirtz-Buehler) poliert. Die Abschlusspolitur erfolgte bei einer Diamantkorngröße von 0,1 µm, wodurch eine hochreflektierende Oberfläche erzeugt wurde (Abb. 3.1.2). Abschließend erfolgte eine 15-minütige Reinigung im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser und die Lagerung im evakuierten Exsikkator, um eine oberflächliche Oxidation des Pyrits zu unterbinden. Nach der Überführung in die evakuierte Sputterkammer wurden die Pyrit-Scheiben für 30 min bei 300°C (thermische Stabilitätsgrenze) und unter definierter H₂S-Atmosphäre (Q = 30 sccm, p = 1,2 Pa) vorbehandelt, um die Pyrit-Oberfläche von einer sich möglicherweise gebildeten Oxidschicht zu befreien und abschließend zu passivieren. Zusätzlich soll durch die Vorbehandlung eine sanfte Rekristallisation der Pyrit-Oberfläche angeregt werden, um einer möglichen Amorphisierung, hervorgerufen durch den Poliervorgang, entgegenzuwirken. Der Abscheidungsprozess mittels reaktivem Magnetron-Sputtern erfolgte unter den o. g. Bedingungen (Tab. 3.1.1) direkt an die thermische Vorbehandlung. Nach dem Sputterprozess zeigten die gesputterten RuS₂-Dünnschichten eine Schichtdicke von 55 - 60 nm und einen homogen-metallischen, bläulich-cyanfarbenen Glanz (Abb. 3.2.1).

Tab 3.1.1: Übersicht der verwendeten Sputterparameter für die Herstellung der polykristallinen (links) und heteroepitaktisch gewachsenen (rechts) RuS₂-Dünnschichten.

Sputterparameter	Polykristalline RuS ₂ -Schichten	Heteroepitaktisch gewachsene RuS ₂ -Schichten
Modus	DC	RF
Leistung [W]	100	25
Gesamtdruck [Pa]	1,3	1,3
Gaszusammensetzung [H ₂ S:Ar]	3:1	3:1
Substrattemperatur [°C]	25 - 420	300
Abscheidungsrate [nm/min]	50	0,5

3.1.1.3 Systeme Co-S, Mn-S, Mn-O

Dünnschichten der Systeme Co-S, Mn-S sowie Mn-O wurden erstmalig mittels reaktivem Magnetron-Sputtern (Kap. 3.1.1.1) hergestellt. Für die Herstellung der Dünnschichten wurden metallische Targets (Co bzw. Mn: 4 Zoll Durchmesser, 5 mm Dicke; Fa. EVOCHEM, 99,99% Reinheit) sowie H_2S bzw. O_2 als Reaktivgase für die sulfidischen bzw. oxidischen Abscheidungen verwendet. Das hierbei erzeugte Magnetronplasma wurde durch eine 100 W DC-Spannungsquelle angeregt. Die Auswahl der Sputterparameter erfolgte auf Grundlage von thermodynamischen Berechnungen, die mit Hilfe der Analyse-Software *ChemSage*TM durchgeführt wurden (Tab. 3.1.2). Die Zielsetzung war hierbei Kriterien für die Herstellung halbleitender, sulfidischer Dünnschichten (CoS_2 , MnS_2), die das für die Wasseroxidation bekannte Modellsystem RuS_2 (s. Kap. 3.1.1.2) kristallographisch und stöchiometrisch imitieren, zu finden. Beim System Mn-O war es hingegen das Bestreben sowohl MnO_2 , als oxidisches Äquivalent zu MnS_2 , als auch Mn_2O_3 , das ebenfalls ein interessantes Material für die Wasseroxidation darstellt [114, 115], abzuscheiden. Die sich daraus ergebenden Sputterbedingungen sind in Tabelle 3.1.2 zusammengefasst.

Tab. 3.1.2: Übersicht zu den Bedingungen während der Dünnschichtabscheidung mittels reaktivem Magnetron-Sputtern bei den Systemen Co-S, Mn-S und Mn-O.

Sputterparameter	Co-S	Mn-S	Mn-O
Leistung [W] (Modus)	100 (DC)	100 (DC)	100 (DC)
Gesamtdruck [Pa]	1,25	1,0 - 5,5	1,00
Gaszusammensetzung [$\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$]	1:3 - 3:1	1:5 - 5:1	
			1:1
			[$\text{O}_2:\text{Ar}$]
Substrattemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	25 - 525	25 - 420	25 - 420
Abscheidungsrate [nm/min]	20 - 100	50 - 55	3 - 5

Die Abscheidungsraten lagen abhängig von den verwendeten Sputterparametern und der sich bildenden Materialverbindung im Bereich von 3 - 100 nm/min (Tab. 3.1.2). Die Schichtdicke nach dem Sputterprozess betrug hierbei ca. 100 - 300 nm. Die Dünnschichten wurden auf kommerziell erhältlichen Substraten abgeschieden, wobei auf Grund unterschiedlicher Anforderungen bei der Materialcharakterisierung FTO (Fa. Pilkington Holding GmbH) und Quarzglas (Fa. Schröder Spezialglas GmbH) zum Einsatz kamen.

3.1.2 Probensynthese und Nachbehandlung in evakuierten Quarzglasampullen

3.1.2.1 System Co-S

Auf Grund anfänglicher Probleme bei der Magnetron-Sputterdeposition (instabiles Plasma, minimale Abscheidungsraten) zwischen dem magnetischen Co-Target und den ringförmigen Permanentmagneten wurden Überlegungen zu alternativen Herstellungsmethoden für Co_xS_y -Schichten diskutiert. Eine vielversprechende Möglichkeit stellt hierbei die Abscheidung von Co-Dünnschichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidungen (PVD) [116] und anschließender Sulfurisierung dar.

Die Deposition der Co-Dünnschichten mittels PVD wurde bei 25°C und einem Gesamtdruck in der Aufdampfanlage von 10^{-6} mbar durchgeführt. Hierbei wurden 2 mm große sphärische Co-Projektile (Fa. EVOCHEM Advanced Materials GmbH) in einem Pt-Tiegel mittels Elektronenstrahl thermisch verdampft. Die Deposition erfolgte mit einer Abscheidungsrate von 10 nm/min auf FTO- und Quarzglassubstraten, wobei eine Schichtdicke von ~300 nm aufgedampft wurde.

Die Sulfurisierung der Co-Schichten wurde mit zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt, mittels thermischer Behandlung in definierter Gasatmosphäre im Gasdurchflussofen bzw. in evakuierten Quarzglasampullen. Für die Nachbehandlung im Durchflussofen wurden die Co-Schichten mittels definiertem Gasfluss (5% H_2S und 95% Ar) sowie einer Prozesstemperatur von 725°C (15 K/min) und einer -haltungsdauer von 3 h sulfurisiert. Die Nachbehandlung in evakuierten Quarzglasampullen erfolgte unter Zugabe von S ($m_{\text{S}} = 0,5$ g), sowie unter Variation der Prozesstemperatur (350 - 750°C; 1 K/min) und deren Haltezeit (0,5 - 3 h). Durch diese Prozessbedingungen sollte ein ausreichend hoher Schwefeldruck (max. 15 bar) in der Ampulle erzeugt werden, um die Umwandlung der Co-Schicht in die gewünschte Co_xS_y -Phase zu realisieren.

3.1.2.2 System Mn-S

Da sich die gewünschte Dünnschichtphase MnS_2 trotz vorausgehender thermodynamischer Berechnungen (ChemsageTM) und unter Variation der Sputterparameter (p , $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$, T) nicht bildete, wurden die abgeschiedenen MnS-Schichten selektiv nachbehandelt. Die Rahmenbedingungen hierfür wurden ebenfalls vorab in thermodynamischen Modellsystemen berechnet. Die Nachbehandlung erfolgte hierbei in evakuierten Quarzglasampullen unter Zugabe unterschiedlicher Schwefelmengen (0,25 - 1,00 g) sowie unter Variation der Prozesstemperatur (150 - 300 °C; 1 K/min) und deren Haltezeit (12 - 76 h). Durch diese Prozessbedingungen sollte ein ausreichend hoher Schwefeldruck in der Ampulle erzeugt werden, um den S-Anteil in der Mn_xS_y -Phase zu erhöhen, damit eine Umwandlung des Monosulfids zum Disulfid realisierbar ist. Die damit verbundene Bestrebung war eine deutliche Verbesserung der opto-elektrischen Eigenschaften, d. h. eine höhere elektrische Leitfähigkeit und niedrigere Bandlückenenergie der Dünnschichten, um eine (photo-)elektrochemische Charakterisierung zu ermöglichen.

3.2 Charakterisierung der Struktur und Zusammensetzung

3.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Für die quantitative Phasenanalyse wurden die gesputterten Dünnschichten mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgten nach der Bragg-Brentano-Methode (gekoppelte θ - 2θ -Geometrie) an einem Bruker AXS D8 Advance Diffraktometer. Bei dieser Anordnung befinden sich die Röntgenquelle und der Detektor auf dem Messkreis, in dessen Zentrum die Probe positioniert ist. Der Detektor bewegt sich entlang des Messkreises mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit gegenüber der Probe. Dadurch ändert sich während der Messung der Radius des Fokussierungskreises kontinuierlich und die Strahlung wird sukzessiv detektiert. Da die Probe plan ist und tangential am Fokussierungskreis anliegt, wird diese Anordnung als „parafokussierend“ bezeichnet. Für die Messungen diente eine Kupferröhre als Strahlungsquelle, die bei $U = 40 \text{ kV}$ und $I = 40 \text{ mA}$ betrieben wurde. Der hierbei erzeugte Primärstrahl besaß eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$. Zur Unterdrückung der K_{β} -Strahlung wurde ein Ni-Kantenfilter verwendet. Um eine hohe Auflösung und ein sehr gutes Signal/ Rausch-Verhältnis zu erzielen, wurde die Röntgenstrahlung über einen Göbel-Spiegel geleitet und auf der Primärstrahl-Seite eine Divergenzblende mit einer Spaltbreite von 1° und eine Anti-Streublende mit einer Spaltbreite von $0,5^\circ$ eingesetzt. Für die Messung der reflektierten Strahlung wurde ein energiedispersiver Festkörperdetektor X-SOL (Fa. Bruker) verwendet. Für Standardmessungen wurde ein Winkelbereich von $20^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ gewählt, der alle relevanten Peaklagen beinhaltet, und mit einer Verweildauer von vier Sekunden pro Schrittweite gemessen, was zu einer Auflösung von $0,01^\circ$ führte. Die Charakterisierung sehr dünner Filme ($\leq 50 \text{ nm}$) erfolgte unter streifendem Einfall (GIXRD), wobei der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung je nach Schichtdicke und System zwischen $0,2^\circ \leq 2\theta \leq 0,5^\circ$ variierte [117].

Die Reflexlagen und Intensitäten wurden computergestützt registriert und mittels der Bruker AXS Software *EVA3* ausgewertet. Die einzelnen Daten wurden hierbei durch den Vergleich mit JCPDS-Dateien (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) identifiziert. Die graphische Darstellung erfolgte mit der Software *OriginPro* (Fa. OriginLab).

Die Partikelgröße (d) wurde mit Hilfe einer für dieses Messgerät modifizierten Scherrer-Gleichung bestimmt:

$$d = \frac{7,95}{\sqrt{(FWHM)^2 - (0,01)^2} \cdot \cos \Theta} \quad (3.2.1)$$

In die Gleichung fließen als variable Parameter die Peakhalbwertsbreite (FWHM) eines starken Röntgenreflexes bei kleinen 2θ -Winkeln ($2\theta \leq 50^\circ$) und der Beugungswinkel θ ein. Die Größen 7,95 und 0,01 stellen Apparatekonstanten dar, in denen die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und der Scherrer-Quotient berücksichtigt wurden [118]. Das Ergebnis gibt die mittlere Partikelgröße d in nm wieder.

3.2.2 Phi-Scans/Polfiguren

Zur Charakterisierung der kristallographischen Textur der gesputterten Dünnschichten wurden Phi-Scans mittel Röntgenbeugungsdiffraktometrie durchgeführt. Die hierdurch bestimmte Verteilung der kristallographischen Achsen innerhalb der Dünnschicht wurde in Polfiguren (alpha- und beta-Scans) geplottet, die auf stereographischen Projektionen basieren [119]. Die Polfiguren wurden durch Messung der Intensität des gebeugten Röntgenstrahles unter Änderung des Azimuth- (φ) und des Verkipfungswinkels (ψ) erstellt. Hinsichtlich der Struktur und Ausprägung der Polfigur können Aussagen über die kristallographische Orientierung der Dünnschicht getroffen werden. Dadurch sind Rückschlüsse zu den Richtungsabhängigkeiten der Eigenschaften, der Anisotropie, sowie über das epitaktische Aufwachsen einer Dünnschicht (z. B. RuS_2) auf einem hochgradig orientierten Substrat (z. B. FeS_2) möglich. Durch Kombination von Polfigur-Datensätzen einer Dünnschicht können sog. inverse Polfiguren konstruiert werden. An Hand dieser können Aussagen zur kristallographischen Orientierung und Textur der vollständigen polykristallinen Schicht bzw. des Substrats getroffen werden. Die Berechnung der inversen Polfiguren erfolgte durch die Software *LaboTex* (Fa. Labosoft).

Die oberflächennahen Messungen wurden an einem für Texturgradienten optimierten 5-Kreis-Laborröntgendiffraktometer ETA (Fa. GE Inspection Technologies) durchgeführt, das speziell für die Analyse dünner Schichten konzipiert wurde [120]. Als Strahlungsquelle diente eine Cu-K_α -Strahlung, die unter den Betriebsbedingungen 30 kV und 50 mA betrieben wurde. Die Messungen wurden in quasi-Parallelstrahlanordnung mit einer sekundärseitigen GIXRD-Optik durchgeführt und die gebeugte Strahlung mit einem Szintillationszähler gemessen. Die verwendeten Messparameter waren $\varphi = [0^\circ - 360^\circ]$ mit $\Delta\varphi = 5^\circ$, $\psi = [0^\circ - 85^\circ]$ mit $\Delta\psi = 5^\circ$, eine Verweildauer von 10 Sekunden für jeden $\Delta\psi/\Delta\varphi$ -Schritt sowie einem Einstrahlwinkel von $2\theta = 27,513^\circ$ (RuS_2 -(111)-Beugungswinkel). Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte an Au-Pulver.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermöglicht eine kombinierte Untersuchung der Morphologie und der chemischen Zusammensetzung von Phasen. Sie basiert auf dem Abtasten von Objektoberflächen mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls. Bei der Abbildung von Objekten mit Größen von bis zu 2 nm können eine hohe Tiefenschärfe und eine gute perspektivische Auflösung erreicht werden. Durch den Einsatz der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) können orts aufgelöste chemische Analysen (quantitativ ab Ordnungszahl 11 (Na) und qualitativ ab Ordnungszahl 5 (Bor)) durchgeführt werden. Für Elemente mit einer Ordnungszahl $Z < 10$ ergibt sich bei Messung des Elementgehaltes ein relativer Fehler von $\sim 20\%$ und für $Z > 10$ von $\sim 2\%$, was durch die ebenfalls auftretende kontinuierliche Bremsstrahlung und Röntgenfluoreszenzstrahlung verursacht wird. Proben ohne polierte Oberflächen liefern lediglich semiquantitative Ergebnisse. Die zu analysierenden Proben müssen hierbei vakuumbeständig sein. Für die Untersuchungen wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO-1530, Gemini (Fa. Zeiss) des Helmholtz-Zentrums Berlin genutzt. Das Mikroskop ist ebenfalls mit einem Detektorsystem für die energiedispersive Röntgenanalyse

ausgestattet, um die chemische Zusammensetzung der Phasen zu bestimmen, wobei die emittierten Röntgenquanten mittels eines stickstoffgekühlten Halbleiterdetektors (Fa. Thermo Scientific) registriert werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der schnellen und simultanen Erfassung aller Elemente in der Probe. Die analytische Genauigkeit liegt im Bereich von 500 ppm. Da die zu analysierenden Proben gut leitfähig waren, konnte auf eine Bedampfung der Probenoberfläche mit Gold oder Kohlenstoff verzichtet werden. Die REM-Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 3 - 5 keV aufgenommen und die EDX-Messungen bei 5 - 15 keV (Ru: $L_{\alpha} = 2,558$ keV, Mn: $K_{\alpha} = 5,894$ keV, Co: $K_{\alpha} = 6,924$ keV, S: $K_{\alpha} = 2,307$ keV, O: $K_{\alpha} = 0,525$ keV) durchgeführt. Der Elektronenstrahl wurde auf 5 μm fokussiert.

3.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) wurden die Proben mit Hilfe einer Diamantsäge in 0,5 mm dicke Stücke gesägt und anschließend mit Epoxydharz „face-to-face“ geklebt. Im Anschluss daran wurden die Proben auf eine Dicke von 4 - 6 μm geschliffen und poliert. Abschließend wurden sie mit einer Argon-Ionenmühle (Fa. Baltec - RES 100) (5 kV, 2 mA) weiter gedünnt, bis die Proben elektronentransparente Bereiche aufwiesen.

Für die Charakterisierung der gesputterten Dünnschichten wurde ein hochauflösendes Transmissionselektronenmikroskop (Fa. Philips CM 12) eingesetzt. Die Messungen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von 120 keV durchgeführt, wobei eine LaBr_6 -Kathode als Elektronenquelle diente. Der Elektronenstrahl wurde mittels Super TWIN Linsen fokussiert, womit eine Punktauflösung von 0,30 nm und eine Linienauflösung von 0,14 nm erzielt werden konnten. Für die Elementanalyse kam ein energiedispersives Röntgenspektrometer DX-4 (Fa. AMETEK/EDAX) zum Einsatz.

3.2.5 Rasterkraftmikroskopie

Für die Abbildung und Beschreibung der Oberflächenmorphologie der gesputterten Schichten wurde ein Rasterkraftmikroskop (AFM) eingesetzt. Eine an einer Blattfeder (Cantilever) befestigte nanoskopisch kleine Nadel wird hierbei zeilenweise in einem definierten Raster über die Oberfläche einer Probe geführt, an Hand deren Auslenkung ein Abbild der Probenoberfläche erzeugt wird [121].

Für die AFM-Messungen wurde ein XE-100 (Fa. Park Systems) unter Standardbedingungen (1 atm, 25°C) eingesetzt. Aufgrund der großen Härte und mechanischen Stabilität der Übergangsmetallchalkogenid-Schichten wurde im Tapping-Modus gemessen. Für die Untersuchungen wurden n-leitende Silizium-Nadeln (0,01 - 0,025 Ωcm , Federkonstante 25 - 75 N/m, AppNano) verwendet, die eine laterale Auflösung von < 1 nm ermöglichen. Die Scangeschwindigkeit lag bei 1 Hz und es konnten Scanbereiche von 1,5 μm x 1,5 μm bis zu 50 μm x 50 μm untersucht werden. Für die Bildauswertung wurde die Software *Gwyddion* (Open Source Software) verwendet.

3.3 Opto-elektrische Charakterisierung

3.3.1 UV/Vis-Spektroskopie

Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten und optischen Übergänge, einschließlich der direkten Bandlückenenergie E_g , wurden die gesputterten Dünnschichten mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht [122]. Die graphische Darstellung der Ergebnisse aus den UV/Vis-Messungen erfolgte aus dem quadrierten Produkt des Absorptionskoeffizienten α mit der eingestrahlten Photonenenergie E_{ph} in Abhängigkeit der Photonenenergie E_{ph} . Hierdurch ist es möglich die Energie des direkten Bandüberganges eines Materials aus dem Anstieg der oben beschriebenen Funktion abzuleiten.

Die optischen Messungen wurden an einem LAMBDA 950 UV/Vis/NIR-Spektrometer (Fa. PerkinElmer) durchgeführt, wobei eine Deuterium-Lampe (UV) und Wolfram-Lampe (Vis, NIR) als Strahlungsquellen dienten. Das Licht wurde durch holographische Gitter (1440 Linien/mm sowie Ein- und Austrittsspalte von 2 nm) monochromatisiert und anschließend über ein optisches System aus SiO₂-beschichteten Spiegeln zur Probe geleitet. An dieser wurde der monochromatische Strahl transmittiert bzw. reflektiert und über eine hemisphärische Ulbrichtkugel (150 mm Durchmesser) aus Spectralon (Fa. Labsphere) gebündelt zum Detektorsystem geführt. Als Detektoren wurden ein Photomultiplier R6872 (UV/Vis) mit einer Auflösung $\leq 0,05$ nm und ein Peltier-gekühlter PbS-Detektor (NIR) mit einer Auflösung $\leq 0,20$ nm verwendet. Die computergestützte Registrierung der Messsignale erfolgte im Wellenlängenbereich von 300 nm bis 1200 nm, wobei mit einer Schrittweite von 0,5 nm und einer Abtastgeschwindigkeit von 30 nm/min gemessen wurde. Die visuelle Darstellung erfolgte mit der Software *OriginPro* (Fa. OriginLab).

3.3.2 Vier-Spitzen-Methode (elektrische Leitfähigkeit)

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (bzw. deren Kehrwert, der spezifische elektrische Widerstand) wurden die gesputterten Dünnschichten mittels Vier-Spitzen-Messverfahren charakterisiert. Hierfür werden 4 vergoldete Messing-Messspitzen im gleichen Abstand in einer Reihe auf der Probenoberfläche positioniert. Über die beiden äußeren Spitzen fließt ein bekannter Strom und über die beiden inneren Elektroden wird die Potentialdifferenz auf der Oberfläche bestimmt. Durch den äquivalenten Abstand der benachbarten Messspitzen und der sehr dünnen Schicht, im Vergleich zum Spitzenabstand, kann der Flächenwiderstand $\rho_{Fläche}$ aus der gemessenen elektrischen Spannung U und dem angelegten Strom I ermittelt werden. Durch Multiplikation mit der Schichtdicke d kann ebenfalls der temperaturabhängige spezifische Widerstand ρ errechnet werden [37]:

$$\rho_{Fläche} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{U}{I} = d \cdot \rho. \quad (3.3.1)$$

Bei den Messungen dienten Keithleys 6514 (Fa. Keithley Instruments) als SMUs (engl.: Source-Measurement-Units) und zur Steuerung wurde die Software *LabVIEW* (Fa. National Instruments) verwendet.

3.3.3 Seebeck-Messung

Zur Charakterisierung des Seebeck-Koeffizienten $U_{\Delta T}$ wurden die gesputterten Dünnschichten thermoelektrisch untersucht. Der Seebeck-Koeffizient, der auch als Thermokraft bezeichnet wird, ist eine temperaturabhängige Materialkonstante, mit deren Hilfe u.a. die Art der Dotierung oder die Kristallgitterverspannungen bestimmt werden können. Er besitzt als Dimension die elektrische Spannung pro Temperaturdifferenz [$\mu\text{V/K}$] und entsteht durch Diffusionsströme in einem Material mit einem Temperaturgradienten [123]:

$$U = \int_{T_1}^{T_2} (S_A(T) - S_B(T)) dT = (S_A - S_B) \cdot (T_2 - T_1). \quad (3.3.2)$$

Hierbei entspricht U der Thermospannung, S_A und S_B stellen die Seebeck-Koeffizienten der beiden elektrisch leitfähigen Materialien A und B dar und die unterschiedlichen Heiztemperaturen werden repräsentiert durch T_1 und T_2 . Wird für ein Material ein negativer Seebeck-Koeffizient gemessen, kann es als n-leitend charakterisiert werden. Dementsprechend ergibt sich für p-leitende Materialien ein positiver Koeffizient.

Der für die Untersuchungen verwendete Seebeck-Messplatz ist ein HZB-Eigenbau, bestehend aus einer Stromversorgungseinheit, einem Temperaturregler und einem Probenhalter mit integriertem Heizsystem. Für die Temperaturerfassung wurden Thermoelemente (Fa. TMH GmbH) vom Typ K (Ni-CrNi) verwendet. Um einen Kontakt zwischen den beiden Messpunkten zu vermeiden, wurde die Probe mit einem dünnen Glimmerplättchen von den beiden Heizplatten elektrisch isoliert. Um konstante und vergleichbare Messbedingungen zu erhalten, wurde vor jeder Messung eine Stunde gewartet, um das System ins thermische Gleichgewicht zu bringen, und anschließend eine Kalibrierung mit einer unoxidierten Nickel-Probe durchgeführt. Die Messdaten wurden rechnergesteuert mit der Software *IgorPro* (Fa. WaveMetrics) registriert und die graphische Darstellung erfolgte über die Software *OriginPro* (Fa. OriginLab). Die Messungen der Dünnschichten erfolgten bei Raumtemperatur und der absolute Messfehler konnte mit $\leq 2 \mu\text{V/K}$ bestimmt werden.

3.4 Elektrochemische Charakterisierung

3.4.1 Zyklische Voltammetrie

Mit Hilfe der Zyklovoltammetrie (CV) können sowohl thermodynamische Größen von elektrochemischen Reaktionen (z. B. Redoxpotential) als auch kinetische Eigenschaften des Ladungstransfers durch die Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt analysiert werden. Da mit der zyklischen Voltammetrie die elektrochemischen Eigenschaften von Redoxsystemen qualitativ und quantitativ erfasst werden können, kann diese auch als elektrochemische Spektroskopie bezeichnet werden [43, 124]. Bei der Zyklovoltammetrie wird das Elektrodenpotential zwischen zwei Umkehrpotentialen, d. h. einer unteren und oberen Potentialgrenze, mit konstanter Potentialvorschubgeschwindigkeit zyklisiert (Abb. 3.4.1). Durch den hierbei auftretenden dreiecksförmigen Spannungsverlauf wird sie auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet. Der Stromfluss wird als Funktion der Potentialänderung gemessen und setzt sich aus drei Komponenten zusammen, faradayscher Strom, Deckschichtstrom und kapazitiver Strom [43].

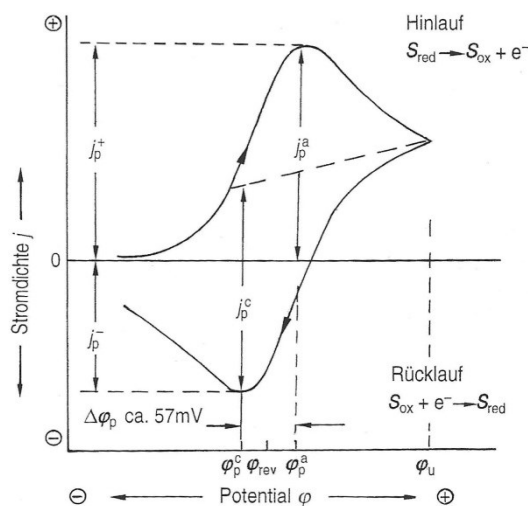


Abb. 3.4.1: Zyklisches Voltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion mit Start in anodischer Richtung nach Hamann & Vielstich [43]. Es ist die Stromdichte j gegen das Potential φ bei einem festgelegten pH-Wert und einer definierten Vorschubgeschwindigkeit aufgetragen. Ferner sind die elektrochemischen Kenngrößen des Peakpotentials (φ^+ ; φ^-) und der Peakstromdichte (j_p^+ ; j_p^-) abgebildet.

Die elektrochemischen Messungen, deren schematischer Aufbau in Abbildung 3.4.2 dargestellt ist, wurden bei Raumtemperatur an einer 3-Elektroden-Anordnung mit einem Potentiostat 273 A (Fa. EG&G/URS) durchgeführt. Die Arbeitselektrode (AE) befindet sich zusammen mit der Gegenelektrode (GE) und der Referenzelektrode (RE) in der elektrochemischen Messzelle, die mit dem Elektrolyten (0,5 M H_2SO_4 bzw. 1 M KOH bzw. 1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$) gefüllt ist. Durch Variation eines dreiecksförmigen Potentials zwischen der AE (RuS_2 , Co_xS_y , Mn_xS_y , Mn_xO_y) und der GE (Pt-Draht) fließt ein Strom von der AE zur GE. Der hierbei erzeugte Potentialabfall wurde an der AE gegen die RE (Ag/AgCl), die ein Gleichgewichtspotential von 0,197 mV gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (NHE) besitzt, gemessen.

Alle CV-Diagramme wurden bei Raumtemperatur und konstanter Potentialvorschubgeschwindigkeit (20 mV/s) jedoch mit unterschiedlichen Potentialintervallen im Bereich von

0,8 - 2,0 V/RHE aufgenommen. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte computergestützt mit der Analyse-Software *CorrWave* (Fa. Scribner Associates).

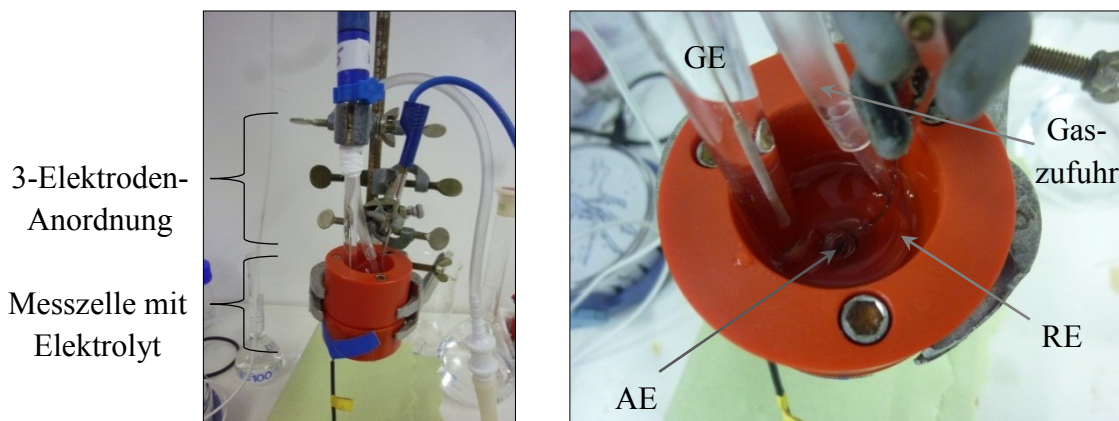


Abb. 3.4.2: Aufbau der elektrochemischen Messzelle (linkes Bild). Die Messungen wurden in einer 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt, die aus Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) besteht. Das rechte Bild zeigt die verwendete Messgeometrie in der Aufsicht. Direkt oberhalb der Durchführung zur AE befindet sich die GE (Pt), links von dieser die RE (Ag/AgCl) und rechts die Inertgas-Zufuhr (N_2). Die Belichtung der AE erfolgte gegebenenfalls über einen Lichtleiter von oben.

Für die Charakterisierung der photoelektrochemischen Eigenschaften der AE wurden sowohl Photo- als auch Dunkelstrom-Spannungs-Kurven aufgenommen. Bei der Aufzeichnung der Photostrom-Spannungs-Kurven wurde die AE über einen Lichtleiter mit einer Leistung von 100 mW/cm^2 bestrahlt. Als Strahlungsquelle diente hierfür eine 150 W-Xenonlampe (Modell 68806, Fa. Oriel Instruments), die mit einem Lichtleiterkabel kombiniert wurde. Zur Senkung der Gaskonzentration des im Elektrolyten gelösten Sauerstoffs wurde vor jeder Messung für 10 min Inertgas (Ar , N_2) in die Elektrolytlösung eingeleitet. Um (photo-)elektrochemische Interferenzen des Substrats bei der Vermessung der AE ausschließen zu können, wurden diese stets unter denselben Bedingungen vermessen.

Um neben der potentialabhängigen Aufnahme der I-U-Kennlinien (Zyklovoltammogrammen) auch eine simultane Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte aus der Wasseroxidation zu ermöglichen, wurde die elektrochemische Messzelle gegebenenfalls über eine stark hydrophobe, gasdurchlässige Polymermembran mit einem Quadrupol-Massenspektrometer verbunden. Eine detaillierte Beschreibung zur Funktion und dem Aufbau dieser Messtechnik, die auch als Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (DEMS) bezeichnet wird, ist veröffentlicht durch Bogdanoff et al. [125, 126].

3.4.2 Elektrochemische Tropfenzelle

Um lokale CV-Messungen im Mikrometer-Maßstab durchführen zu können, wurden ausgewählte Proben der epitaktisch gewachsenen RuS_2 -Dünnschichten mit der elektrochemischen Tropfenzelle (SDC) vermessen. Die elektrochemischen Messungen wurden in Kooperation mit Herrn Prof. Dr. W. Schuhmann, im Fachbereich der Analytischen Chemie der Ruhr-Universität Bochum (RUB) durchgeführt.

Der verwendete Messplatz bestand aus einer Tropfenzelle (Eigenkonstruktion, RUB), einem 3-d-Positionierungssystem mit Kraftsensor (KD 45, Fa. ME-Messsysteme GmbH), einem Potentiostaten (Fa. Jaissle Potentiostat/Galvanostat 1002 PC.T.), einer Lichtquelle (Xe-Lampe LC8, Fa. Hamamatsu Photonics K.K.), einer peristaltischen Ultramikropumpe (Fa. Cavo XLP6000) und einer rechnergesteuerten Kontrolleinheit (Abb. 3.4.3). Ein detaillierter Überblick zum Aufbau und der Funktion der Tropfenzelle kann den Beschreibungen von [127 - 129] entnommen werden. Durch ein 3-d-Positionierungssystem mit Schrittmotor ($v_{\max} = 1 \text{ mm/s}$) und integriertem Kraftsensor ($F_{\max} = 40 \text{ N}$) kann der Elektrolyttropfen gezielt auf der Probenoberfläche positioniert werden. Mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe und einer Glaskapillare mit feiner Teflonspitze wird ein Tropfen des Elektrolyts mit definiertem Volumen auf der zu untersuchenden Oberfläche platziert. Diese benetzte Stelle dient hierbei als AE und innerhalb der Glaskapillare befindet sich neben dem Elektrolyten eine GE (Platin) und RE (Ag/AgCl). Die in diesen CV-Messungen verwendeten Elektrolyttropfen hatten kreisförmigen Durchmesser von ca. 0,3 mm, was einer Fläche von 0,07 mm² entsprach. Die Messungen erfolgten im Potentialbereich von 0,5 - 1,4 V/RHE und es wurde hierbei eine Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s verwendet. Um neben den konventionellen Dunkelstrom-Spannungs-Kennlinien auch die Photoströme zu messen, wurden die Proben mit einer polychromatischen Lichtquelle bestrahlt. Das Licht wurde über einen Glasfaser-Lichtleiter auf die Probenoberfläche geführt, wo es mit einer Leistung von 100 mW/cm² auftraf. Für die elektrochemischen Messungen wurden stickstoffgespülte Elektrolyten verwendet, wobei im sauren Milieu 0,5 M H₂SO₄ (pH 0), im Neutralen in 0,1 M K₂HPO₄/KH₂PO₄ (pH 7) und für den basischen pH-Bereich 1 M KOH (pH 14) zum Einsatz kamen. Die graphische Darstellung der Messdaten erfolgte mittels der Software *OriginPro* (Fa. OriginLab).

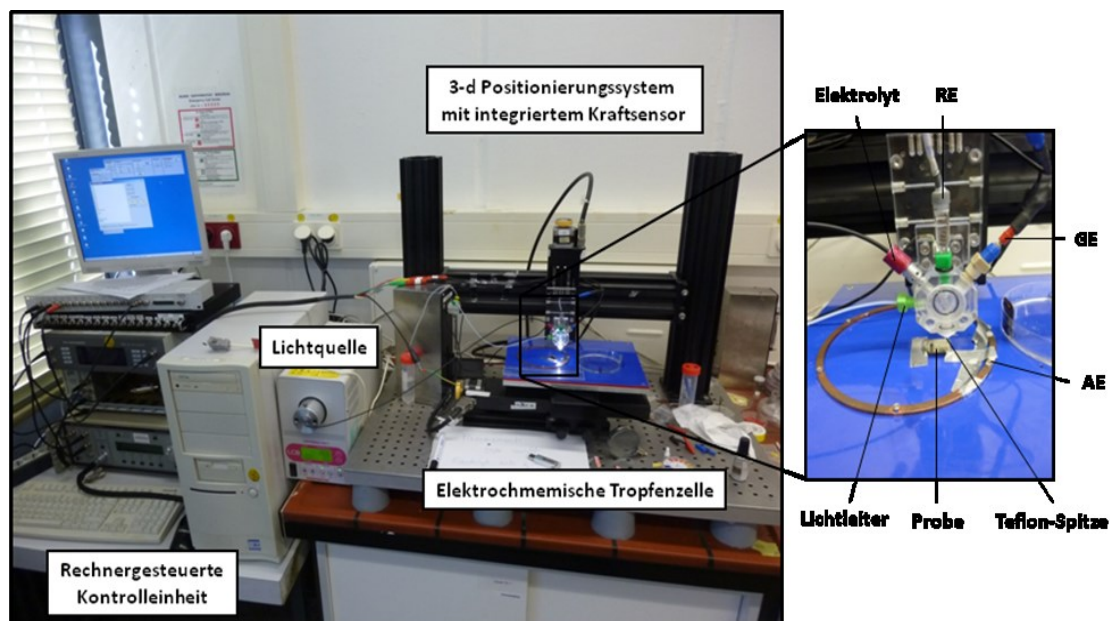


Abb. 3.4.3: Aufbau der in dieser Arbeit benutzten elektrochemischen Tropfenzelle des Fachbereichs der Analytischen Chemie der Ruhr-Universität Bochum. Das linke Bild zeigt den vollständigen Messstand mit seinen einzelnen Einheiten und in der rechten Aufnahme ist ein detaillierter Aufbau der elektrochemischen Tropfenzelle dargestellt.

IV Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ergebnisse und Diskussion - Rutheniumdisulfid (RuS₂)

4.1.1 Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung

Die gesputterten RuS₂-Dünnschichten wurden strukturell und morphologisch mittels XRD, REM, TEM sowie Phi-Scans/Polfiguren charakterisiert. Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung wurden EDX-Messungen sowie RBS-Analysen durchgeführt.

A) Polykristalline RuS₂-Dünnschichten

Die in dieser Arbeit charakterisierten RuS₂-Dünnschichten wurden mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik unter ausgewählten Sputterbedingungen (s. Kap. 3.1.1.2) hergestellt. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden ausschließlich RuS₂-Dünnschichten unter Variation der Substrattemperatur (70 - 490 °C) sowie bei Standardprozessbedingungen (P = 100 W(DC), p = 1,3 Pa, H₂S:Ar = 3:1) mit einheitlichen Schichtdicken von ca. 600 - 700 nm gesputtert.

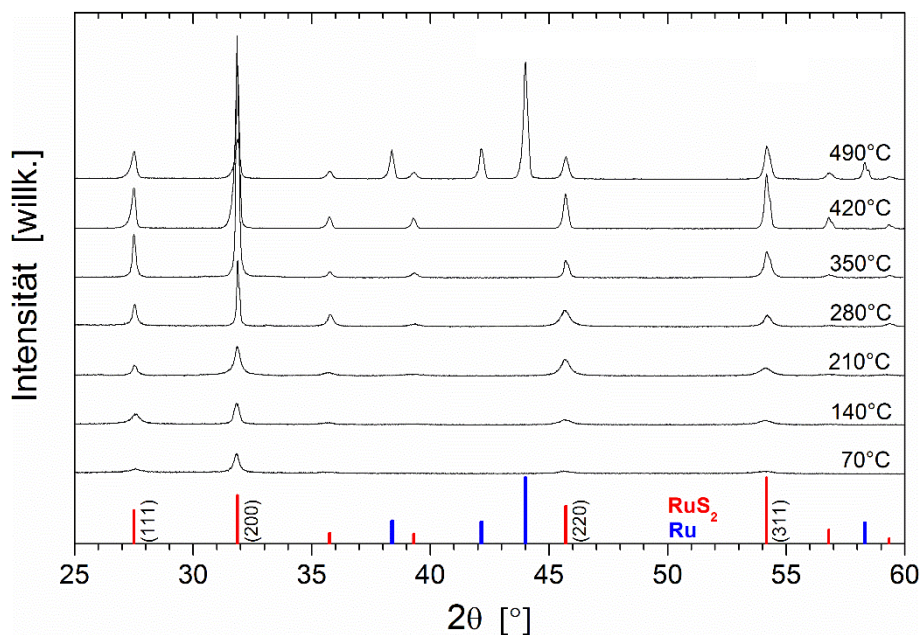


Abb. 4.1.1: Röntgendiffraktogramme der unter Variation der Substrattemperatur mittels reaktivem Magnetron-Sputtern (P = 100 W(DC), p = 1,3 Pa, H₂S:Ar = 3:1) abgeschiedenen RuS₂-Schichten. Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen RuS₂-Pulvers (JCPDS: 80-0669; rot) bzw. Ru-Pulvers (JCPDS: 06-0663; blau) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Es ist in Abhängigkeit der Substrattemperatur ein bevorzugtes Kristallwachstum für RuS₂ in [100]-Richtung zu beobachten. Ab T ≥ 490°C treten zusätzliche Röntgenreflexe von Ru auf, da unter den gewählten Sputterbedingungen RuS₂ bei diesen Temperaturen thermodynamisch instabil wird und sich metallisches Ru als stabile Phase abscheidet.

Abbildung 4.1.1 zeigt Röntgendiffraktogramme der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Schichten im System Ru-S. Bis zu T ≤ 420°C bildet sich als einzige kristalline Phase ausschließlich das kubische RuS₂ (JCPDS: 80-0669), mit seinen charakteristischen Röntgenreflexen bei 2θ = 27,503 (111), 31,873 (200), 45,703 (220) sowie 54,168 (311). Bei

$T \geq 490^\circ\text{C}$ treten in den Diffraktogrammen zusätzliche Reflexe auf, die Ru (JCPDS: 06-0663) eindeutig zugeordnet werden konnten (Abb. 4.1.1). Das bedeutet, dass RuS₂ unter diesen Prozessbedingungen thermodynamisch instabil wird und sich in metallisches Ru als stabile Phase abscheidet.

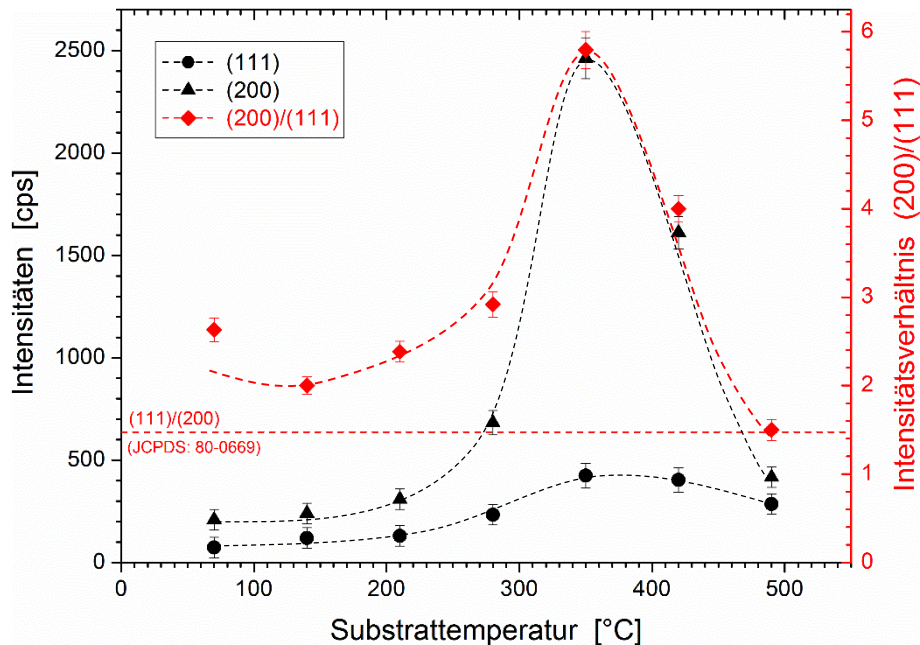


Abb. 4.1.2: Darstellung der absoluten Intensitäten (schwarze Symbole) der dominierenden Röntgenreflexe (111) und (200) der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen RuS₂-Schichten und deren Intensitätsverhältnis (rote Symbole). Sowohl für (111) als auch (200) nimmt mit steigender Temperatur die Peakintensität zunächst schwach und ab 210°C stärker zu. Ab 350°C ist ein starkes Abfallen der Intensitäten zu beobachten. Das Intensitätsverhältnis (111)/(200) weicht grundsätzlich von der eines idealen RuS₂-Pulvers mit statistischer Intensitätsverteilung (JCPDS: 80-0669) ab (rote gestrichelte Linie). Auffallend ist ein besonders stark orientiertes Kristallwachstum bei 350°C mit deutlicher [100]-Orientierung der Kristallite. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Die Peakintensitäten der unter Variation der Substrattemperatur gesputterten RuS₂-Schichten entsprachen nicht den Werten der JCPDS-Datenbank. Sie weichen prinzipiell von der eines idealen RuS₂-Pulvers mit statistischer Intensitätsverteilung ab und zeigen damit ein Kristallwachstum mit Vorzugsorientierung. Dies deutet auf eine deutliche Texturierung hin, dass heißt, spezielle Kristallebenen sind bevorzugt zur Substratebene hin ausgerichtet. Als Kenngröße für eine mögliche Texturierung wurde das Intensitätsverhältnis der dominierenden Röntgenreflexe (111) zu (200) herangezogen, welches in Abbildung 4.1.2 in Abhängigkeit der Substrattemperatur aufgetragen wurde. Die Intensitätsverhältnisse bei den RuS₂-Schichten schwanken hierbei deutlich zwischen 5,8 (350°C) und 1,49 (490°C), wohingegen das Verhältnis im statistisch verteilten RuS₂-Pulver bei 1,44 liegt. Alle RuS₂-Schichten zeigen ein orientiertes Kristallwachstum in [100]-Richtung, wobei die bei 350°C abgeschiedene Dünnschicht mit einer auffallend starken [100]-Orientierung hervorzuheben ist.

Eine Interpretation für das tendenziell [100]-orientierte Kristallwachstum der RuS₂-Schichten könnte sein, dass sich unter den gewählten Sputterbedingungen bevorzugt die Flächenform {100} gegenüber der {111} ausbildet. Als Ursache hierfür können temperaturabhängige Wachstumsmechanismen der RuS₂-Kristallite oder eine vorgegebene Textur durch das Substrat verantwortlich sein.

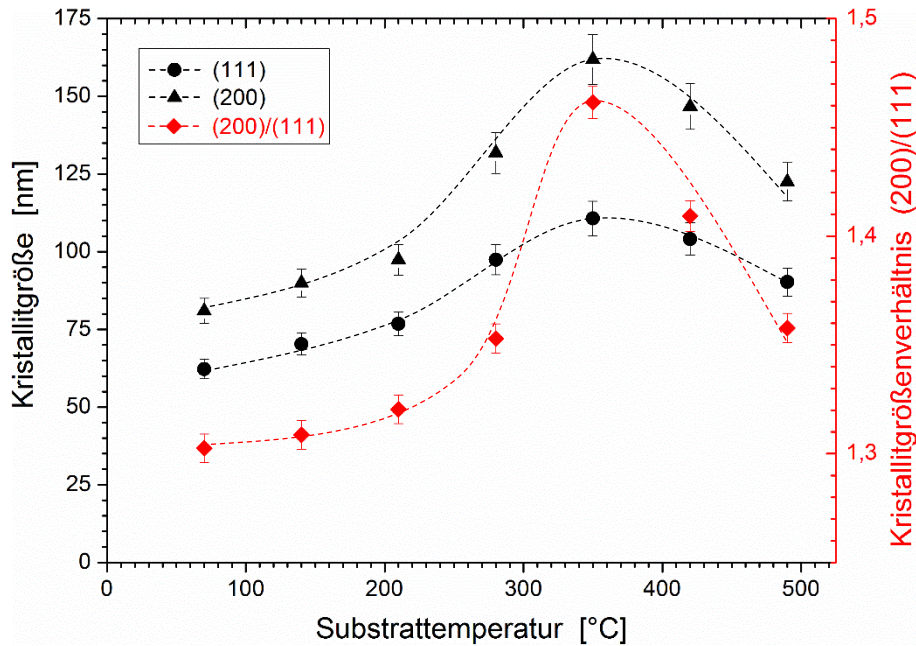


Abb. 4.1.3: Darstellung der mittleren Kristallitgröße in den RuS₂-Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Die Kristallgrößen wurden an Hand der dominant auftretenden Röntgenreflexe (111) und (200) (schwarze Symbole) berechnet und zusammen mit dem Kristallitgrößenverhältnis (111)/(200) (rote Symbole) aufgetragen. Prinzipiell ist mit zunehmender Temperatur ein Anstieg der Korngrößen zu beobachten, ab $T \geq 420^\circ\text{C}$ nehmen diese jedoch wieder stetig ab. Auffallend ist das bevorzugte Wachstum der Kristallite im Temperaturbereich 210 - 350°C, insbesondere für den (200)-Peak. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Die mittlere Kristallitgröße (KG) der RuS₂-Schichten wurde mittels Scherrer-Gleichung [103], bestimmt, wofür die beiden dominant auftretenden Röntgenreflexe (111) und (200) herangezogen wurden. Bei beiden Peak-Orientierungen ist prinzipiell ein kontinuierliches Ansteigen der KG mit zunehmender Substrattemperatur zu beobachten (Abb. 4.1.3). Sie liegen beim (200)-Peak zwischen 81 bis 162 nm, während sie beim (111)-Peaks von 62 - 111 nm variieren. Für beide Orientierungen ist hierbei im Temperaturbereich von 210 - 350°C ein deutlicher Anstieg im Kristallitwachstum erkennbar. Zu höheren Temperaturen ($T \geq 420^\circ\text{C}$) nehmen die KG hingegen wieder ab, was sehr wahrscheinlich mit der thermodynamischen Stabilität und den in Abbildung 4.1.1 beobachteten Zersetzungserscheinungen von RuS₂ im Zusammenhang steht. Im gesamten untersuchten Temperaturintervall sind die [111]-orientierten Kristallite kleiner ausgebildet als die mit [100]-Orientierung, wobei dieses Verhältnis besonders stark bei 350°C ausgeprägt ist. Dieser Trend kann dahingehend interpretiert werden, dass der Einbau von RuS₂-Einheiten während des Kristallwachstums bevorzugt an Netzebenen parallel zu {111} erfolgt, die über eine Vielzahl der energetisch günstigen „Kink“-Positionen verfügen, und somit das Wachstum der Würfelflächen begünstigt wird.

Grundsätzlich kann mit zunehmender Abscheidungs-temperatur auf eine steigende Kristallinität bei den RuS₂-Schichten geschlossen werden. Dies kann durch das kontinuierliche Ansteigen der Kristallitgrößen sowie das Anwachsen der Intensitätssignale der Röntgenreflexe dokumentiert werden. Ebenso scheint eine Beziehung zwischen der dominierenden kristallographischen Orientierung und dem Wachstum bzw. der Größe der RuS₂-Kristallite zu bestehen. Zeigen die RuS₂-Schichten bei niedrigen Temperaturen ($T \leq 210^\circ\text{C}$) zunächst eine schwach ausgeprägte [100]-Orientierung mit moderatem Kristallitwachstum, so dominiert ab $T > 210^\circ\text{C}$ eine

deutliche [100]-Orientierung und es ist ein sprunghafter Anstieg der KG zu beobachten. Bei hohen Temperaturen ($T > 350^{\circ}\text{C}$) ist auf Grund der beginnenden thermodynamischen Instabilität der RuS₂-Schichten ein reziprokes Verhalten zu beobachten.

Um eine detailliertere Vorstellung über die strukturell-texturelle Ausbildung der RuS₂-Schichten zu bekommen, wurden Untersuchungen mittels REM an diesen durchgeführt. Abbildung 4.1.4 zeigt stellvertretend für die unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen RuS₂-Dünnschichten hochaufgelöste Querschnittsaufnahmen einer repräsentativen Schicht.

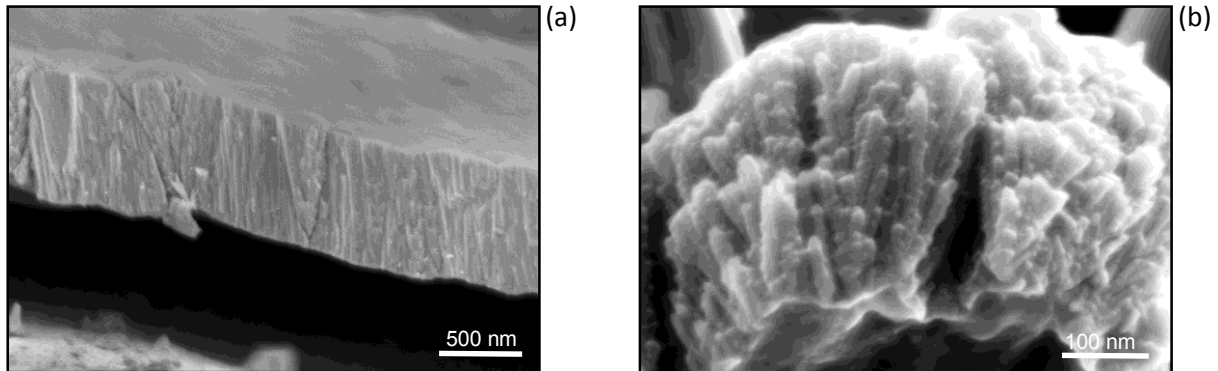


Abb. 4.1.4: REM-Aufnahmen (SE-Modus) einer repräsentativen RuS₂-Schicht, abgeschieden bei 280°C. (a) Bruchkante der RuS₂-Schicht mit partieller Aufsicht, in der ein homogen-kompaktes Schichtwachstum bei einer Schichtdicke von ca. 700 nm erkennbar ist. Es ist die typische kolumnare Struktur zu beobachten, die für alle RuS₂-Schichten charakteristisch ist. (b) Bei höherer Vergrößerung zeigt sich, dass die einzelnen RuS₂-Säulen fächerartig miteinander verwachsen sind, mit der Achse senkrecht zur Substratoberfläche. Die Säulen sind teilweise aufeinander aufgewachsen und zeigen Größen im 10 - 100 nm-Bereich mit Durchmessern von 25 - 35 nm.

Unter den gewählten Sputterbedingungen bilden sich homogen-kompakte und geschlossene RuS₂-Schichten auf den Substraten. An Hand von frischen Bruchkanten an diesen Schichten ist eine kolumnare Struktur erkennbar, die für alle RuS₂-Schichten charakteristisch ist (Abb. 4.1.4 (a)). Einzelne RuS₂-Säulen, deren Achse nahezu senkrecht zur Substratoberfläche steht, bauen hierbei die Dünnschicht auf. Die Säulen zeigen vertikale Abmessungen im 10 - 100 nm-Bereich mit Durchmessern von 20 - 35 nm, je nach verwendeter Substrattemperatur. Diese in den REM-Aufnahmen beobachteten Größenordnungen stehen in guter Übereinstimmung mit den ermittelten Kristallitgrößen, die in Abbildung 4.1.3 dargestellt sind. Die einzelnen RuS₂-Säulen sind unabhängig von der Abscheidungstemperatur fächerartig angeordnet und wachsen teilweise aufeinander auf, sodass sich in der Aufsicht das Bild einer knollenartig angeordneten Struktur ergibt (Abb. 4.1.4 (b)).

Die Stöchiometrie der polykristallinen RuS₂-Schichten wurde über EDX sowie RBS (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass sich mit steigender Abscheidungstemperatur das S:Ru-Verhältnis von ca. 2,2 auf rund 2 abnimmt [103]. Die Abweichung vom theoretischen Wert von 2 für RuS₂ lässt darauf schließen, dass zusätzlicher S in das Kristallgitter der Übergangsmetallsulfiden eingebaut ist bzw. sich Punktdefekte im Metalluntergitter des Laurits ausbilden [130], was durch die chemische Formel Ru_{1-x}S₂ ausgedrückt werden kann. Schwefelhaltige Absorbate auf der Oberfläche der RuS₂-Schichten, die am Ende eines Sputtervorgangs auf der Probe verblieben sein könnten, konnten durch RBS-Messungen ausgeschlossen werden [61].

B) Heteroepitaktisch gewachsene RuS₂-Dünnschichten

An Hand der gesputterten, polykristallinen RuS₂-Schichten konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen der kristallographischen Struktur und den Materialeigenschaften beobachtet werden (s. Kap. 5.2.1). Um künftig gezielt Eigenschaften bei RuS₂-Schichten zu beeinflussen und einzustellen, war es die Absicht diese Struktur-Funktions-Beziehung detaillierter zu untersuchen und zu erklären. Da bei den RuS₂-Schichten [100] bzw. [111] die dominant auftretenden kristallographischen Orientierungen waren, wurden [100]- bzw. [111]-orientierte FeS₂-Einkristalle als Substrate für ein heteroepitaktisches Wachstum ausgewählt. Die Abscheidungen wurden mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik unter ausgewählten Sputterbedingungen (s. Kap. 3.1.1.2) auf den FeS₂-Substraten durchgeführt.

Untersuchungen mittels XRD zeigen sowohl für die FeS₂-Substrate als auch für die RuS₂-Dünnschichten ein hochgradig orientiertes Wachstum (Abb. 4.1.5). In den Röntgendiffraktogrammen sind klar definierte, scharfe Peaks erkennbar, die auf eine ausgeprägte Kristallinität der beiden Phasen schließen lassen. Die [111]- bzw. [100]-orientiert geschnittenen FeS₂-Substrate zeigen ausschließlich diese kristallographischen Orientierungen sowie deren höhere Ordnungen als Röntgenreflexe (Abb. 4.1.5, Tab. 4.1.1).

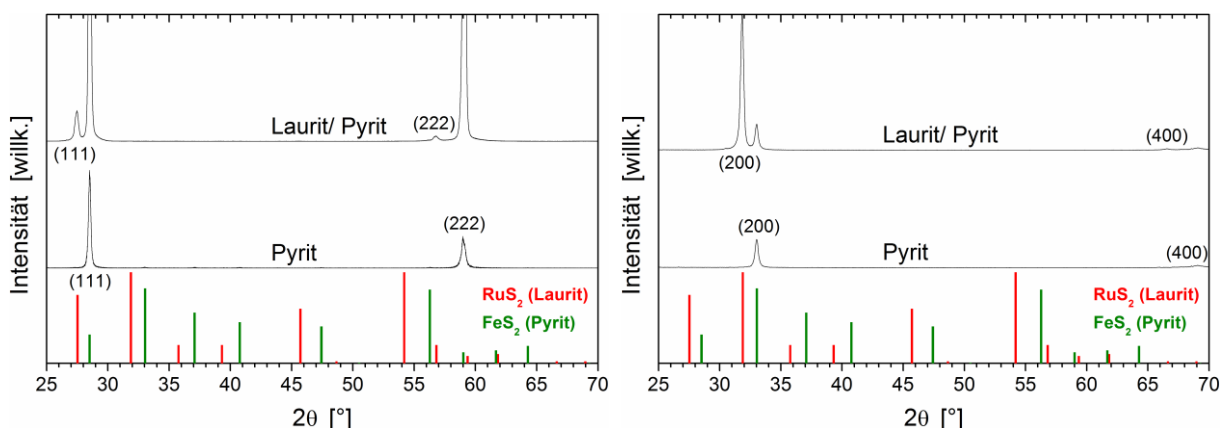


Abb. 4.1.5: Röntgendiffraktogramme von [111]- (links) bzw. [100]-orientierten (rechts) Proben. Jeweils in der Bildmitte ist das Diffraktogramm des unbesputterten FeS₂-Substrats und im oberen Bildabschnitt das des Substrats mit darauf abgeschiedener RuS₂-Dünnschicht erkennbar. Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen RuS₂-Pulvers (JCPDS: 80-0669; rot) bzw. FeS₂-Pulvers (JCPDS: 71-2219; grün) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Es sind als kristallographische Orientierungen sowie deren höhere Ordnungen ausschließlich [111]- bzw. [100]-orientierte Röntgenreflexe von FeS₂ und RuS₂ in den Diffraktogrammen ausgebildet.

In den nach dem Sputterprozess aufgenommenen Diffraktogrammen sind zusätzliche Röntgenreflexe zu beobachten, die den jeweils entsprechenden äquivalenten RuS₂-Orientierungen eindeutig zugeordnet werden können (Abb. 4.1.5, Tab. 4.1.1). Die Röntgenreflexe von RuS₂ liegen hierbei bei etwas kleineren 2θ-Werten, da ihr Netzebenenabstand etwas größer ist, was auf die geringfügig größere Gitterkonstante und Elementarzelle von RuS₂ gegenüber FeS₂ zurückzuführen ist (s. Kap. 3.1.1.2).

Tab. 4.1.1: Millersche Indizes (hkl) von FeS₂ und RuS₂ mit ihren dazugehörigen 2 θ -Werten [°].

(hkl)	FeS ₂ (JCPDS:71-2219)	RuS ₂ (JCPDS:80-0669)
(111)	28.512°	27.503°
(200)	33.040°	31.873°
(222)	59.012°	56.798°
(400)	69.320°	66.616°

Neben der strukturellen Aufklärung mittels XRD wurden die RuS₂-Schichten ebenfalls elektronenmikroskopisch mittels REM und TEM charakterisiert. Es sollten hierdurch weitere Informationen zur Morphologie, dem textuellen Aufbau der RuS₂-Schichten sowie über das epitaktische Wachstum an der Grenzfläche Substrat/Dünnschicht gewonnen werden.

Abbildung 4.1.6 zeigt repräsentative REM-Aufnahmen von heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Dünnschichten, stellvertretend an Hand einer auf einem [111]-orientierten FeS₂-Substrat abgeschiedenen Schicht. In der Aufsicht ist erkennbar, dass die Dünnschichten homogen-kompakt und geschlossen aufgewachsen sind und sich durch kreisförmige Strukturen mit Durchmessern von ca. 50 - 100 nm aufbauen, die vereinzelt bis zu 500 nm annehmen. Sie bestehen aus einzelnen Kristalliten, die Querschnitte von ca. 10 nm besitzen und knollenartigen zu einem Aggregat vergesellschaftet sind. Diese knollenartigen Formationen scheinen hierbei typisch für gesputterte RuS₂-Filme zu sein, da sie ebenfalls in den REM-Aufnahmen der polykristallinen Schichten in Abschnitt A) zu beobachten sind und ebenfalls schon von [59] und [61] für RuS₂-Schichten auf unterschiedlichen Substraten (Quarzglas, Ti, Mo) beschrieben wurden. Unklar ist, warum die einzelnen RuS₂-Kristallite in diesen aggregatartigen Gefügen wachsen. Eine Ursache könnte sein, dass die Bildung erster Keime an vielen unterschiedlichen Punkten der Substratoberfläche gleichzeitig, jedoch nicht flächendeckend, beginnt.

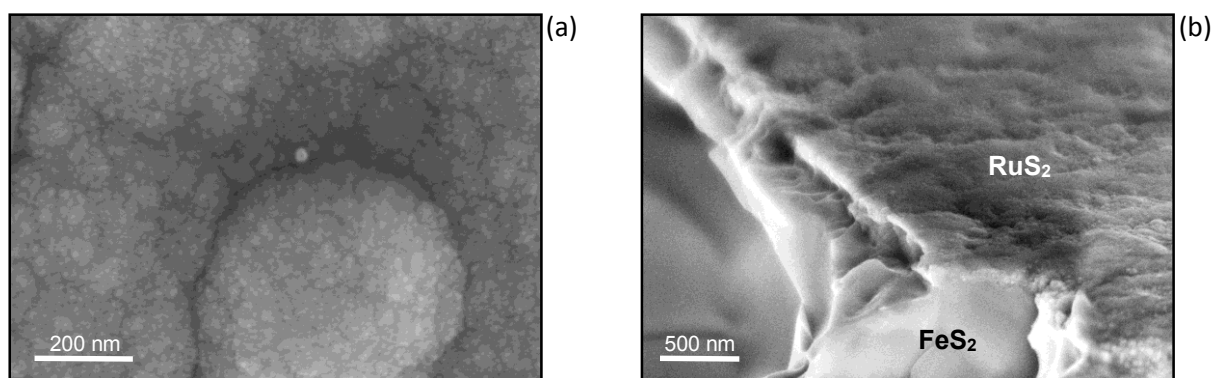


Abb. 4.1.6: (a) REM-Aufnahme (SE-Modus) in der Aufsicht auf die Oberfläche einer RuS₂-Schicht, abgeschieden auf einem [111]-orientierten FeS₂-Substrat. Die Dünnschicht ist homogen und kompakt gewachsen und baut sich durch kreisförmige Aggregate mit Durchmessern von bis zu 500 nm auf. Die Aggregate bestehen aus einzelnen Kristalliten, die Querschnitte von ca. 10 nm besitzen. (b) REM-Querschnittsaufnahme (SE-Modus) der gleichen Probe. Das FeS₂-Substrat (hellgrau) ist im unteren Bildabschnitt an Hand seines scharfkantig, muscheligen Bruchs gut erkennbar, im oberen Bereich ist die darauf abgeschiedene RuS₂-Schicht (grau) zu sehen. Diese ist ca. 50 - 60 nm dick und zeigt die typischen knollenartigen Kristallit-Verwachsungen im Anschnitt.

Von diesen Stellen aus könnten die Aggregate wachsen, bis sie auf eine weitere Struktur treffen und das laterale Wachstum stoppt. Auf Grund der begrenzten Auflösung des REMs ist nicht differenzierbar, ob die einzelnen RuS₂-Kristallite kontinuierlich von der Substrat- zur Dünnschichtoberfläche wachsen oder ob es sich um Mineralaggregate handelt. Übereinstimmende Resultate sind ebenfalls für die RuS₂-Schichten auf [100]-orientierten FeS₂-Substraten zu beobachten. Dies läßt auf eine von der Flächenorientierung der FeS₂-Substrate unabhängige Keimbildung von RuS₂ schließen.

Um die chemische Zusammensetzung der heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Schichten zu bestimmen, wurden die Elementgehalte von Schwefel (S) und Ruthenium (Ru) in Flächen- und Punktscans mittels EDX gemessen. Es zeigte sich, dass unabhängig von der kristallographischen Orientierung der Schicht, das S:Ru-Verhältnis zwischen 1,71 und 1,77 beträgt (Tab. 4.1.2). Die Stöchiometrie liegt damit deutlich unter der theoretischen Idealzusammensetzung von 2 sowie den aus der Literatur bekannten Werten für RuS₂-Einkristalle [55, 56, 131] und gesputterte RuS₂-Filme [59, 61]. Die gemessenen S:Ru-Verhältnisse sind jedoch lediglich als tendenzielle chemische Zusammensetzung zu interpretieren, da auf Grund der dünnen RuS₂-Schicht Mischanalysen mit dem FeS₂-Substrat möglich sind, wodurch der messbare S-Gehalt beeinflusst sein kann. Weitere Ursachen für das S-Defizit der Lauritschichten könnte die Bildung von Mischphasen oder Phasenseparation sein.

Tab. 4.1.2: Elementgehalte [at%] von Schwefel (S) und Ruthenium (Ru) aus EDX-Punktmessungen an RuS₂-Dünnschichten mit unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen. Die Analysen wurden bei einer Beschleunigungsspannung von U = 5 kV und einer Vergrößerung von 100.000 aufgenommen.

Probe	S (K-Schale) [at%]	Ru (L-Schale) [at%]	S:Ru
[111]-RuS ₂	63,40 (± 0,26)	36,60 (± 0,21)	1,73
[111]-RuS ₂	63,12 (± 0,26)	36,88 (± 0,20)	1,71
[111]-RuS ₂	63,79 (± 0,26)	36,21 (± 0,24)	1,76
[100]-RuS ₂	63,88 (± 0,26)	36,12 (± 0,24)	1,77
[100]-RuS ₂	63,39 (± 0,26)	36,61 (± 0,18)	1,73
[100]-RuS ₂	63,42 (± 0,26)	36,76 (± 0,20)	1,72

Um das heteroepitaktische Wachstum der RuS₂-Dünnschichten definitiv zu dokumentieren, wurden an diesen TEM-Messungen durchgeführt. Wie bereits mittels REM beobachtet, zeigen die RuS₂-Schichten in den TEM-Aufnahmen ein homogen-kompaktes und geschlossenes Wachstum auf den [111]- bzw. [100]-orientierten FeS₂-Substraten. Abbildung 4.1.7 zeigt einen Ausschnitt des Grenzbereichs zwischen einem [111]-orientierten Substrat und der gesputterten Dünnschicht. Die 55 - 60 nm dicke Schicht ist durch ein säulenartiges Wachstum der RuS₂-Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche gekennzeichnet. Die einzelnen Kristallite zeigen hierbei keine Korngrenzen, was darauf schließen lässt, dass sie von der Substrat- zur Dünnschichtoberfläche monokristallin gewachsen sind. Die Kristallitsäulen besitzen einheitlich Durchmesser von ca. 10 - 12 nm und sind gleichförmig gewachsen. An den Kopfen sind sie halbkugelförmig ausgebildet (Abb. 4.1.8), was in guter Übereinstimmung mit den REM-

Analysen steht, in denen entsprechende kreisförmige Strukturen innerhalb der Kristallitaggregate erkennbar sind. Abbildung 4.1.9 zeigt die hochaufgelösten Netzebenen einer RuS₂-Schicht auf einer [111]-orientierten FeS₂-Einristalloberfläche. Der Abstand der Netzebenen parallel zur Substratoberfläche beträgt hierbei 3,25 Å, was exakt der Gitterkonstanten von RuS₂ in [111]-Richtung entspricht (Tab. 4.1.3). In Wachstumsrichtung der RuS₂-Säulen beträgt der Netzebenenabstand hingegen 3,96 Å, was einem Vielfachen der Gitterkonstanten in [110]-Richtung von RuS₂ entspricht (Tab. 4.1.3).

Tab. 4.1.3: Netzebenenabstände von RuS₂ in Abhängigkeit ihrer kristallographischen Orientierung.

Kristallographische Orientierung	Gemessener Netzebenenabstand von RuS ₂ auf [111]- bzw. [100]-FeS ₂	Theoretischer Netzebenenabstand von RuS ₂ (JCPDS: 80-0669)
[111]	3,25 Å	3,24 Å
[200]	2,82 Å	2,80 Å
[110]	3,95 Å	3,96 Å (theor. Wert)
[220]	-	1,98 Å

Für die gesputterten RuS₂-Schichten auf [100]-orientierten FeS₂-Einristalloberflächen konnte parallel zur Substratoberfläche ein Netzebenenabstand von 2,82 Å bestimmt werden, der damit nahezu identisch mit dem Literaturwert ist (Tab. 4.1.3). Der Abstand der Netzebenen in Wachstumsrichtungen wurde nicht bestimmt, sodass diesbezüglich keine Aussage getroffen werden kann.

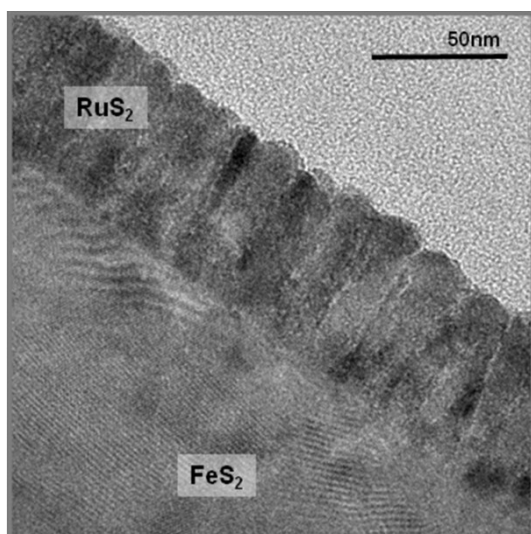


Abb.4.1.7: TEM-Aufnahme (Hellfeld) des Grenzflächenbereichs zwischen dem [111]-orientierten FeS₂-Substrat und der gesputterten RuS₂-Dünnschicht. RuS₂ zeigt ein einheitliches säulenartiges und kompaktes Wachstum senkrecht zur FeS₂-Oberfläche. Es sind keine Korngrenzen erkennbar, sodass die Kristallite monokristallin von der Substrat- zur Dünnschichtoberfläche gewachsen sind. Die RuS₂-Kristallite zeigen Durchmesser von 10 - 12 nm und die Köpfenden sind halbkugelförmig ausgebildet.

Bei hochaufgelöster Betrachtung des Kontaktbereichs zwischen Substrat und gesputterter Dünnschicht (Abb. 4.1.9), kann festgestellt werden, dass sich die Netzebenen von FeS₂ perfekt in denen des RuS₂-Gitters fortsetzen. Die Netzebenen verlaufen parallel und es tritt lediglich in direkter Nachbarschaft zur Grenzfläche eine geringe Gitterverspannung von 0,01 nm auf. Das gleiche Resultat konnte bei den Untersuchungen der gesputterten RuS₂-Schichten auf [100]-orientierten FeS₂-Substraten beobachtet werden.

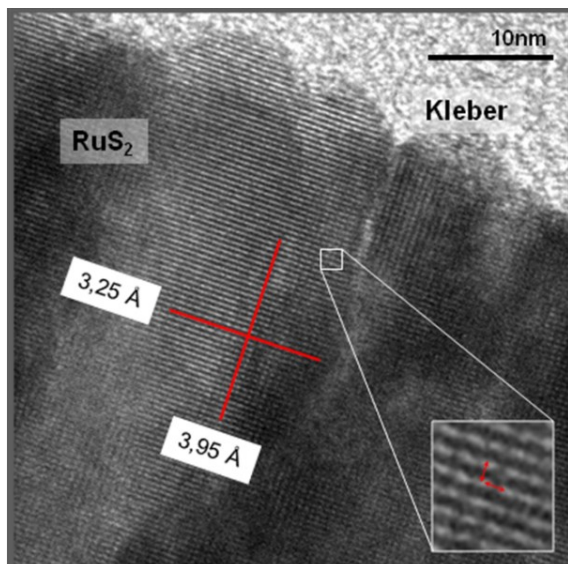


Abb. 4.1.8: HR-TEM-Aufnahme (Hellfeld) des oberen Abschnitts einer epitaktisch aufgewachsenen RuS₂-Dünnschicht. Es ist deutlich das säulenartige Wachstum der Kristallite und die hemisphärische Ausbildung ihrer Kopfenden erkennbar. An Hand der roten Linien sind die Verläufe der Netzebenen verdeutlicht. In Wachstumsrichtung konnte hierbei ein Netzebenenabstand von 3,95 Å und parallel zur Substratoberfläche von 3,25 Å gemessen werden.

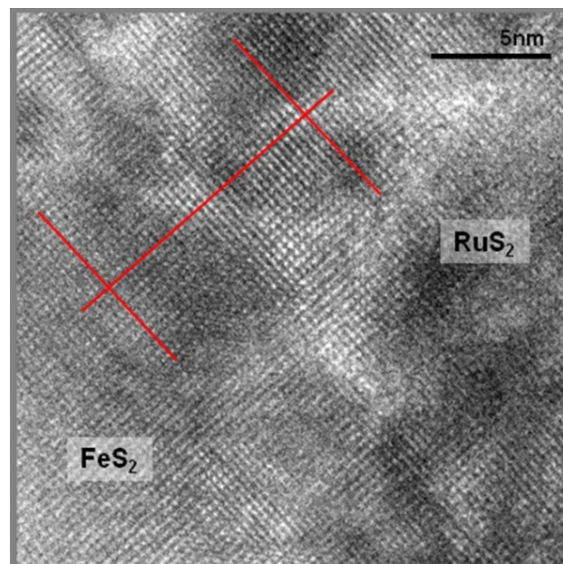


Abb. 4.1.9: HR-TEM-Aufnahme (Hellfeld) der Grenzfläche zwischen Substrat (FeS₂) und gesputterter Dünnschicht (RuS₂). Es ist gut erkennbar, dass die Netzebenen von FeS₂ (linker unterer Bildabschnitt) sich perfekt in denen des RuS₂-Kristallgitters (rechter oberer Bildabschnitt) fortsetzen. Der Verlauf der Netzebenen ist durch die roten Linien gekennzeichnet und es ist eindeutig erkennbar, dass diese in beiden Phasen parallel zueinander verlaufen.

Um eindeutige Aussagen zur kristallographischen Orientierung der gesputterten RuS₂-Dünnschicht auf orientierten FeS₂-Einkristallsubstraten treffen zu können, wurden Polfiguren mittels Röntgenbeugung (s. Kap. 3.2.2) erstellt. Hierdurch können Rückschlüsse auf die Richtungsabhängigkeit der Materialeigenschaften sowie Aussagen über das epitaktische Wachstum der RuS₂-Dünnschichten gegenüber dem kristallographisch orientierten FeS₂-Substrat getroffen werden. Abbildung 4.1.10 zeigt Polfiguren eines [111]-orientierten FeS₂-Einkristallsubstrates sowie der darauf abgeschiedenen RuS₂-Schicht. Beide sind uniform ausgebildet und zeigen wenige, symmetrische Reflexe, was auf ein hoch orientiertes und epitaktisches Wachstum schließen lässt. Es sind sowohl für das Substrat als auch für gesputterte Dünnschicht die typischen Symmetriefiguren einer kubischen Phase ($Pa\bar{3}$) unter Messung des (111)-20-Winkels zu beobachten. Als Referenz hierfür ist ebenfalls ein ideales Modell [132] einer [111]-Polfigur (mittig) abgebildet.

Ein äquivalentes Verhalten kann ebenso für die auf [100]-orientierten FeS₂-Substraten abgeschiedenen RuS₂-Dünnschichten beobachtet werden (Abb. 4.1.11). An Hand der Farbkodierung, die in ihren relativen Intensitätswerten von Blau (schwach) über Grün und Gelb in Rot (stark) übergeht, ist erkennbar, dass innerhalb des FeS₂-Substrats höchstwahrscheinlich einzelne kleine Domänen auftreten. Diese sind zur jeweiligen kristallographischen Orientierung des Substrats geringfügig verdreht bzw. verkippt, wodurch die relativen Farbmaxima der einzelnen Reflexe der Polfiguren zum Teil leicht variieren. Dieses Verhalten ist auf Grund des heteroepitaktischen Wachstums ebenfalls bei den Laurit-Dünnschichten in leicht abgeschwächter Form zu beobachten.

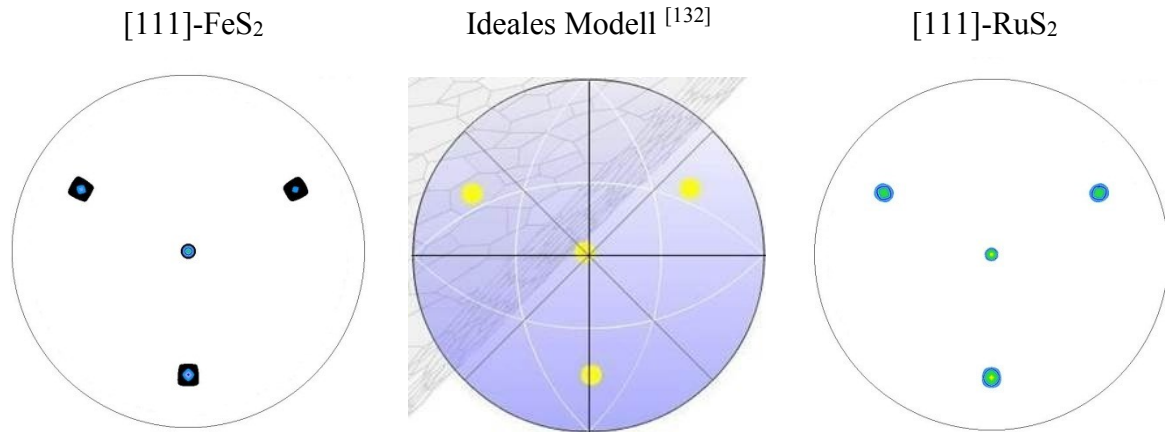


Abb. 4.1.10: Polfiguren eines [111]-orientierten FeS₂-Einkristallsubstrats (links) und der darauf abgeschiedenen RuS₂-Dünnschicht (rechts). In der Bildmitte ist zur Gegenüberstellung ein ideales Polfigur-Modell mit [111]-Orientierung nach [132] dargestellt. Als Strahlungsquelle wurde eine Cu-K_α-Röntgenröhre verwendet und unter dem (111)-FeS₂-2θ-Winkel (links) bzw. unter dem (111)-RuS₂-2θ-Winkel (rechts) gemessen. Für beide Phasen sind eindeutig Polfiguren mit [111] als kristallographischer Orientierung erkennbar.

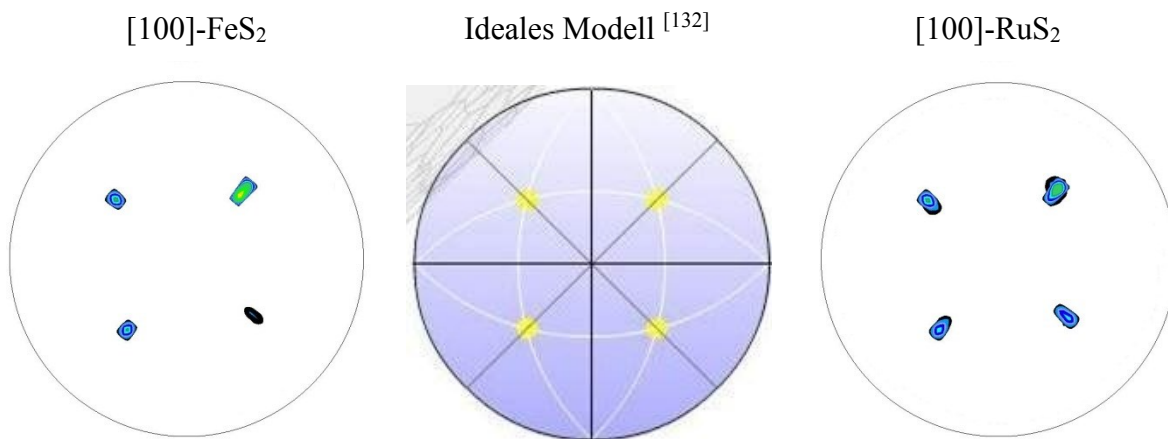


Abb. 4.1.11: Polfiguren eines [100]-orientierten FeS₂-Einkristallsubstrats (links) und der darauf abgeschiedenen RuS₂-Dünnschicht (rechts). In der Bildmitte ist zur Gegenüberstellung ein ideales Polfigur-Modell mit [100]-Orientierung nach [132] dargestellt. Als Strahlungsquelle wurde eine Cu-K_α-Röntgenröhre verwendet und unter dem (100)-FeS₂-2θ-Winkel (links) bzw. unter dem (100)-RuS₂-2θ-Winkel (rechts) gemessen. Für beide Phasen sind eindeutig Polfiguren mit [100] als kristallographischer Orientierung erkennbar.

An Hand von inversen Polfiguren, bei denen die Ergebnisse der Polfigur-Messungen an unterschiedlichen Punkten der Probenoberfläche einfließen, konnte für beide kristallographischen Orientierungen ein epitaktisches Wachstum mit Vorzugsorientierung für die gesamte RuS₂-Schicht auf FeS₂ festgestellt werden (Abb. 4.1.12). Die einzelnen Kristallite einer RuS₂-Dünnschicht zeigen hierbei die gleiche kristallographische Orientierung, sodass das theoretisch anisotrope Verhalten der polykristallinen Schicht isotrop ist und somit dem eines Einkristalls entspricht.

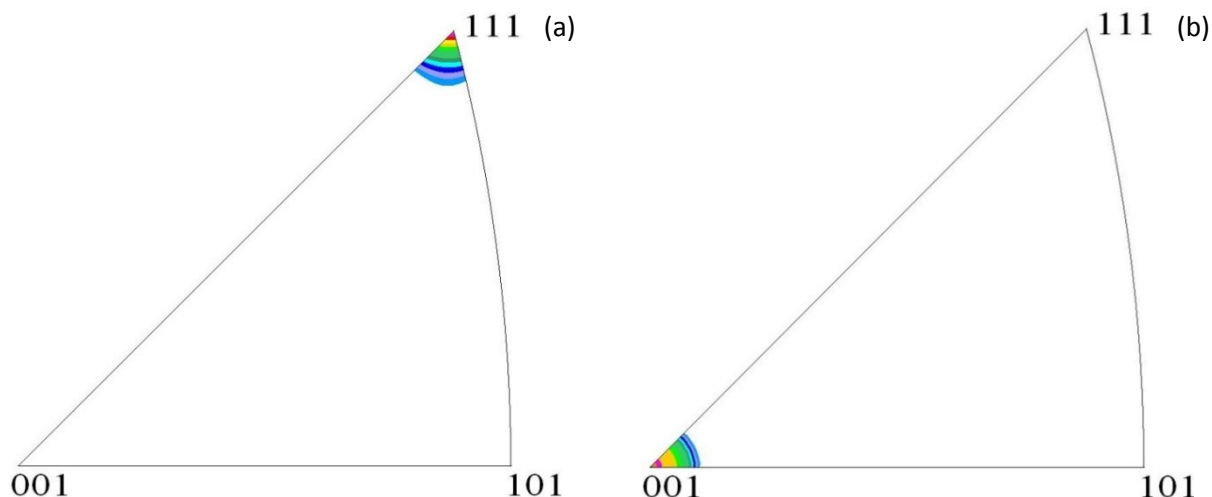


Abb. 4.1.12: Inverse Polfiguren von RuS₂-Dünnschichten, abgeschieden auf einem [111]-orientierten (a) bzw. [100]-orientierten (b) FeS₂-Einkristallsubstrat. Für beide kristallographischen Orientierungen ist für die gesamte RuS₂-Dünnschicht ein Kristallwachstum mit Vorzugsorientierung erkennbar.

Die Ergebnisse der TEM-Messungen sowie der Polfiguren bestätigen und ergänzen die bisherigen röntgenographischen und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen. Für beide kristallographischen Orientierungen kann somit ein heteroepitaktisches Aufwachsen von RuS₂ auf FeS₂ mittels reaktivem Magnetron-Sputtern dokumentiert werden.

Untersuchungen mittels Aufricht- und Elektronenmikroskopie zeigten, dass die RuS₂-Dünnschichten als homogene, geschlossene Filme auf den FeS₂-Substraten aufgewachsen sind. Bei der anschließenden elektrochemischen Charakterisierung (s. Kap. 4.1.3) stellte sich jedoch heraus, dass stets das I-U-Signal des Kontakts von Elektrolyt/FeS₂-Substrat gemessen wurde und nicht das elektrochemische Verhalten der RuS₂-Schicht. Diese Problematik ergab sich sowohl bei [111]- als auch bei [100]-orientierten Proben.

Um die Ursache hierfür zu finden, wurden Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass unabhängig von der kristallographischen Orientierung die Oberfläche der RuS₂-Dünnschichten sogenannte „Pin-Holes“ aufweist. Diese sind vorwiegend perlschnurartig angeordnet, was vermutlich auf leichte Schleifspuren aus dem Polierprozess des FeS₂-Substrates zurückgeführt werden kann (Abb. 4.1.13). Der Durchmesser der „Pin-Holes“ liegt im Bereich weniger 10 - 100 nm, jedoch sind diese zum Teil miteinander zu größeren Löchern vergesellschaftet. Die Oberfläche der RuS₂-Dünnschichten ist gering strukturiert und mit einer durchschnittlichen Topographie von ca. 15 nm morphologisch eben, wodurch die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigt werden. Die Tiefe der „Pin-Holes“ stimmt mit 50 - 60 nm exakt mit der Schichtdicke der RuS₂-Filme überein (Abb. 4.1.14), was zu dem Schluss führt, dass sie die Wegsamkeit für den Kontakt zwischen Elektrolyt und Substrat darstellen und sehr wahrscheinlich auch der Ursprung für die Korrosion bei den RuS₂-Dünnschichten sind.

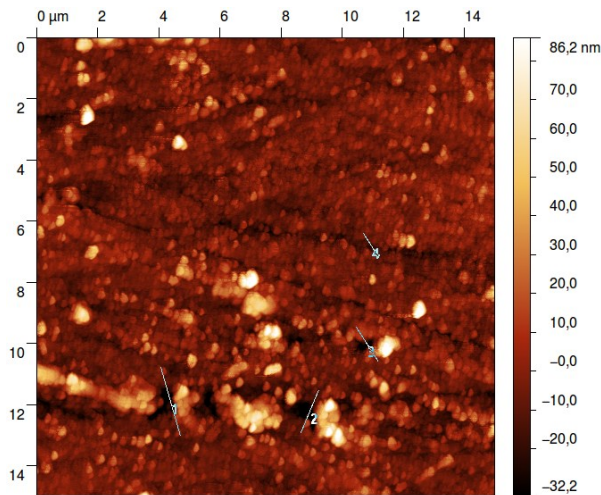


Abb. 4.1.13: AFM-Aufnahme (Tapping-Modus) einer RuS₂-Dünnschicht. Es sind vereinzelt „Pin-Holes“ (dunkel) und morphologische Erhöhungen (hell) erkennbar, die perlschnurartig angeordnet sind. Die nummerierten Striche (1-4) zeigen Profilschnitte für die Messung des topographischen Verlaufs innerhalb der Schicht an.

Eine Interpretation für die Entstehung der „Pin-Holes“ ist, dass während des Sputterprozesses partiell H₂/H₂S, das aus dem Reaktivgas stammt, in die RuS₂-Schichten eingetragen wurde. Im anschließenden Abkühlprozess könnten diese aus der Dünnschicht entgasen und es bleiben sehr kleine „Pin-Holes“ in der RuS₂-Schicht zurück. Dieses Phänomen ist ebenfalls von SiN-Schichten bekannt, die mittels plasmagestützter CVD-Technik hergestellt werden [133].

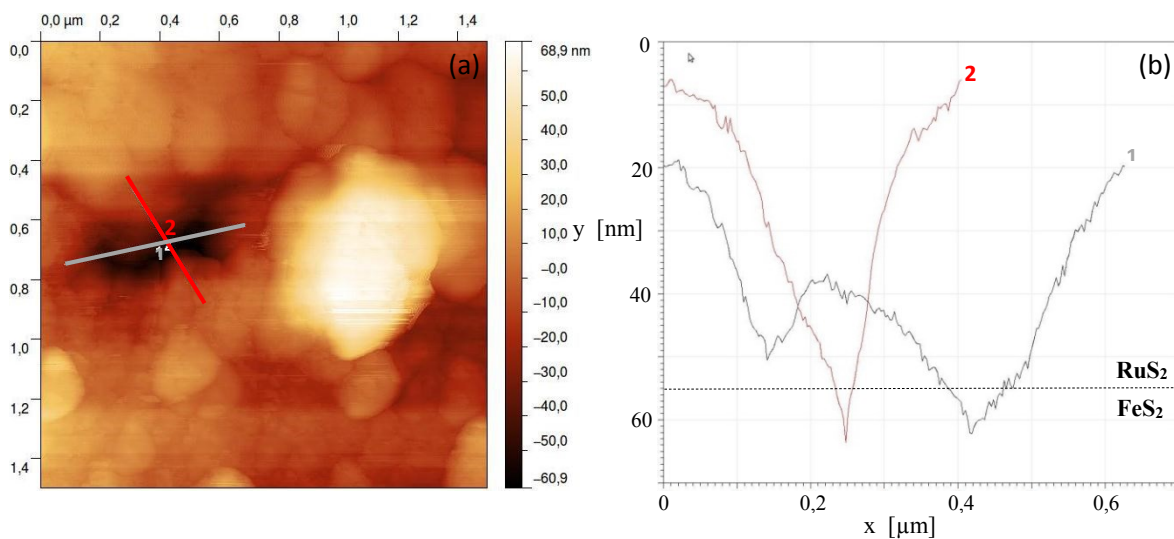


Abb. 4.1.14: (a) AFM-Nahaufnahme (Tapping-Modus) zweier miteinander vergesellschafteter „Pin-Holes“ (dunkel) und einer topographischen Erhebung (hell) auf der Oberfläche einer RuS₂-Dünnschicht auf einem (111)-orientierten FeS₂-Substrat. Beide „Pin-Holes“ sind elliptisch ausgebildet und zeigen Durchmesser von ca. 200 - 250 nm. Die nummerierten Striche zeigen Profilschnitte für die Messung des topographischen Verlaufs innerhalb der Schicht an. (b) Morphologie der in (a) abgebildeten „Pin-Holes“ mit schematischer Darstellung der Abfolge RuS₂/FeS₂ im Säulenprofil (rechte Seite). Die Profilschnitte (x) werden durch die graue Linie (1) bzw. die rote Linie (2) repräsentiert. In beiden Verläufen ist eine Profiltiefe (y) von bis zu 60 nm zu beobachten, die sich in Richtung des Substrats (FeS₂) stark verjüngt und teilweise die Grenze RuS₂/FeS₂ (gestrichelte Linie) schneidet.

4.1.2 Opto-elektrische Charakterisierung

A) Polykristalline RuS₂-Dünnschichten

Energie der direkten Bandlücke und Absorptionsvermögen

Um die Energie der direkten Bandlücke zu bestimmen, wurden die polykristallinen RuS₂-Schichten mittels UV/Vis-Spektroskopie (Kap. 3.2.1) im Wellenlängenbereich von 1200 - 400 nm (1,05 - 3,1 eV) untersucht. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgte in sogenannten Tauc-Plots, da in diesen der optische Bandübergang bei einer Auftragung von E_{Ph} gegen $(\alpha \cdot E_{Ph})^2$ als linearer Bereich erscheint [134]. E_{Ph} entspricht hierbei der Energie des eingestrahlenen Lichts ($E_{Ph} = h\nu$) und α stellt den Absorptionskoeffizienten dar. Extrapoliert man diesen bis zur Abszisse, ergibt der Schnittpunkt mit dieser die optische Bandlücke des Materials. Für die Darstellung der direkten Bandlückenenergie gilt die folgende Beziehung [22]:

$$E_g(\text{direkt}) = (\alpha \cdot h\nu)^2 \quad (4.1.1)$$

E_g = Bandlückenenergie

α = Absorptionskoeffizient

h = Plancksche Wirkungsquantum [eV·s]

ν = Frequenz [Hz bzw. s⁻¹]

Die Energie der direkten Bandlücke der polykristallinen RuS₂-Schichten variiert in Abhängigkeit der Substrattemperatur deutlich (Abb. 4.1.15; Tab. 4.1.4). Sie liegt zwischen 1,70 eV bei 70°C und 2,12 eV bei 490°C und nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu. Die Bandlückenenergien umfassen damit einen Wellenlängenbereich von ca. 730 - 585 nm, was im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums liegt und einem rötlichen Farbton entspricht.

Tab. 4.1.4: Bandlückenenergien E_g [eV] und Absorptionskoeffizienten α [$10^5 \cdot \text{cm}^{-1}$] der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen polykristallinen RuS₂-Schicht.

	70°C	140°C	210°C	280°C	350°C	420°C	490°C
E_g [eV]	1,70	1,76	1,91	1,96	2,03	2,11	2,07
α [$10^5 \cdot \text{cm}^{-1}$]	2,0	1,9	2,2	2,1	2,5	1,9	1,6

Unabhängig von der verwendeten Substrattemperatur zeigen jedoch alle RuS₂-Schichten einen grauen Farbton. Diese Beobachtung steht in Diskrepanz zu den Resultaten der UV/Vis-Messungen (Abb. 4.1.15), die eine rötliche Dünnschichtfarbe erwarten lassen. Der graue Farbton der RuS₂-Schichten entspricht einer Mischung unterschiedlicher Farben, die durch verschiedene Intrabandzustände angeregt werden. Detaillierte Aussagen über deren genauen Einfluss bei der Bildung der RuS₂-Dünnschichtfarbe sind jedoch nicht möglich, da der Farbeindruck von mehreren Faktoren abhängig ist. Er wird vom Remissions- bzw. Transmissionsverhalten des Materials bestimmt und kann sowohl aus Primärfarben als auch durch additive bzw. subtraktive Farbsynthese entstehen [134]. Als Ursache für diese angeregten Intrabandzustände kommen Punktdefekte im Kristallgitter, sogenannte Farbzentren, in Frage [22]. Dies korreliert mit der Stöchiometrie der Schichten von $S:Ru \geq 2$, die Ru-Fehlstellen im Kristallgitter vermuten lässt. Die angeregten Intrabandzustände treten bei den RuS₂-Schichten im

Energiebereich unter- als auch oberhalb der direkten Bandlücke auf, was an Hand der unterschiedlichen Anstiege, die zudem relativ flach verlaufen, erkennbar ist. Mit zunehmender Temperatur sind diese Strukturen schwächer ausgeprägt und die Anstiege verlaufen steiler, was auf die größere Kristallinität und der damit verbundenen geringeren Defektdichte bei den Dünnschichten zurückgeführt werden kann.

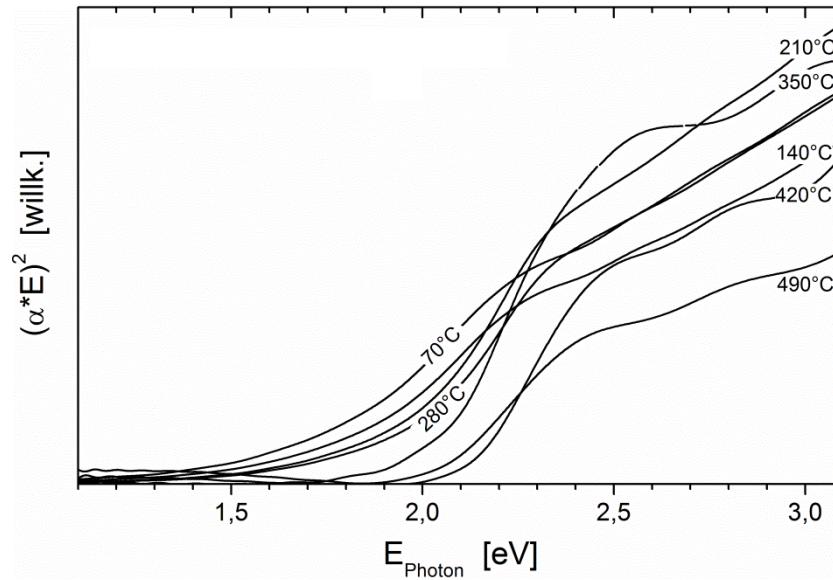


Abb. 4.1.15: Tauc-Plot der optischen Spektren der gesputterten RuS₂-Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Die Energie der direkten Bandlücke nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich von ca. 1,70 eV bei 70°C auf ca. 2,12 eV bei 490°C zu. Die polykristallinen RuS₂-Schichten zeigen darüber hinaus im Energiebereich unterhalb ihrer direkten Bandlücke angeregte Intrabandzustände, was an Hand der relativ flach verlaufenden Anstiege, die mit zunehmender Temperatur steiler werden, erkennbar ist.

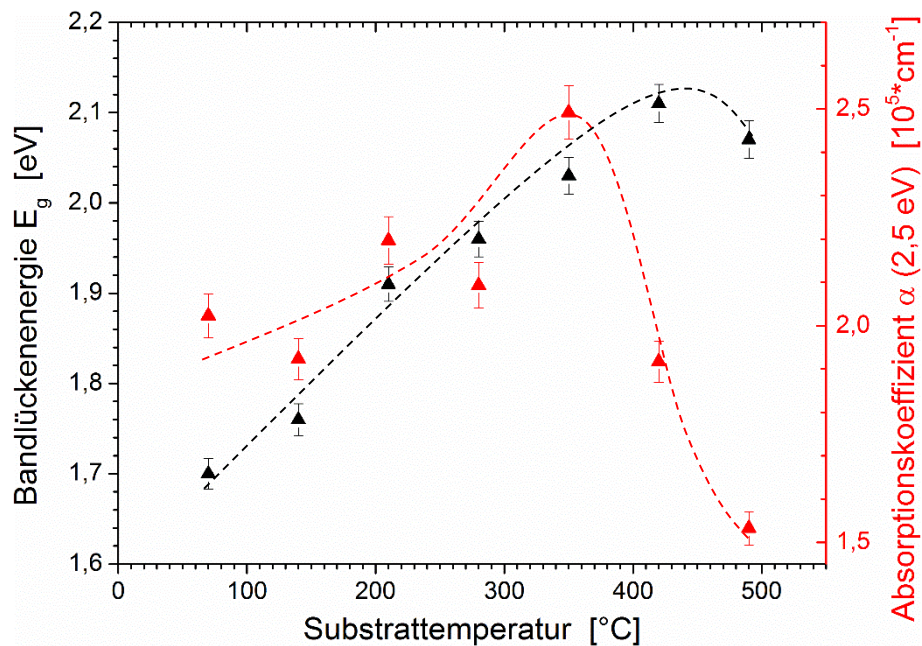


Abb. 4.1.16: Absorptionskoeffizient α der gesputterten RuS₂-Schichten bei einer Photonenenergie von 2,5 eV, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Die Absorptionskoeffizienten liegen temperaturunabhängig bei Werten um $\alpha \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, wobei die bei 350°C abgeschiedene RuS₂-Schicht am stärksten absorbiert. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Abbildung 4.1.16 stellt den Absorptionskoeffizienten der RuS₂-Dünnschichten bei einer für die lichtinduzierte Wasserspaltung relevanten Photonenenergie von 2,5 eV als Funktion der Substrattemperatur dar. Alle Dünnschichten zeigen hierbei temperaturunabhängig Werte um $\alpha \approx 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, was einer notwendigen Schichtdicke von ca. 50 nm entspricht. Die stärkste Absorption zeigten die unter 350°C abgeschiedenen RuS₂-Schichten.

Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient

Für die Charakterisierung grundlegender elektrischer Eigenschaften der polykristallinen RuS₂-Schichten wurden deren elektrische Leitfähigkeit und deren Seebeck-Koeffizient untersucht.

Die gesputterten RuS₂-Schichten zeigen eine deutliche Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Substrattemperatur (Abb. 4.1.17). Die Widerstände nehmen zunächst im Temperaturbereich 70 - 140°C von 0,35 Ωcm auf 0,25 Ωcm ab und steigen im Anschluss daran kontinuierlich auf 1,1 Ωcm bei 420°C an. Die bei 490°C gemessene höhere Leitfähigkeit kann auf die partielle Zersetzung von RuS₂ zu metallischem Ru zurückgeführt werden (s. Kap. 4.1.1). Für den Seebeck-Koeffizienten ist hingegen ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten. Dieser stieg von 56 $\mu\text{V/K}$ bei 70°C auf 115 $\mu\text{V/K}$ bei 140°C an und fällt danach stark auf 7 $\mu\text{V/K}$ bei 490°C ab. Das hieraus ableitbare p-leitenden Verhalten sowie der temperaturabhängige Verlauf des Seebeck-Koeffizienten bei den polykristallinen RuS₂-Schichten steht hierbei in guter Übereinstimmung mit den beobachteten S:Ru-Verhältnis ≥ 2 (s. Kap. 4.1.1).

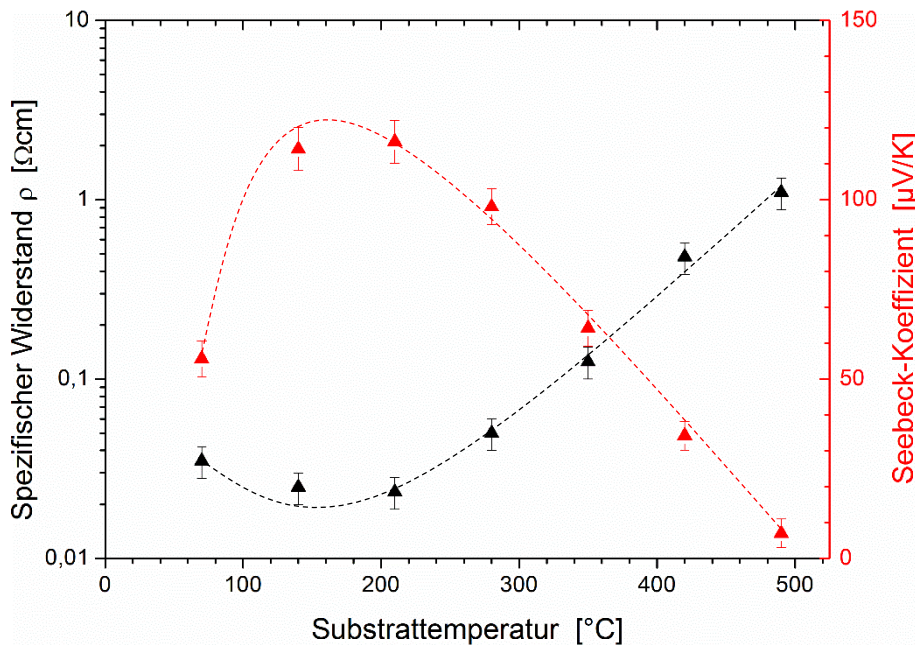


Abb. 4.1.17: Graphische Darstellung des spezifischen Widerstandes (schwarze Symbole) und des Seebeck-Koeffizienten (rote Symbole) von polykristallinen RuS₂-Schichten als Funktion der Substrattemperatur. Mit steigender Temperatur nehmen die Widerstände zu und die Seebeck-Koeffizienten der Schichten kontinuierlich ab. Das positive Vorzeichen der Seebeck-Koeffizienten der RuS₂-Schichten korreliert mit einem p-leitenden Verhalten. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Die p-Leitung der gesputterten polykristallinen RuS₂-Schichten steht hierbei im Widerspruch zum n-leitenden Verhalten der RuS₂-Einkristalle [51, 52, 108]. Dieser Unterschied kann jedoch mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen, die bei den Sputterschichten $S:Ru \geq 2$ und bei den Einkristallen $S:Ru \leq 1,95$ [135 - 137] betragen, erklärt werden.

B) Heteroepitaktisch gewachsene RuS₂-Dünnschichten

Eine Charakterisierung der opto-elektrischen Eigenschaften, wie Bandlückenenergie, elektrische Leitfähigkeit oder Seebeck-Koeffizient, der RuS₂-Schichten auf Pyrit-Substraten konnte nicht realisiert werden. Die Substrate besitzen aus Stabilitäts- und Fertigungsgründen eine Dicke von ca. 1 mm, wodurch sie für Transmissionsmessungen mittels UV/Vis ungeeignet sind. Die Bandlückenenergie und das Absorptionsvermögen der Schichten konnten dadurch nicht bestimmt werden. Die auf Pyrit heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Schichten zeigen unabhängig von ihrer kristallographischen Orientierung einen homogenen bläulich-cyanfarbenen Farbton, der durch additive Mischung aus Blau und Grün entstehen kann [134]. Der hierfür verantwortliche Wellenlängenbereich des Lichtspektrums liegt bei ca. 480 - 500 nm, was Bandlückenenergien von ca. 2,45 - 2,60 eV entspricht. Eine Entscheidung, ob dieser Farbton durch die direkte Bandlücke oder durch angeregte Intrabandzustände verursacht wurde, kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

Da die Pyrit-Substrate eine sehr hohe Leitfähigkeit und ausgeprägte n-Leitung aufweisen [137, 138] und die darauf abgeschiedenen RuS₂-Schichten lediglich eine Schichtdicke von 55 - 60 nm besitzen, konnten die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient mit den konventionell verfügbaren Charakterisierungsmethoden nicht bestimmt werden. Der Einfluss des Substrats auf die Messwerte der Dünnschichten ist sehr deutlich, sodass eine objektive Charakterisierung dieser Materialeigenschaften nicht möglich ist. Geht man von dem in Kapitel 4.3.1 beobachteten S-Defizit in den heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Schichten aus, sollte dies in einem n-leitenden Charakter resultieren. Damit wären sowohl die [111]- als auch die [100]-orientierten RuS₂-Filme potentielle Kandidaten für die Wasseroxidation.

4.1.3 Elektrochemische Charakterisierung

A) Polykristalline RuS₂-Dünnschichten

Für die elektrochemischen Untersuchungen wurden die polykristallinen RuS₂-Dünnschichten mittels Zyklovoltammetrie und DEMS, die ausführlich in Kapitel 3.4.1 beschrieben sind, untersucht. Um (photo-)elektrochemische Interferenzen des Substrats bei der Vermessung der RuS₂-Schichten ausschließen zu können, wurden diese zunächst unter denselben Bedingungen vermessen. Die elektrochemische Vermessung der Laurit-Filme erfolgte in 0,5 M H₂SO₄, da RuS₂ bei pH 0 am katalytisch aktivsten und stabilsten ist [22, 134, 135].

Abbildung 4.1.18 zeigt exemplarisch den charakteristischen Verlauf einer CV-Messung, an Hand einer bei 420°C abgeschiedenen RuS₂-Schicht, wobei die Verläufe des ersten bis fünften CV-Zyklus dargestellt sind. Unabhängig vom verwendeten Substrat (FTO, Ti) zeigten RuS₂-Schichten gleicher Abscheidungstemperatur stets einheitliche elektrochemische Messresultate. Übereinstimmend mit Daten aus der Literatur [22] und eigenen Messungen an CVT-gezüchteten RuS₂-Kristallen [131] zeigen die gesputterten Laurit-Schichten einen ausgeprägten Oxidationsstrom.

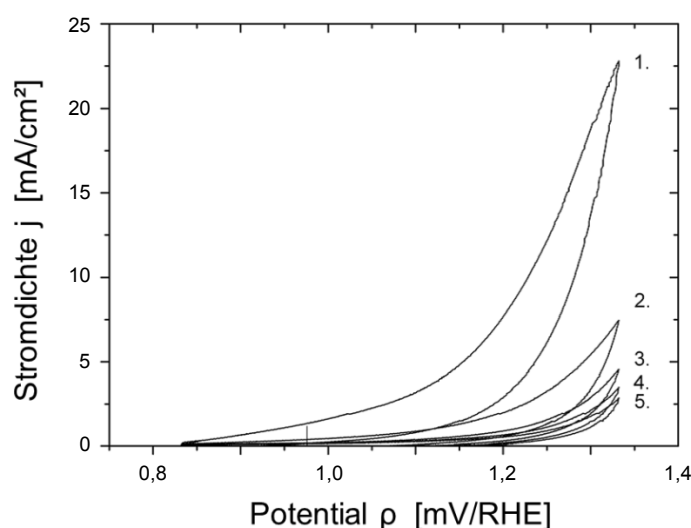


Abb. 4.1.18: Zyklovoltammogramm einer gesputterten RuS₂-Schicht, abgeschieden ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,3 \text{ Pa}$, $\text{H}_2\text{S:Ar} = 3:1$; $T = 420^\circ\text{C}$) auf einem Ti-Blech. Die Messungen wurden in N_2 -gespülter 0,5 M H₂SO₄ (pH 0) aufgenommen. Die I-U-Kurven zeigen das elektrochemische Signal der ersten fünf potentiostatischen Scans [59].

Dieser setzt bei rund 0,85 V/RHE ein, sinkt jedoch in den nachfolgenden Scans deutlich ab, bis er sich bei einem gewissen Stromdichte-Niveau stabilisiert. Über elektrochemische Massenspektroskopie konnte festgestellt werden, dass dieser Strom nicht durch die Sauerstoff-erzeugung (Wasseroxidation) hervorgerufen wird, sondern auf andere Prozesse zurückzuführen ist [59]. Eine Erklärung nach [25] und [139], welche RuS₂-Einkristalle elektrochemisch untersuchten, ist, dass die RuS₂-Oberfläche sukzessive oxidiert wird und dieser Prozess nach der kompletten Bedeckung durch eine Oxidschicht zum Erliegen kommt. Diese Annahme konnte durch Messung des O1s-XPS-Spektrums [59] bestätigt werden, in dem mit fortschreitendem

CV ein deutlicher Anstieg des Sauerstoff-Peaks (531,1 eV) registriert werden konnte. Die Mächtigkeit der hierbei erzeugten Oxidschicht beträgt ca. 0,5 nm, was nach Faradayschen Gesetz aus der geflossenen elektrischen Ladung abgeschätzt werden konnte [59]. Die Bildung dieser Oxidschicht ist die Voraussetzung für die katalytische Aktivität von RuS₂ und wird daher auch als Aktivierungsprozess bezeichnet [19, 22, 25, 59, 131]. Dieser von den RuS₂-Einkristallen bekannte Effekt kann ebenfalls bei den gesputterten RuS₂-Schichten unabhängig von der Substrattemperatur beobachtet werden. Ein durch Belichtung angeregter Photostrom oder -spannung kann dagegen für die gesputterten Filme nicht beobachtet werden, was im Widerspruch zu Untersuchungen von Licht et al. [21] steht. Dies ist vermutlich auf eine zu hohe Rekombinationsrate der Elektronen-Loch-Paare gegenüber deren Anregungsrate zurückzuführen [136, 138].

Die nach dem Aktivierungsprozess verbleibende Stromdichte setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Der Großteil kann dabei der Elektrooxidation (Wasseroxidation) zugeschrieben werden und ein kleinerer Teil wird durch die allmähliche Elektrokorrosion des Materials verursacht. Gegenüber dem Aktivierungsprozess sind die Ströme während der Wasseroxidation im Rahmen der Messdauer als stabil anzusehen. Die sukzessive Korrosion der gesputterten RuS₂-Schichten während der elektrochemischen Messungen ist anfänglich nur elektronenmikroskopisch feststellbar, ist mit fortschreitender Messdauer jedoch ebenfalls makroskopisch sichtbar (Abb. 4.1.19).

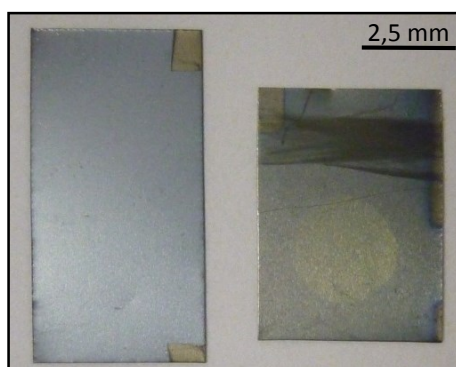


Abb. 4.1.19: Gesputterte graufarbene RuS₂-Schichten (~100 nm) auf Ti-Substraten, abgeschieden bei 350°C. Die Probe im linken Bildabschnitt ist elektrochemisch nicht charakterisiert worden. Sie zeigt rechtsseitig messingfarbenen Ecken, bei denen es sich um TiS handelt, dass sich unter den Halteklammern während des Sputterprozesses in H₂S-haltiger Atmosphäre aus Ti bildete. Die in der rechten Bildhälfte abgebildete Probe wurde mittels zyklischer Voltammetrie (0,5 M H₂SO₄; 0.85V - 1.35 V/ RHE) in 10 Durchläufen charakterisiert. Im oberen Abschnitt befinden sich graue, horizontal verlaufende Kratzer, die für eine direkte Kontaktierung mit dem Ti-Substrat nachträglich hinzugefügt wurden. In der Probenmitte ist deutlich ein kreisrunder, heller Messfleck (d = 3 mm), der durch (Photo-) Korrosion verursacht wurde, erkennbar.

Für eine detaillierte Charakterisierung der Wasseroxidation wurden die RuS₂-Schichten mittels DEMS (s. Kap. 3.3.1) untersucht. Abbildung 4.1.20 zeigt, stellvertretend für alle Messungen an RuS₂-Dünnschichten, repräsentative Ergebnisse von DEMS-Analysen. Es sind die Resultate von zwei deutlich unterschiedlichen Substrattemperaturen (70°C (blaue Kurve) bzw. 350°C (rote Kurve)) abgebildet, um den Einfluss dieser auf das elektrochemische Verhalten bei der

Wasseroxidation zu zeigen. Es ist eindeutig erkennbar, dass mit steigender Abscheidungs-temperatur das Einsatzpotential der Stromdichten zu positiveren Potentialen verschoben ist und der Anstieg der CV-Kurve sich verringert. Das bedeutet, die aufzubringende Überspannung, bezüglich des thermodynamischen Gleichgewichts für die Wasseroxidation (1,23 V/NHE), steigt mit zunehmender Abscheidungstemperatur und die Kinetik des Elektronentransfers verändert sich sukzessive [59]. Da alle Messungen in der gleichen Geometrie und mit denselben Parametern durchgeführt wurden, kann das simultan zur I-U-Kennlinie aufgenommene dazugehörige O₂-Massensignal (m/z: 32) als Maß für die Wasseroxidation bzw. die Aktivität bei der O₂-Entwicklung verwendet werden (Abb. 4.1.20). Die RuS₂-Schicht, hergestellt bei 70°C, zeigt einen einsetzenden anodischen Strom bei Potentialen um $U = 1,3 \text{ V/RHE}$, jedoch ist keine O₂-Aktivität detektierbar. Die Erklärung hierfür ist, dass es sich hierbei nicht um Wasseroxidation, sondern um Elektrokorrosionsströme, d. h. um die Auflösung der RuS₂-Schicht, handelt. Ein deutliches Signal für die O₂-Entwicklung ist hingegen für die RuS₂-Schichten, die bei höheren Substrattemperaturen abgeschieden wurden, zu beobachten. Es sind hierbei nur geringe Unterschiede in den O₂-Massensignalen messbar sind, wobei tendenziell gilt, umso höher die Abscheidungstemperatur, umso höher die O₂-Aktivität [59].

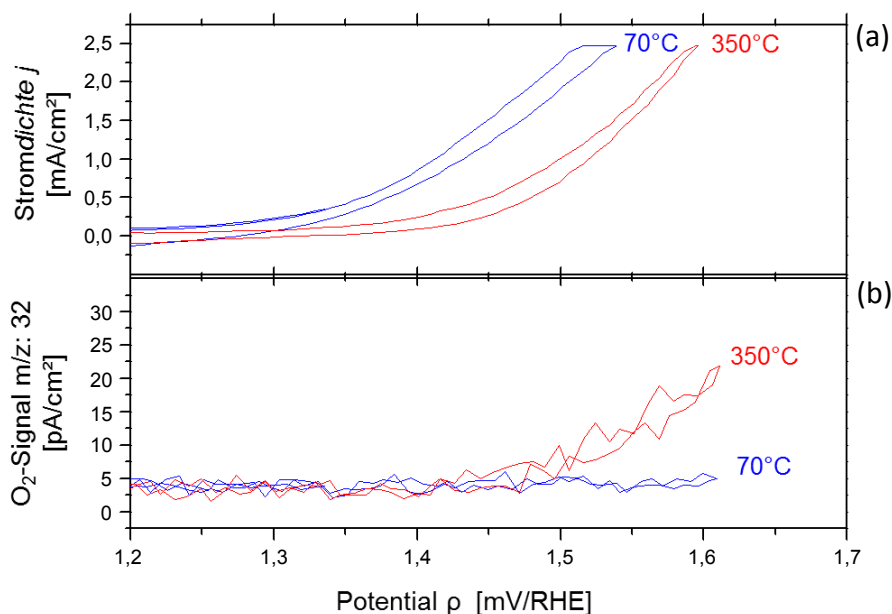


Abb. 4.1.20: Simultan aufgenommene Signale der I-U-Kennlinien (a) und des O₂-Massensignals (O₂-Aktivität) von RuS₂-Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichen Substrattemperaturen auf Ti-Blech. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in 0,5 M H₂SO₄ durchgeführt.

Um die Resultate der DEMS-Messungen aller untersuchten RuS₂-Schichten besser gegenüberstellen zu können, sind diese in Abbildung 4.1.21 gegen die jeweils dazugehörige Substrattemperatur aufgetragen. Das Potential $U = 1,5 \text{ V/RHE}$ wurde gewählt, da bei dieser Spannung alle Laurit-Filme deutliche Signale für den anodischen Strom und das O₂-Massensignal zeigen. Die RuS₂-Schichten lassen bis zu einer Abscheidungstemperatur von ca. 350°C ein kontinuierliches Absinken der Stromdichten (Abb. 4.1.21) erkennen. Dieser Trend kehrt sich jedoch zu höheren Temperaturen hin um, wobei bis ca. 420°C nur ein leichter Anstieg und danach eine

deutliche Erhöhung der Stromdichten zu beobachten ist. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den dazugehörigen XRD-Ergebnissen (s. Kap. 4.1.1), bei denen bei 490°C das Auftreten der unter diesen Sputterbedingungen stabileren metallischen Ru-Phase zu beobachten ist.

Für die O₂-Entwicklung (Abb. 4.1.21) ist von 70°C bis ca. 210°C eine deutliche Steigerung erkennbar, die sich bis ca. 420°C in einem sehr schwachen Anstieg bzw. einem Plateau fortsetzt. Für Temperaturen größer 420°C ist eine massive Erhöhung des O₂-Massensignals zu beobachten, was gut mit den XRD-Ergebnissen (s. Kap. 4.1.1) und den Stromdichten korreliert. Um die Ergebnisse der DEMS-Messungen besser diskutieren zu können, wurde das Verhältnis von O₂-Aktivität zur Stromdichte als Funktion der Substrattemperatur dargestellt (Abb. 4.2.21). Diese Beziehung kann auch als Effizienz der gesputterten RuS₂-Schichten bezüglich der Wasseroxidation bezeichnet werden.

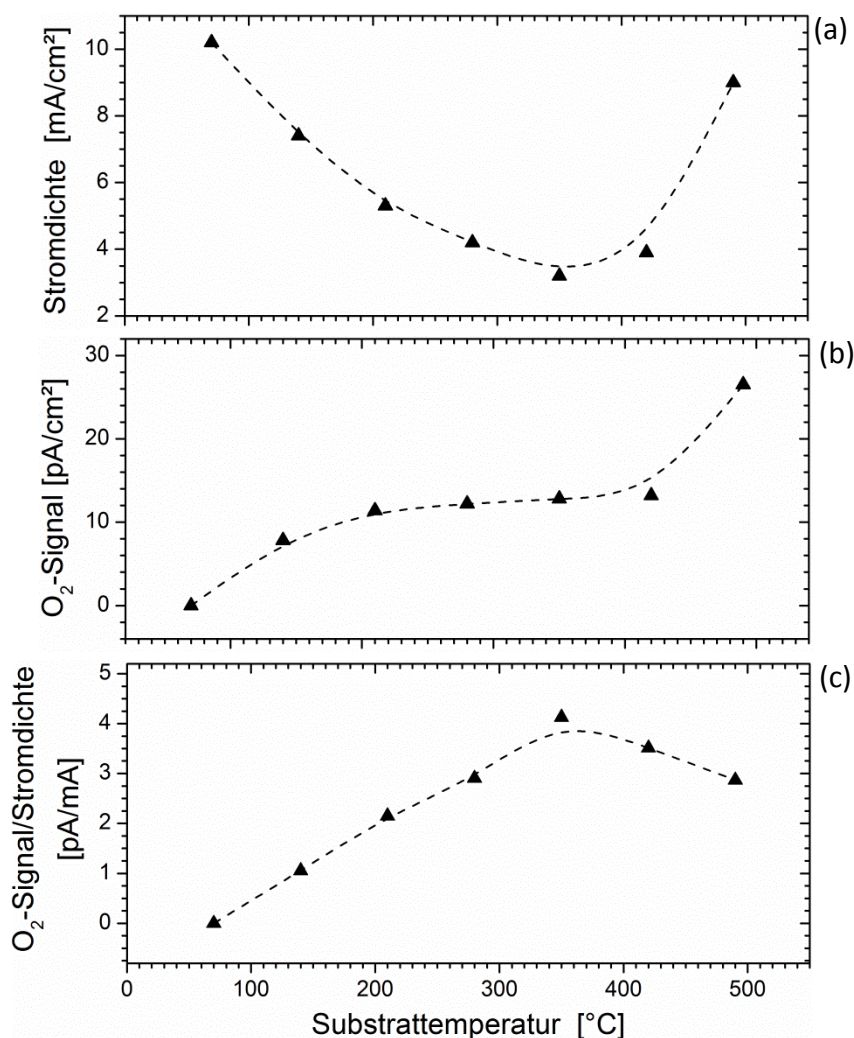


Abb. 4.1.21: Darstellung der Stromdichte j (a) und des O₂-Massensignals (O₂-Aktivität) (b) bei $U = 1,5$ V/RHE sowie deren Verhältnis O₂/ j (c) in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Alle analysierten RuS₂-Schichten wurden auf Ti-Blech abgeschieden und in 0,5 M H₂SO₄ (pH 0) mit einer Scangeschwindigkeit von 20mV/s untersucht [59].

Es kann festgestellt werden, dass sich mit steigender Substrattemperatur die Effizienz der RuS₂-Schichten gegenüber der Wasseroxidation erhöht [59]. Bei geringen Temperaturen können zwar hohe Stromdichten erzielt werden, jedoch ist das Signal für die O₂-Entwicklung sehr niedrig. Im Extremfall sind hohe Stromdichten mit einem sehr niedrigen Einsatzpotential, aber keine O₂-Aktivität messbar, wie im Falle der bei 70°C gesputterten RuS₂-Schichten zu beobachten ist (Abb. 4.2.20 - 21). Das führt zu dem Schluss, dass diese Ströme auf anodische Elektrokorrosion zurückzuführen sind [59]. Die höchste Effizienz zeigen RuS₂-Schichten, die bei Temperaturen um 350°C abgeschieden wurden. Bei diesen treten einerseits geringe anodische Korrosionsströme auf und andererseits zeigen sie die höchsten O₂-Aktivitäten. Laurit-Filme, die bei noch höheren Substrattemperaturen hergestellt wurden, sind auf Grund der Sputterbedingungen durch Anteile an metallischem Ru in der Schicht gekennzeichnet. Diese Schichten zeigen wieder geringere Effizienz, da der Prozess der O₂-Entwicklung durch die Korrosion der Schicht ersetzt wird [59].

Da der Wirkungsgrad des Einlasssystems der DEMS gegenüber der tatsächlich elektrochemisch erzeugten O₂-Menge unbekannt ist, können keine absoluten Werte für die Effizienz der Wasseroxidation berechnet werden. Die gemessenen Werte zeigen jedoch deutliche Trends, auf deren Grundlage die Ergebnisse diskutiert (s. Kap. 5.2.1) werden können.

Die gesputterten polykristallinen RuS₂-Schichten zeigen, im Gegensatz zu RuS₂-Einkristallen [22, 134, 135], keine Photoströme unter Belichtung im sichtbaren Lichtspektrum. Absorptionsmessungen mittels UV/Vis-Spektroskopie (s. Kap. 4.1.2) [108, 136 - 138] zeigen jedoch, dass theoretisch eine ausreichend große direkte Bandlückenenergie von 1,75 - 2,05 eV existiert, um die notwendigen Spannungen (s. Kap. 2.2) für die Wasseroxidation aufzubringen. Des Weiteren ist aus TRMC-Messungen [136 - 138] bekannt, dass RuS₂-Dünnschichten das Licht absorbieren und Elektronen und Defektelektronen (Löcher) erzeugt werden, die für die Wasserspaltung notwendig sind. Diese Ladungsträger erreichen anscheinend jedoch nicht die Halbleiter/Elektrode-Grenzfläche und können damit nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Eine Erklärung hierfür könnte eine hohe Rekombinationsrate der lichtinduzierten Ladungsträger sein, verbunden mit einer geringen Beweglichkeit der Minoritätsladungsträger (Löcher), die für die Wasseroxidation benötigt werden. Hierdurch sinkt die Lebensdauer der induzierten Ladungsträger rapide und der generierte Photoeffekt kann nicht beobachtet werden [108, 136, 137]. Als Ursache für die hohen Rekombinationsraten sind höchstwahrscheinlich Defekte im Material verantwortlich, wie sie von Pyrit, der ebenfalls in $Pa\bar{3}$ kristallisiert [11, 140], bekannt sind oder durch das Ionen-Bombardement während des Sputterprozesses entstanden sind.

B) Heteroepitaktische gewachsene RuS₂-Dünnschichten

Die heteroepitaktisch aufgewachsenen RuS₂-Dünnschichten wurden mittels Zyklovoltammetrie in unterschiedlichen Elektrolyten 0,5 M H₂SO₄ (pH 0) bzw. 0,1 M K₂HPO₄/KH₂PO₄ (pH 7) bzw. 1 M KOH (pH 14) untersucht. Für die elektrochemischen Messungen wurde derselbe Aufbau wie bei den polykristallinen RuS₂-Filmen verwendet.

In Voruntersuchungen zeigte sich, dass in den Zyklovoltammogrammen ausschließlich das Stromsignal des FeS₂-Substrates gemessen wurde, was auf eine partiell nicht vollständig geschlossene Oberfläche der RuS₂-Dünnschichten, zurückgeführt wurde. Auf Grund des relativ großen Durchmessers des Messflecks in der konventionellen Messzelle von ca. 5,5 mm wurden die Dünnschichten mittels elektrochemischer Tropfenzelle (s. Kap. 3.4.2), deren Durchmesser des Messflecks 0,3 mm beträgt, untersucht. Die elektrochemischen Messungen wurden an jeweils sechs [111]- bzw. [100]-orientierte RuS₂-Schichten und den dazugehörigen FeS₂-Substraten durchgeführt.

Abbildung 4.1.22 zeigt elektrochemische Messungen der heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Schichten mit und ohne Belichtung sowie bei unterschiedlichen pH-Werten. Zusätzlich sind den Graphen die Dunkelstromkurve des jeweils dazugehörigen Pyrit-Substrats sowie von RuO₂, eines der effektivsten Materialien für die Wasseroxidation, als Referenzen hinzugefügt. Die [100]- bzw. [111]-orientierten Laurit-Filme zeigen ein nahezu identisches elektrochemisches Verhalten verglichen mit den dazugehörigen Pyrit-Substraten. Vor allem bei pH 14 und pH 7 weisen die U-I-Kennlinien keine Abweichungen zu den Zyklovoltammogrammen von FeS₂ auf (Abb. 4.1.22). Da das Potential, bei dem der anodische Strom von FeS₂ einsetzt, bei geringeren positiven Spannungen liegt als bei RuS₂, wird dessen Signal überlagert und kann somit nicht ausgewertet und zur Charakterisierung herangezogen werden. Dies wird durch die in Abschnitt A) beschriebenen Messungen an polykristallinen RuS₂-Schichten und Literaturdaten [103, 104] bestätigt.

Einzig im sauren Milieu (pH 0) ist für RuS₂ unabhängig von der Orientierung der Schichten in den ersten beiden CV-Zyklen eine Abweichung von FeS₂ erkennbar. Die Dunkelströme bei RuS₂ setzen hierbei erst bei höheren Potentialen ein und sind deutlich niedriger als die des Substrats (Abb. 4.1.22). Das Einsatzpotential und der CV-Verlauf entsprechen den in Abschnitt A) beschriebenen polykristallinen RuS₂-Schichten.

Ab dem dritten CV-Zyklus zeigen die Laurit-Filme bei pH 0 jedoch ein deckungsgleiches elektrochemisches Verhalten mit dem dazugehörigen Pyrit-Substrat. Dieses Verhalten ist sowohl für die [100]- als auch die [111]-orientierten RuS₂-Schichten zu beobachten und deutet auf deren vollständige Auflösung hin, sodass letztendlich nur die Dunkel- und Photoströme des FeS₂-Substrats gemessen werden. Dieses Phänomen ist ebenfalls optisch zu beobachten, wie in Abbildung 4.1.23 und 4.1.24 an Hand der Messflecken auf der Oberfläche der heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Schichten erkennbar ist.

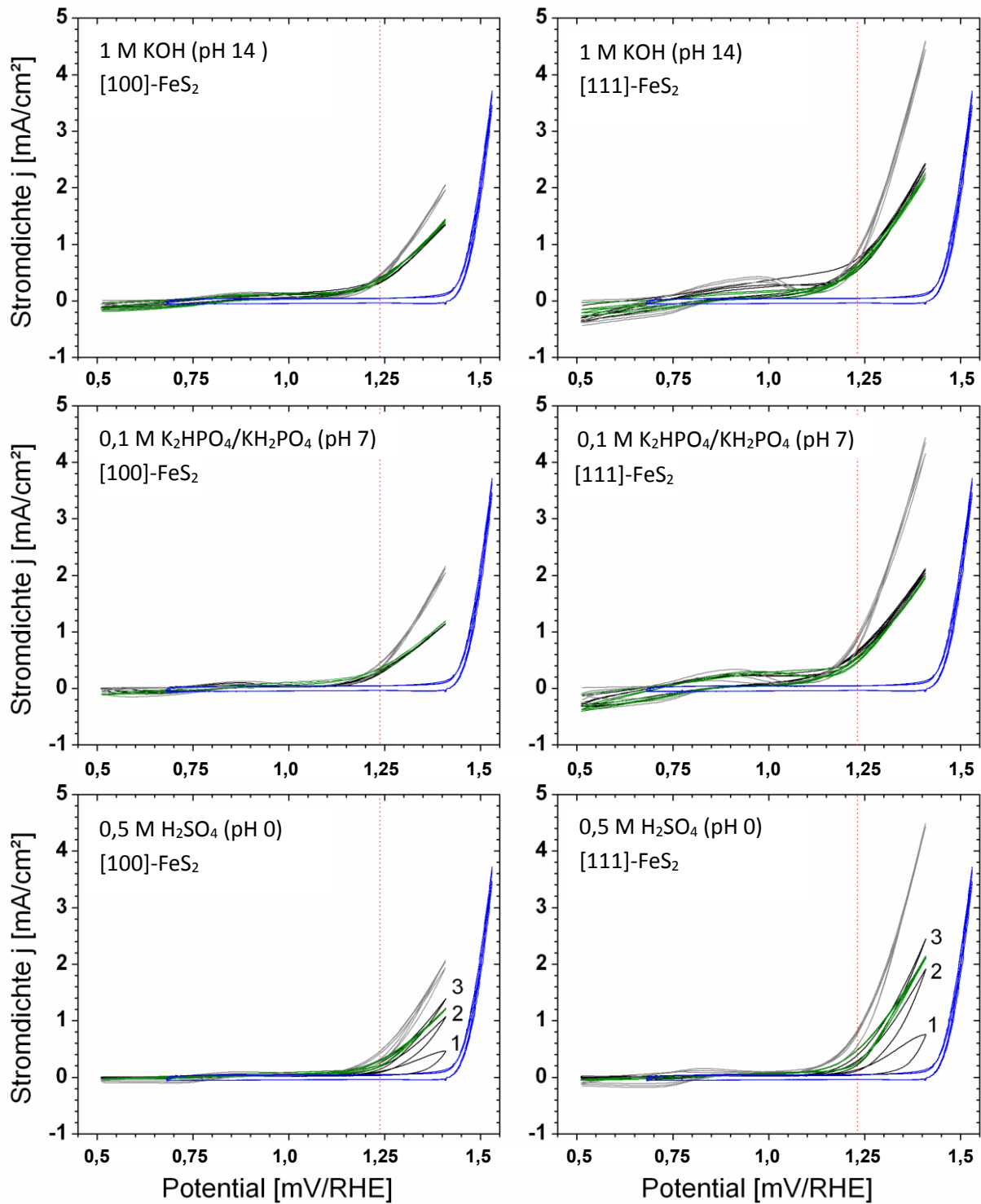


Abb. 4.1.22: I-U-Kennlinien von [100]- und [111]-orientierten RuS₂-Dünnschichten. Die elektrochemischen Messungen wurden bei unterschiedlichen pH-Werten (pH 14, pH 7, pH 0) aber stets unter derselben Messgeometrie durchgeführt. Die Messungen wurden mit (graue Kurve) und ohne Belichtung (schwarze Kurve) durchgeführt. Zusätzlich sind als Referenzen die Dunkelstromkurve (grüne Kurve) des jeweils dazugehörigen Pyrit-Substrats und von RuO₂ (blau Kurve) sowie das thermodynamische Potential der Sauerstoffentwicklung (rote gestrichelte Linie) in den Graphen hinzugefügt.



Abb. 4.1.23: RuS₂-Dünnschicht (cyanfarben) auf einem [111]-orientierten FeS₂-Einkristall. Am linken und rechten Bildrand sind die Kontaktierungen mit leitfähigem messingfarbenem Klebeband erkennbar. Der große helle Kreis im Zentrum des Substrats wurde durch eine konventionelle CV-Messung verursacht, die kleinen dunkleren durch die Messungen mit der elektrochemischen Tropfenzelle.

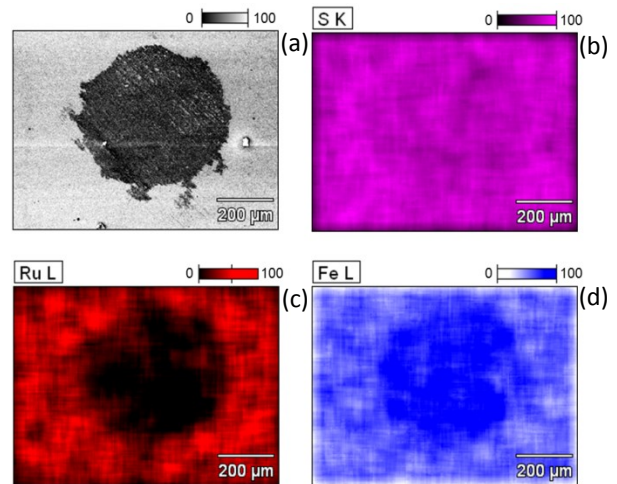


Abb. 4.1.24: REM-Aufnahmen eines elektrochemischen Messflecks auf der Oberfläche einer RuS₂-Dünnschicht auf einem [111]-orientierten FeS₂-Substrat. (a) REM-Aufnahme (SE-Modus) des Messflecks (dunkel) innerhalb der RuS₂-Schicht (hell). Es sind des Weiteren die relativen Elementgehalte von Schwefel (b), Ruthenium (c) und Eisen (d) dargestellt, ermittelt durch EDX-Flächenscans (Element-mapping). An Hand der Signalstärke ist erkennbar, dass Ru innerhalb des Messflecks kaum noch existent ist, während Fe verstärkt auftritt. Dies korreliert mit der Auflösung von RuS₂ im Bereich des Messflecks.

4.1.4 Struktur-Funktions-Beziehung

Bei der strukturell-kristallchemischen Charakterisierung (s. Kap. 4.1.1) der polykristallinen RuS₂-Schichten zeigte sich, dass in Abhängigkeit der Temperatur ein bevorzugt orientiertes Kristallwachstum auftritt. Dieses drückt sich an Hand des Intensitätsverhältnisses der dominierenden Röntgenreflexe (111)/(200), das als Kenngröße für herangezogen werden kann, aus. Mit steigender Temperatur nimmt hierbei das Kristallwachstum in [100]-Richtung kontinuierlich zu, was vermutlich auf einen bevorzugten Einbau von RuS₂-Einheiten während des Kristallwachstums an Netzebenen parallel zu {111} zurückgeführt werden kann.

Bezieht man dies auf die Ergebnisse der photometrischen Messungen (s. Kap. 4.1.2), so ist eine Korrelation zwischen diesen für die RuS₂-Filme zu beobachten (Abb. 4.1.25). Nehmen mit steigender Temperatur die Energie der Bandlücke sowie der Absorptionskoeffizient sukzessive zu, so korreliert dies mit dem stetig steigenden Einfluss der [100]-Orientierung in den RuS₂-Schichten. Diese Korrelation kann für die im Temperaturbereich 70 - 350°C abgeschiedenen Filme beobachtet werden, wobei das höchste Absorptionsvermögen und die nahezu größte Bandlücke die unter 350°C gesputterten RuS₂-Schichten zeigen.

Die bei höheren Temperaturen ($T > 420^\circ\text{C}$) abgeschiedenen RuS₂-Schichten bleiben hierbei für die Betrachtung der Struktur-Funktions-Beziehung unberücksichtigt, da RuS₂ bei diesen Temperaturen thermodynamisch instabil ist, was in den Röntgendiffraktogrammen durch zusätzlich auftretendes metallisches Ru erkennbar ist.

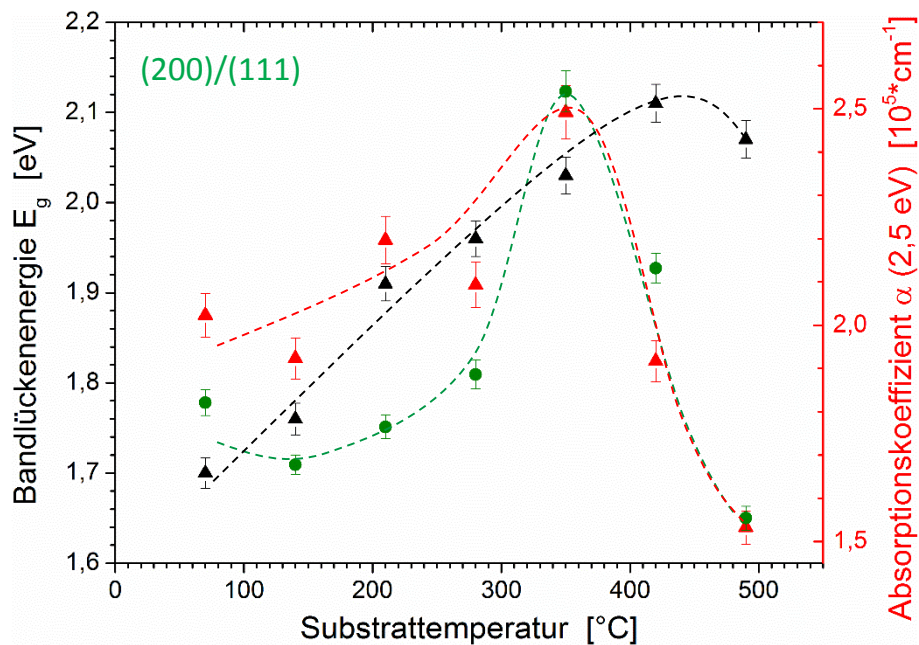


Abb. 4.1.25: Darstellung der Bandlückenenergie (schwarze Symbole) und des Absorptionskoeffizienten (bei $E_{\text{PH}} = 2,5 \text{ eV}$; rote Symbole) sowie des Intensitätsverhältnisses der Röntgenreflexe (200)/(111) (grüne Symbole), aufgetragen in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Es ist eine deutliche Korrelation des Absorptionsvermögens mit der Entwicklung der kristallographischen Orientierung zu beobachten. Ebenso zeigt die Bandlückenenergie einen eindeutigen Zusammenhang mit der Abscheidetemperatur.

Eine ähnliche Korrelation zeigt sich bei Auftragung des Verhältnisses aus O₂-Aktivität zur Stromdichte, das auch als Effizienz bezüglich der Wasseroxidation bezeichnet wird, und dem Intensitätsverhältnis (200)/(111) der dominant auftretenden Röntgenpeaks gegenüber der Substrattemperatur (Abb. 4.1.26).

Beide Kenngrößen steigen mit zunehmender Temperatur an und besitzen ihr Maximum bei 350°C. Mit zunehmender Temperatur kehrt sich dieses Verhältnis um und die Effizienz der RuS₂-Schichten gegenüber der Wasseroxidation steigt kontinuierlich an, was ebenfalls mit einem erhöhten [100]-orientierten Kristallwachstum korreliert. Ab $T \geq 420^\circ\text{C}$ nimmt die Effizienz wieder ab, da der Prozess der O₂-Entwicklung verstärkt durch den der Korrosion ersetzt wird. Dies korreliert einerseits mit der abnehmenden Dominanz der [100]-Orientierung und kann andererseits mit der o. e. thermodynamischen Instabilität von RuS₂ ($T \geq 490^\circ\text{C}$) erklärt werden.

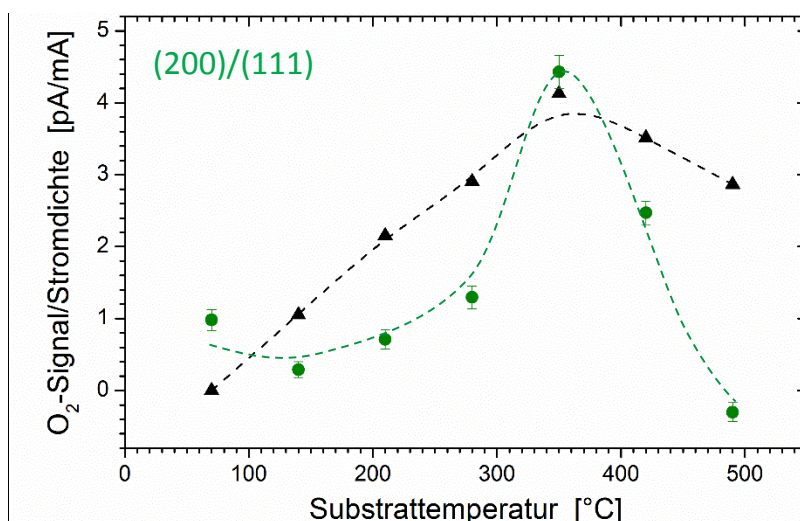


Abb. 4.1.26: Darstellung des Verhältnisses aus O₂-Aktivität zu Stromdichte, das auch als Effizienz bezüglich der Wasseroxidation bezeichnet wird, und des Intensitätsverhältnisses der Röntgenreflexe (200)/(111) (grüne Symbole), aufgetragen in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Beide Kenngrößen steigen mit zunehmender Temperatur an und zeigen ein Maximum bei 350°C. Ab $T \geq 420^\circ\text{C}$ nimmt die Effizienz wieder ab, da der Prozess der O₂-Entwicklung wieder verstärkt durch den der Elektrokorrosion bei der Schicht ersetzt wird.

An Hand dieser Resultate lässt sich schlussfolgern, dass bei den RuS₂-Schichten die kristallographische Orientierung der Schichtoberfläche eine entscheidende Rolle bezüglich des elektrochemischen Verhaltens hat. Je stärker die [100]-Orientierung einer RuS₂-Schicht ausgeprägt ist, desto höher ist die Effizienz gegenüber der Wasseroxidation. Da Elektrokorrosion und -oxidation konkurrierende Prozesse bei der Elektrokatalyse [59] darstellen, scheint die Ausbildung von [100]-orientierten RuS₂-Flächen mit einer erhöhten elektrochemischen Stabilität im sauren Milieu, in dem RuS₂ am katalytisch aktivsten und stabilsten ist [22, 134, 135], einher zu gehen. Es existieren in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung unterschiedliche Atombesetzungen und -dichten, wie in Abbildung 4.1.27 an Hand von {100}- (40% Ru) bzw. {111}-Flächen (100% (vollständige Ru-Terminierung der Oberfläche) bzw. 0% (vollständige S-Terminierung der Oberfläche)) erkennbar ist. Während {100}-Flächen von Ru- und S-Atomen gemischt besetzt werden, wechseln sich auf den {111}-Oberflächen ausschließlich von S bzw. Ru besetzte Oberflächen ab.

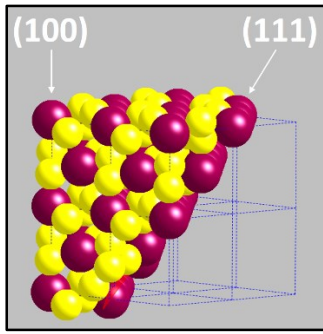
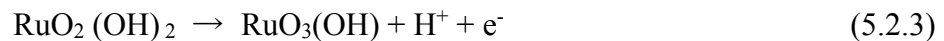


Abb. 4.1.27: RuS₂-Elementarzelle mit Schnittfläche entlang einer {111}-Fläche. Hierdurch wird sichtbar, dass {100}-Flächen gemischt durch Ru und S besetzt sind, während {111}-Grenzflächen entweder durch eine ausschließlich durch Ru- oder S-Atome besetzte Oberfläche charakterisiert sind.

Verschiedenartige chemische Zusammensetzungen, aber auch Defekte, Verunreinigungen oder Phasenseparationen, können hierbei in unterschiedlichen energetischen Oberflächenzuständen resultieren [203]. Im Fall der RuS₂-Schichten können gebrochene S-Hanteln an der Schichtoberfläche solche Zustände hervorrufen. Betrachtet man eine S-reiche (111)-Oberfläche gegenüber einer (100)-terminierten, so korreliert dies gut mit den beobachteten Ergebnissen (Abb. 4.1.27). Unter der Annahme einer S-Terminierung der (111)-Grenzfläche weist diese Ebene deutlich mehr S-Atome auf als eine (100)-Grenzfläche, was eine stärkere Korrosion bzw. geringere Effizienz gegenüber der Wasseroxidation zur Folge haben könnte. Wäre eine (111)-Oberfläche jedoch durch eine Ru-Terminierung gekennzeichnet, so könnte durch Bildung einer (ultra)dünnen RuOOH_x-Schicht ein stabiler und katalytisch aktiver RuO₂-Film auf RuS₂ resultieren. In der Realität verhalten sich diese Kristallflächen aber elektrochemisch instabil. Eine mögliche Korrosionsabfolge im Säuren könnte mit der Bildung eines Ru-(di)oxids eingeleitet sein, das über eine Hydroxyl-Ru-Oxid-Stufe zu Ruthenat umgebaut wird. Dieser Komplex ist an der RuS₂-Oberfläche nicht stabil und kann in den gasförmigen Zustand übergehen oder – was wahrscheinlicher ist – als H₂RuO₅ in H₂O gelöst werden [204]:



Durch eine hohe Dichte an Oberflächenzuständen kann es zudem zur Verschiebung der Bandkantenpositionen gegenüber dem Redoxpotential des Elektrolyten kommen, die in einigen Fällen mehr als 2 V/NHE betragen kann [135, 205]. Hierdurch können die durch Ladungstrennung erzeugten Elektronen bzw. Löcher nicht in den Elektrolyten transferiert werden und so zu Korrosionsprozessen beitragen. Nach [206, 207] steigt die Korrosionsrate an der Oberfläche eines sulfidischen Halbleiters hierbei mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt.

Für die heteroepitaktisch gewachsenen [100]- bzw. [111]-orientierten RuS₂-Dünnschichten konnte die oben beschriebene Struktur-Funktions-Beziehungen nicht nachgewiesen werden. Auf Grund der 1 mm dicken FeS₂-Substrate waren keine Transmissionsmessungen durchführbar, sodass die Bandlückenenergie sowie der Absorptionskoeffizient nicht durch optische Transmissionsmessungen bestimmt werden konnten.

Bei der elektrochemischen Charakterisierung konnte ebenfalls einzig gezeigt werden, dass die Laurit-Filme unabhängig von der kristallographischen Orientierung innerhalb des ersten CV-Zyklus vollständig auflösten, unabhängig vom pH-Wert des verwendeten Elektrolyten. Als Ursache für die Auflösung der epitaktischen RuS₂-Schichten können ähnliche Korrosionseffekte wie bei den polykristallinen Schichten angenommen werden. Unklar ist hierbei, warum trotz deutlicher Unterschiede in der kristallographischen Orientierung und damit in der chemischen Zusammensetzung gleiche Korrosionsgeschwindigkeiten auftreten. Durch die hohen Auflösungsraten ist damit für die [100]- bzw. [111]-orientierten RuS₂-Oberflächen kein Unterschied in der elektrochemischen Stabilität bzw. der Effizienz gegenüber der Wasseroxidation feststellbar. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Kopfflächen der Kristallitsäulen bei [100]-Orientierung der Filme eine Facettierung zeigen, die von der erwarteten [100]-Facettierung abweicht und damit eine rasche Korrosion der Filme begünstigt.

4.2 Ergebnisse und Diskussion - Cobaltsulfide (Co_xS_y)

4.2.1 Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung

Die Co_xS_y -Dünnschichten wurden einerseits durch Abscheidung metallischer Cobalt-Schichten durch PVD und anschließender Sulfurisierung und andererseits mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik hergestellt. Die strukturelle und kompositionelle Charakterisierung dieser Schichten erfolgte mit Hilfe von XRD und REM.

A) Herstellung von Co_xS_y -Schichten durch PVD und nachträglicher Sulfurisierung

Metallische Dünnschichten von Co wurden mittels PVD-Prozess bei 25°C auf FTO- und Quarzglas-Substraten mit Schichtdicken von ca. 300 nm aufgedampft. Unabhängig vom Substrat zeigen die Kristallite der Co-Schichten eine deutliche (00.1)-Textur in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 4.2.1). Die mittlere Korngröße der Kristallite wurde mittels Scherrer-Gleichung [146, 147] an Hand des (002)-Röntgenreflexes ermittelt und beträgt ca. 50 nm.

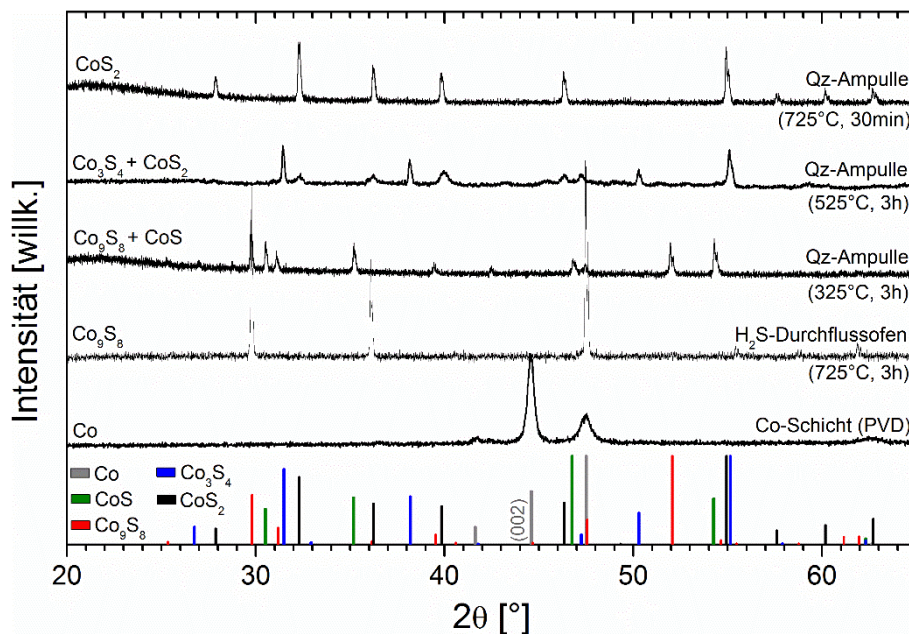


Abb. 4.2.1: Röntgendiffraktogramme von Co_xS_y -Schichten, hergestellt bei unterschiedlichen Sulfurisierungsbedingungen. Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistischen Intensitätsverteilungen idealer Pulver für Co (JCPDS: 05-0727; grau), Co_9S_8 (JCPDS: 73-1442; rot), CoS (JCPDS: 42-0826; grün), Co_3S_4 (JCPDS: 75-1561; blau) sowie CoS_2 (JCPDS: 89-1492; schwarz) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Je nach Art der Sulfurisierung sowie in Abhängigkeit der Prozesstemperatur und deren Haltedauer haben sich unterschiedliche Co_xS_y -Phasen aus den mittels PVD abgeschiedenen Co-Dünnschichten gebildet.

Die Co-Dünnschichten wurden anschließend im H_2S -Durchflussofen (Kap. 3.1.2.1) sulfuriert, da dies eine einfache und schnelle Synthesevariante darstellt. Trotz Variation der Prozesstemperatur und der -haltedauer ist lediglich eine Umwandlung der Co-Schichten zu Co_9S_8 zu beobachten (Abb. 4.2.1). Auf Grund dessen wurde eine alternative Synthesemethode, die Sulfurisierung in evakuierten Quarzglasampullen (Kap. 3.1.2.1), durchgeführt. Hierdurch sind

deutlich höhere S-Drücke möglich, die eine Umwandlung von Co zu CoS_2 realisieren sollen. In Abhängigkeit der Prozesstemperatur bilden sich hierbei unterschiedliche Co_xS_y -Phasen (Abb. 4.2.1), wobei sich mit steigender Temperatur der S-Anteil in der synthetisierten Phase erhöht, was auf den parallel anwachsenden Schwefeldruck in der Ampulle zurückzuführen ist.

In den Diffraktogrammen treten bei Prozesstemperaturen um 325°C bzw. 525°C jeweils zwei Co_xS_y -Phasen gleichzeitig auf (Abb. 4.2.1). Die Phasenumwandlung in den Dünnschichten, von Co_9S_8 zu CoS bzw. von Co_3S_4 zu CoS_2 , ist hierbei noch nicht komplett abgeschlossen. Das deutet darauf hin, dass die Diffusionskonstanten der Schwefelgasspezies (von S_2 bis S_8) in Co_xS_y trotz hoher S-Drücke in den Ampullen nach 3-stündiger Haltedauer der Prozesstemperatur, sehr klein sind (Ratenkonstanten $< 10^{-6} \text{ g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$, wie auch von FeS_2 bekannt ist [7]). Die vollständige Umwandlung von Co zur angestrebten CoS_2 -Phase kann in evakuierten Quarzglasampullen bei $T \geq 725^\circ\text{C}$ erzielt werden (Abb. 4.2.1). Dies entspricht bei einem Volumen von 150 cm^3 und $0,027 \text{ mol S}$ einem S-Druck von $p_{\text{S}} \sim 15 \text{ bar}$. Die Haltedauer der Prozesstemperatur reduziert sich hierbei auf Grund der höheren thermodynamischen Reaktivität auf 30 min.

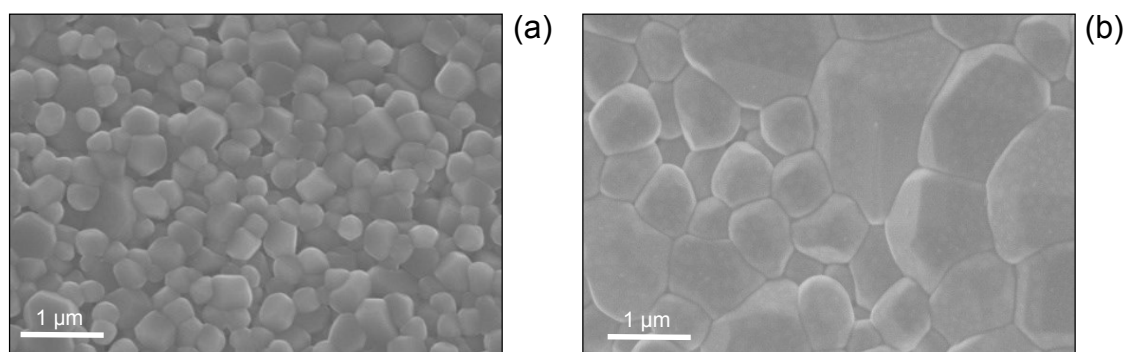


Abb. 4.2.2: REM-Aufnahme (SE-Modus) in der Aufsicht einer mittels PDV-Prozess bei 25°C abgeschiedenen Co-Dünnschicht (a) und einer CoS_2 -Schicht, die nachträglich bei 725°C für 30 min in einer evakuierten Quarzglasampulle sulfuriert wurde (b). Durch die thermische Nachbehandlung unter definierter Schwefelatmosphäre kommt es zu einer deutlichen Vergrößerung und Kompaktierung der Kristallite.

Bei der Synthese in evakuierten Ampullen ist neben der Phasenumwandlung auch stets eine starke Volumenzunahme bei den Dünnschichten zu beobachten. In Abhängigkeit der sich bildenden Co_xS_y -Phase steigen die Schichtdicken hierbei um 300 - 400 % auf 1000 - 1200 nm an. In diesem Zusammenhang kann ebenfalls eine deutliche Vergrößerung und Kompaktierung der Kristallite beobachtet werden (Abb. 4.2.2). Die mit der Phasenumwandlung verbundene Volumenzunahme und strukturelle Neuordnungen der Dünnschichten haben indes auch einen negativen Aspekt. Der Kontakt zwischen der sulfurierten Schicht und dem Substrat geht verloren und die Dünnschichten lösen sich vom Substrat ab. Sie verlieren ihre Formstabilität und zerfallen teilweise schon beim Öffnen der Quarzglasampullen oder bei geringster mechanischer Beanspruchung in lose Filmfragmente (Abb. 4.2.3). Eine opto-elektrische und elektrochemische Charakterisierung dieser Schichten ist daher unmöglich.

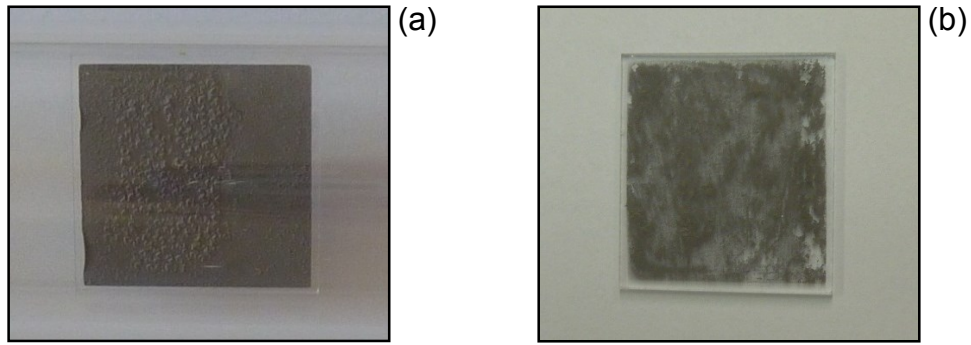


Abb. 4.2.3: CoS_2 -Schichten nach der Sulfurisierung von Co-Schichten in evakuierten Quarzglasampullen (725°C , 30min). Durch die Phasenumwandlung ($\text{Co} + 2\text{S} \rightarrow \text{CoS}_2$) und die damit verbundene Volumenzunahme von ca. 300 nm auf ca. 1200 nm ist für die sulfurierte Schicht noch vor dem Öffnen der Ampulle (a) eine teilweise und nach dem Öffnen dieser (b) eine deutliche Ablösung der Dünnschicht vom Substrat zu beobachten.

B) Co_xS_y -Schichten mittels reaktivem Magnetron-Sputtern

Deutlich besser haftende Schichten konnten hingegen mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik hergestellt werden. Die Co_xS_y -Schichten wurden hierbei unter Variation der Substrattemperatur bzw. der Gaszusammensetzung ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$) auf Quarzglas- bzw. FTO-Substraten mit Schichtdicken von ca. 150 - 300 nm abgeschieden (s. Kap. 3.1.1.3). Die Ergebnisse der strukturellen Analyse mittels XRD, der unter dieser Variationsmatrix abgeschiedenen Co-S-Phasen, sind graphisch in Abbildung 4.2.4 dargestellt.

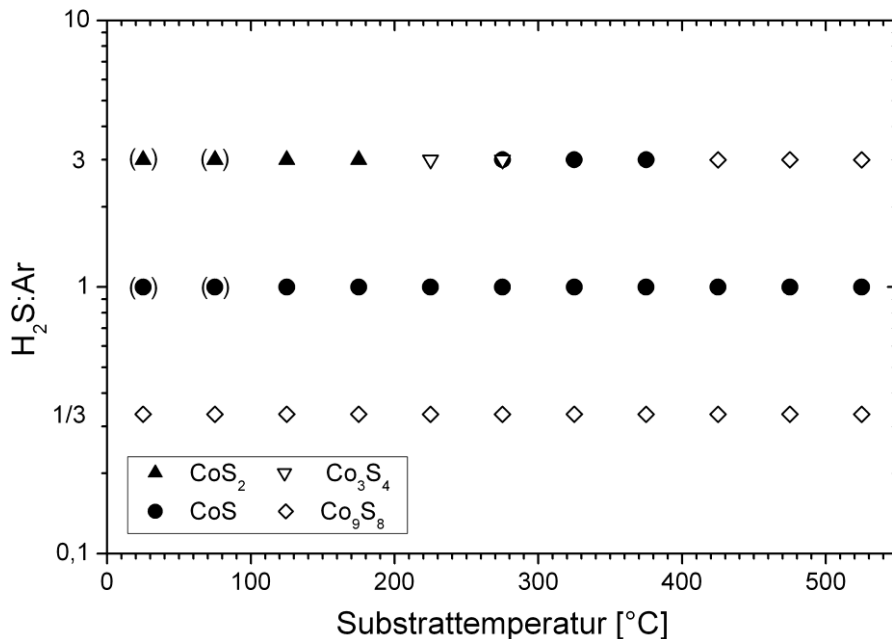


Abb. 4.2.4: Darstellung der gesputterten Co_xS_y -Phasen in Abhängigkeit der Substrattemperatur und der Zusammensetzung der Gasatmosphäre ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$). Die bei $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:3$ bzw. $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$ abgeschiedenen Schichten zeigen unabhängig von der Temperatur ausschließlich phasenreines Co_9S_8 bzw. CoS . Werden die Schichten hingegen bei einer Gaszusammensetzung $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ abgeschieden, treten in Abhängigkeit der Temperatur alle thermodynamisch stabilen Co_xS_y -Phasen auf, beginnend mit CoS_2 bei 25°C bis Co_9S_8 oberhalb von 400°C . Die in Klammern gehaltenen Symbole sind röntgenamorph und wurden über EDX-Analysen den jeweiligen Co_xS_y -Phasen zugeordnet.

Betrachtet man die bei $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:3$ bzw. $1:1$ gebildeten Phasen, kann man erkennen, dass unabhängig von der Temperatur jeweils nur eine Phase stabil ist, Co_9S_8 bzw. CoS . Wird hingegen $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ als Gaszusammensetzung gewählt, bilden sich temperaturabhängig alle thermodynamisch stabilen Co_xS_y -Phasen: CoS_2 , Co_3S_4 , CoS sowie Co_9S_8 . Der S-Gehalt in den Co_xS_y -Phasen nimmt hierbei mit steigender Substrattemperatur ab, wobei die Phasenübergänge bei 225°C ($\text{CoS}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{S}_4$), 275°C ($\text{Co}_3\text{S}_4 \rightarrow \text{CoS}$) bzw. 425°C ($\text{CoS} \rightarrow \text{Co}_9\text{S}_8$) liegen (Abb. 4.2.4). Um 525°C scheint die Grenze der thermodynamischen Stabilität von Co_9S_8 zu liegen, was in Abbildung 4.2.5 an Hand des Intensitätsverlusts und der Verbreiterung der Röntgenreflexe sowie einer leichten Peakverschiebung zu höheren 2θ -Werten erkennbar ist. Optisch ist dies ebenfalls in Form eines Farbumschlags der Dünnschicht bemerkbar (s. Kap. 4.2.2). Abscheidungen bei tiefen Temperaturen ($T \leq 75^\circ\text{C}$) bei $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$ bzw. $3:1$ sind röntgenamorph, sodass deren stöchiometrische Zusammensetzung über EDX bestimmt wurde. Die Symbole dieser Proben sind in Abbildung 4.2.4 in Klammern gehalten.

Da sich ausschließlich unter $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ die angestrebte CoS_2 -Phase abscheiden ließ und sich darüber hinaus in Abhängigkeit der Temperatur alle thermodynamisch möglichen Co_xS_y -Phasen bildeten, sind die Diffraktogramme dieser Sputter-Modifikation gesondert in Abbildung 4.2.5 dargestellt.

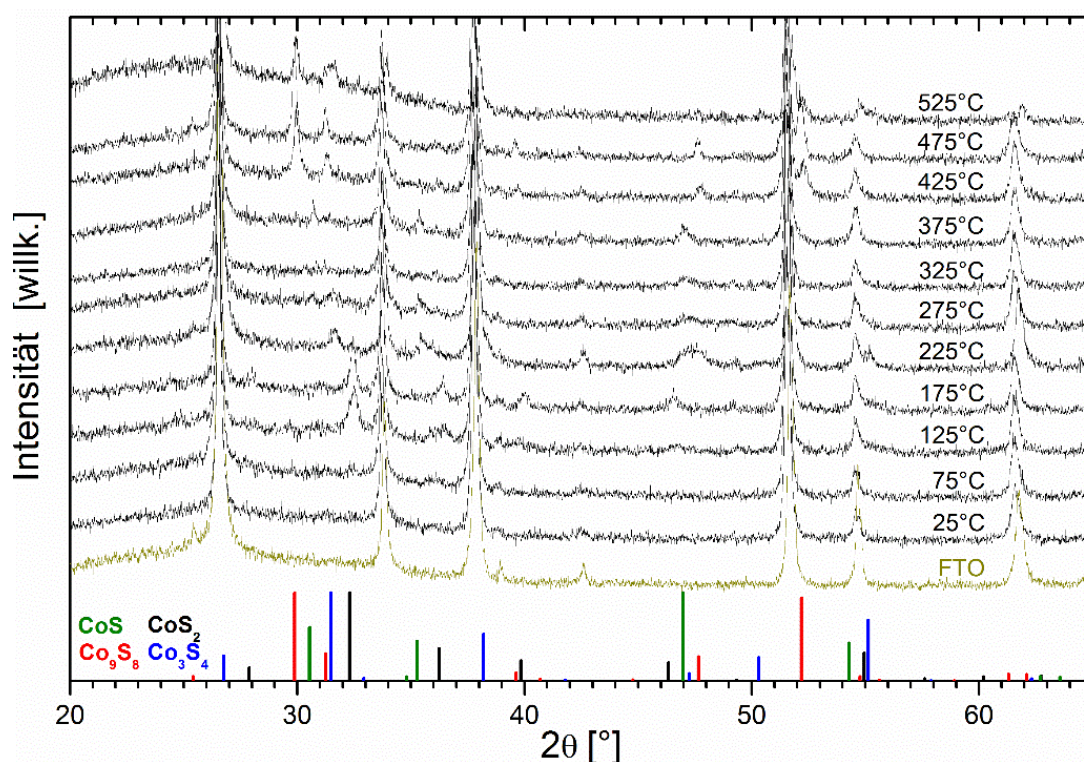


Abb. 4.2.5: Röntgendiffraktogramme der unter $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ und bei Variation der Substrattemperatur gesputterten Co_xS_y -Phasen sowie des FTO-Substrats (ockerfarben). Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistischen Intensitätsverteilungen idealer Pulver für Co_9S_8 (JCPDS: 73-1442; rot), CoS (JCPDS: 42-0826; grün), Co_3S_4 (JCPDS: 75-1561; blau) sowie CoS_2 (JCPDS: 89-1492; schwarz) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Bei tiefen Temperaturen ($T \leq 75^\circ\text{C}$) sind die Schichten röntgenamorph, konnten jedoch über EDX-Analysen der Zusammensetzung CoS_2 zugeordnet werden. Zwischen 75 - 175°C ist CoS_2 röntgenographisch nachweisbar. Bei 225°C existiert Co_3S_4 als stabile Phase und um 275°C ist ein Phasenübergang zu CoS zu beobachten. Für 425 - 525°C existiert ausschließlich Co_9S_8 unter den gegebenen Sputterbedingungen.

Die Intensitäten der Röntgenreflexe sind bei allen gesputterten Co_xS_y -Phasen relativ schwach ausgeprägt. Dies kann auf den niedrigen Kristallinitätsgrad der Schichten zurückgeführt werden. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Kristallinität der Co_xS_y -Phasen zwar geringfügig zu, ist jedoch weiterhin sehr niedrig, sodass eine Berechnung der mittleren Kristallitgröße der Dünnschichten an Hand der Röntgenreflexe unmöglich war. Auf Grund der engen Peaklage der Röntgenreflexe der in Abbildung 4.2.5 auftretenden Co_xS_y -Phasen sind deren charakteristische Reflexe zur Übersicht in Tabelle 4.2.1 zusammengefasst.

Tab. 4.2.1: Co_xS_y -Phasen, abgeschieden unter $P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ sowie Variation der Substrattemperatur, mit ihren charakteristischen Röntgenreflexen und den dazugehörigen (hkl).

Co_9S_8 (JCPDS: 75-2023)	CoS (JCPDS: 75-0605)	Co_3S_4 (JCPDS: 75-1561)	CoS_2 (JCPDS: 41-1471)
29,888° (311)	30,543° (100)	31,486° (311)	32,306° (200)
31,251° (222)	35,263° (101)	38,201° (400)	36,244° (210)
52,187° (440)	46,978° (102)	55,312° (440)	39,843° (211)

Deutliche Unterschiede sind ebenso gegenüber der Abscheidungsrate und der Oberflächenmorphologie der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Dünnschichten feststellbar (Abb. 4.2.6). In Abhängigkeit der sich bildenden Co_xS_y -Phase variieren die Abscheidungsraten zwischen $\sim 20 \text{ nm/min}$ für Co_3S_4 bzw. CoS und $\sim 100 \text{ nm/min}$ für kristallines CoS_2 . Röntgenamorphes CoS_2 hingegen zeigt Raten um $\sim 60 \text{ nm/min}$. Diese deutlichen Unterschiede sind vermutlich auf unterschiedliche Mechanismen und Reaktionsorte der Phasenbildung während des Sputterprozesses zurückführbar. Eine entscheidende Rolle spielen hierbei die Gitterstruktur und der Charakter der interatomaren bzw. -molekularen Bindungen, für die phasenabhängig unterschiedliche Bildungsenergien bzw. -enthalpien aufzubringen sind. Die hohen Abscheidungsraten von CoS_2 gegenüber den anderen Co_xS_y -Phasen weisen auf eine unkompliziertere Phasenbildung, auf Grund der einfacheren kristallographischen Struktur, unter diesen Sputterbedingungen hin.

Für die Oberflächenmorphologie ist ebenfalls ein phasenabhängiges Verhalten zu beobachten (Abb. 4.2.6). Die stärkste Morphologie weisen die kristallinen CoS_2 -Schichten auf, während die Deckschicht bei Co_3S_4 , CoS sowie Co_9S_8 kompakt und strukturarm aufgebaut ist. Die bei 525°C gesputterte Co_9S_8 -Phase zeigt eine erhöhte Morphologie, was mit der o. e. beginnenden Zersetzung korreliert. Das röntgenamorphe CoS_2 nimmt bezüglich der Abscheidungsrate ($\sim 60 \text{ nm/min}$) und der Oberflächenmorphologie ($\sim 25\%$) eine Mittelstellung unter den Co_xS_y -Phasen ein. Das vergleichsweise hohe Oberflächenprofil der CoS_2 -Phasen deutet auf ein stärkeres thermodynamisches Ungleichgewicht während der Phasenbildung gegenüber den anderen Co_xS_y -Phasen hin.

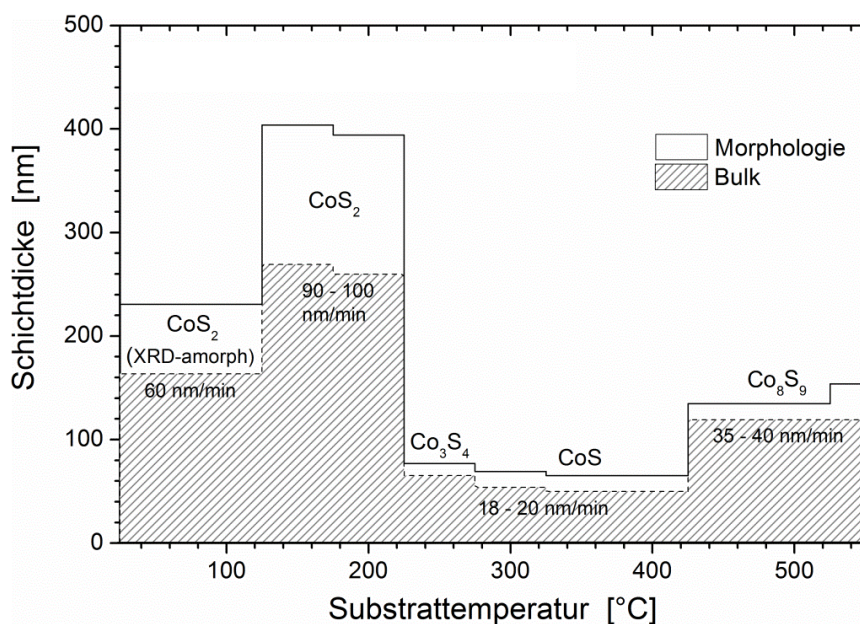


Abb. 4.2.6: Schichtdicke (durchgezogene Linie) und Oberflächenrauhigkeit (weißer Säulenanteil) der unter $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ gesputterten Co_xS_y -Phasen bei gleicher Sputterdauer (4 min), dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. In Abhängigkeit der sich bildenden Co_xS_y -Phase ist ein deutlicher Unterschied in den Abscheidungs-raten sowie der Morphologie der Schichtoberfläche zu beobachten, wobei sich die CoS_2 -Phasen diesbezüglich deutlich von den anderen Co_xS_y -Phasen unterscheiden.

Eine ähnliche Variabilität bezüglich der strukturell-texturellen Ausbildung der Schichten ist ebenfalls mittels REM feststellbar. Abbildung 4.2.7 zeigt Aufnahmen in 100.000-facher Vergrößerung von Co_xS_y -Schichten, die auf Grundlage gemeinsamer thermischer Stabilitäts-grenzen (25°C bzw. 175°C) ausgewählt wurden. Basierend auf unterschiedlichen Gasatmos-phären in der Sputterkammer sind die Phasen CoS_2 ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$), CoS ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$), sowie Co_9S_8 ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:3$) dargestellt. Als Referenz ist ebenfalls ein unbeschichtetes FTO-Substrat abgebildet, da es die Grundstruktur mit $\text{F}:\text{SnO}_2$ -Kristalliten im μm -Bereich darstellt, auf der die Co_xS_y -Phasen aufgewachsen sind.

Die Dünnschichten zeigen einen deutlichen Trend bezüglich der Kristallinität, mit sinkendem H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre ist ein Ansteigen der Kristallitgröße zu beobachten (Abb. 4.2.7). Dieser Effekt beruht auf dem steigenden Anteil an Ar^+ -Ionen in der Gas-atmosphäre, wodurch die Ionisierungsrate des Plasmas und somit die kinetische Energie der Teilchen zunimmt (s. Kap. 3.1.1.1). Hieraus resultiert infolgedessen ein kompakteres Schicht-wachstum mit höherem Kristallinitätsgrad. Ein ähnliches Resultat ist bei Erhöhung der Substrattemperatur zu beobachten (Abb.4.2.7).

Betrachtet man CoS_2 bei 25° , so sind Strukturen im nm-Bereich auf dem FTO erkennbar, der überwiegende Anteil der Phase liegt jedoch als amorphe „Zwickelfüllung“ zwischen den einzelnen FTO-Kristallen vor. CoS_2 -Schichten, abgeschieden bei 175°C , zeigen hingegen eine deutlich höhere Kristallinität. Es sind einzelne, im 10 nm-Bereich große Kristallit-Cluster auf dem FTO erkennbar, der amorphe Phasenanteil ist verschwunden. CoS_2 bedeckt hierbei die FTO-Kristalle in Form plattenförmig ausgebildeter Kristallit-Cluster, deren Kristallflächen kubische Strukturen mit 90° bzw. 120° zueinander verlaufenden Kanten erkennen lassen (Abb. 4.2.7).

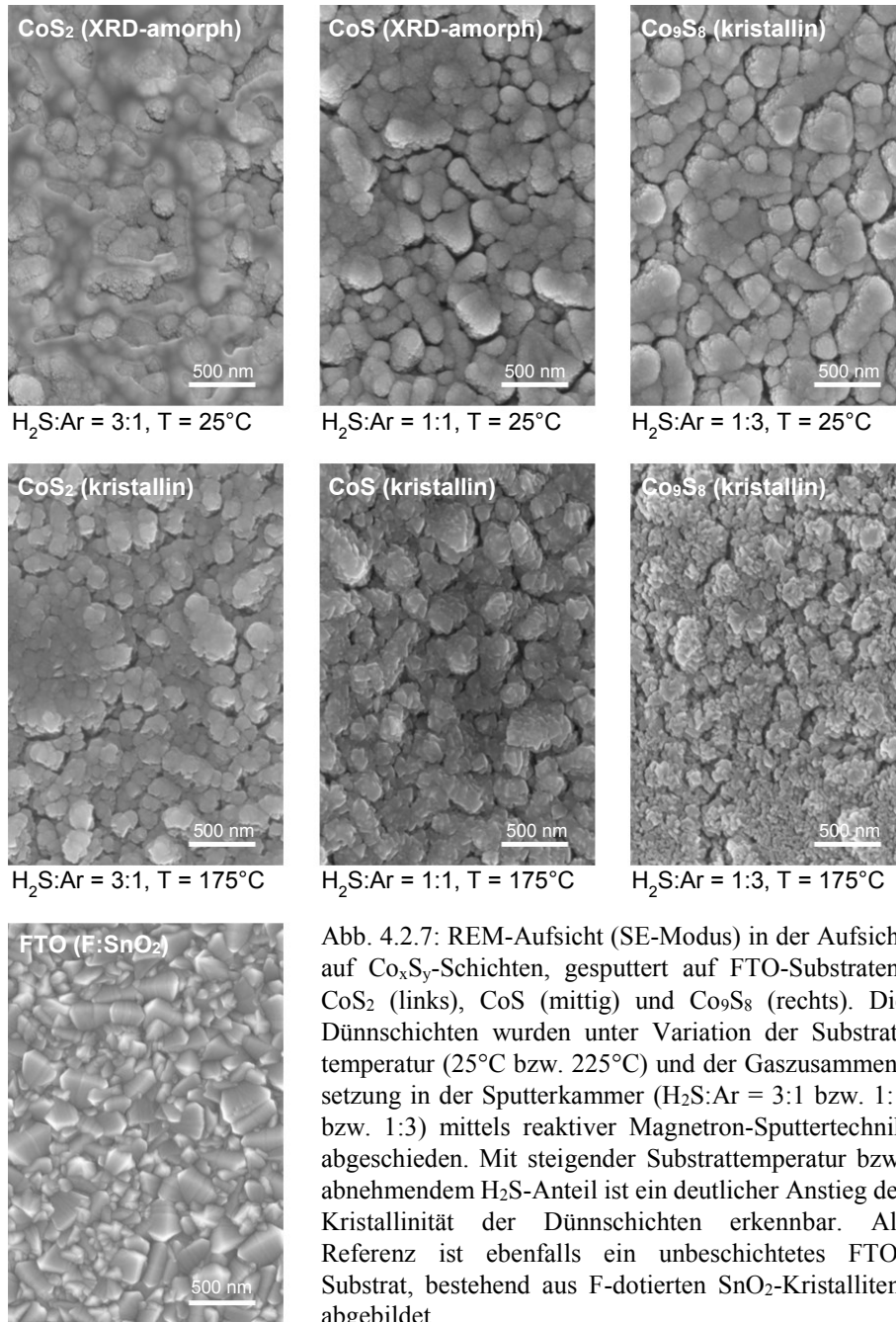


Abb. 4.2.7: REM-Aufsicht (SE-Modus) in der Aufsicht auf Co_xS_y -Schichten, gesputtert auf FTO-Substraten: CoS_2 (links), CoS (mittig) und Co_9S_8 (rechts). Die Dünnschichten wurden unter Variation der Substrattemperatur (25°C bzw. 225°C) und der Gaszusammensetzung in der Sputterkammer ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ bzw. $1:1$ bzw. $1:3$) mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik abgeschieden. Mit steigender Substrattemperatur bzw. abnehmendem H_2S -Anteil ist ein deutlicher Anstieg der Kristallinität der Dünnschichten erkennbar. Als Referenz ist ebenfalls ein unbeschichtetes FTO-Substrat, bestehend aus F-dotierten SnO_2 -Kristalliten, abgebildet.

Die bei 25°C abgeschiedenen CoS -Schichten zeigen ebenso wie CoS_2 (25°C) mikroskopisch kleine Strukturen auf den FTO-Kristalliten, jedoch ohne Zwickelfüllung. CoS -Abscheidungen bei 175°C lassen plattige Kristallit-Cluster mit lateralen Ausdehnungen im 10 - 100 nm-Bereich erkennen, die die FTO-Kristalle vollständig bedecken (Abb. 4.2.7).

Co_9S_8 -Schichten besitzen hingegen schon bei 25°C eine ausgeprägte Kristallinität, was mit den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 4.2.5) korreliert. Beträgt die Substrattemperatur 175°C , so sind auf dem FTO einzelne Co_9S_8 -Kristalle deutlich zu unterscheiden. Diese sind ebenfalls plattig ausgebildet und senkrecht zur FTO-Oberfläche in rosettenartiger Anordnung als Cluster aufgewachsen (Abb. 4.2.7).

Hinsichtlich der Oberflächenmorphologie und der Abscheidungsrate zeigen die Co_xS_y -Schichten deutliche Unterschiede, die auf unterschiedliche Mechanismen und Reaktionsorte der Phasenbildung während des Sputterprozesses zurückgeführt werden können. Eine entscheidende Rolle spielen hierbei die Gitterstruktur und der Charakter der interatomaren bzw. -molekularen Bindungen, für die phasenabhängig unterschiedliche Bildungsenergien bzw. -enthalpien aufzubringen sind. Die stärkste Morphologie weisen die kristallinen CoS_2 -Schichten auf, während die Deckschicht bei Co_3S_4 , CoS sowie Co_9S_8 kompakt und strukturarm aufgebaut ist. Dies deutet auf ein stärkeres thermodynamisches Ungleichgewicht bei CoS_2 während der Phasenbildung gegenüber den anderen Co_xS_y -Phasen hin. Die Abscheidungsraten variieren von ~ 20 nm/min für CoS bzw. Co_3S_4 bis ~ 100 nm/min für kristallines CoS_2 , was auf eine unkompliziertere Phasenbildung, auf Grund der einfacheren kristallographischen Struktur, unter diesen Sputterbedingungen hinweist.

4.2.2 Opto-elektrische Charakterisierung

Energie der direkten Bandlücke und Absorptionsvermögen

Um die Energie der direkten Bandlücke zu bestimmen, wurden die gesputterten Dünnschichten auf Quarzglas abgeschieden und mittels UV/Vis-Spektroskopie (Kap. 3.2.1) im Wellenlängenbereich von 1200 - 300 nm (1,05 – 4,1 eV) untersucht. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgte in sogenannten Tauc-Plots, da in diesen der optische Bandübergang bei einer Auftragung von E_{Ph} gegen $(\alpha \cdot E_{\text{Ph}})^2$ als linearer Bereich erscheint [148] (s. Kap. 4.1.2).

Abbildung 4.2.8 zeigt optische Spektren von Co_xS_y -Schichten, die auf Grund gemeinsamer thermischer Stabilitätsgrenzen für CoS_2 , CoS sowie Co_9S_8 als Kriterium (s. Kap. 4.2.1) ausgewählt wurden. Unabhängig von der Temperatur zeigen sowohl CoS als auch Co_9S_8 ähnliche Absorptionsspektren innerhalb ihres Existenzbereiches. Es sind bei beiden Phasen paarweise auftretende optische Bandübergänge (lineare Bereiche) erkennbar, die für CoS bei ca. 1,8 eV bzw. 2,5 eV und für Co_9S_8 bei ca. 1,65 eV bzw. 2,95 eV liegen (Abb. 4.2.8) liegen. Die Übergänge sind schwach ausgeprägt und beide Phasen besitzen darüber hinaus im gesamten Spektralbereich ein relativ hohes Absorptionsvermögen, das mit sinkender Energie kontinuierlich abnimmt. Ein solches Absorptionsverhalten ist typisch für metallische Materialien, die auf Grund der Absorption durch das Elektronengas (quasifreie Ladungsträger) einen hohen Absorptionskoeffizienten für elektromagnetische Strahlung im IR-Bereich besitzen.

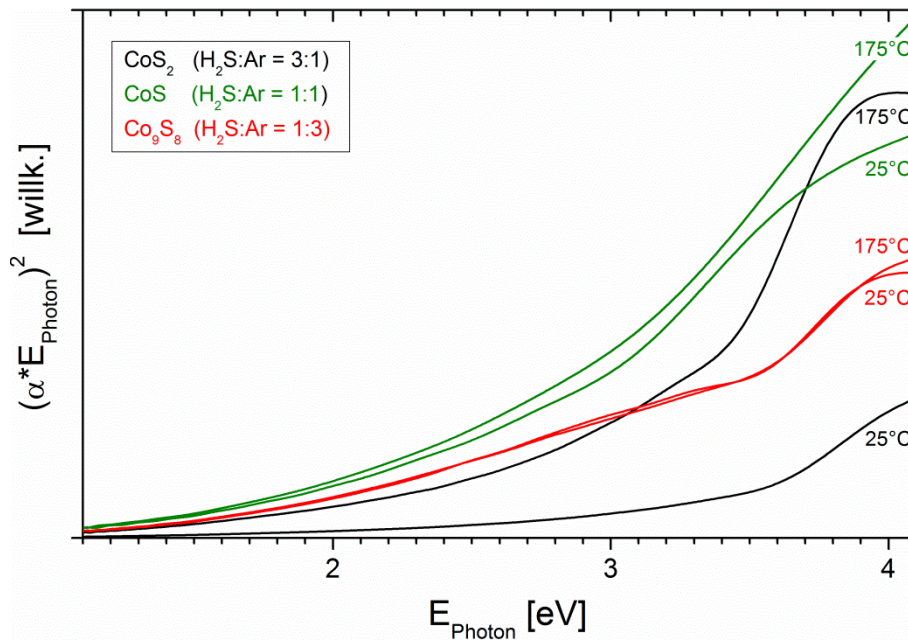


Abb. 4.2.8: Tauc-Plot optischer Spektren von gesputterten ($P = 100$ W(DC), $p = 1,25$ Pa) Co_xS_y -Schichten auf Quarzglas, abgeschieden bei 25°C bzw. 175°C sowie unter Variation der Gaszusammensetzung. Innerhalb ihres Existenzbereiches zeigen sowohl CoS (grün) als auch Co_9S_8 (rot) ein ähnliches Absorptionsverhalten und schwach ausgebildete optische Bandübergänge. Diese befinden sich für CoS bei ca. 2,5 eV bzw. 1,8 eV und für Co_9S_8 bei ca. 2,95 eV bzw. 1,65 eV. Die Spektren von CoS_2 zeigen differenziertere optische Bandübergänge, die temperaturabhängig um 3,3 eV und 2,4 eV bei 25°C bzw. um 3,15 eV und 2,3 eV bei 175°C liegen.

Im Bereich des sichtbaren und nahen ultravioletten Lichtspektrums sinkt der Reflexionsgrad bei Metallen kontinuierlich, auf Grund energieabhängiger Zustandsdichten in der Bandstruktur [37]. CoS absorbiert im gesamten untersuchten Spektralbereich stärker als Co_9S_8 , was auf einen höheren metallischen Charakter dieser Schichten hindeutet. Die Absorptionsspektren von CoS_2 zeigen ebenfalls paarweise auftretende optische Bandübergänge, die temperaturabhängig um 2,4 eV bzw. 3,3 eV bei 25°C und um 2,3 eV bzw. 3,15 eV bei 175°C liegen (Abb. 4.2.8). Im Vergleich mit CoS und Co_9S_8 sind die Übergänge differenzierter ausgebildet und das Absorptionsvermögen nimmt mit sinkender Energie deutlicher ab, was auf einen eher halbleitenden Charakter der Dünnschichten hindeutet. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die Absorption bei CoS_2 zu, was mit dem deutlich zunehmenden Kristallinitätsgrad der Dünnschichten korreliert.

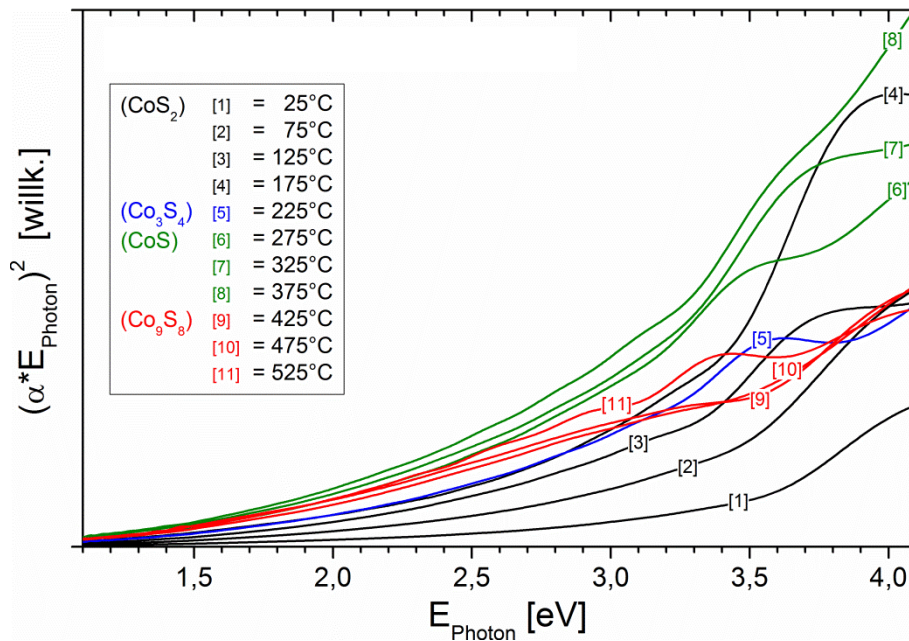


Abb. 4.2.9: Tauc-Plot der optischen Spektren der gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$, $p = 1,25 \text{ Pa}$) Co_xS_y -Schichten, abgeschieden auf Quarzglas unter Variation der Substrattemperatur. Der energieabhängige Verlauf des Absorptionsvermögens ist für die unterschiedlichen Co_xS_y -Phasen farbkodiert dargestellt (schwarz $\hat{=}$ CoS_2 ; blau $\hat{=}$ Co_3S_4 ; grün $\hat{=}$ CoS; rot $\hat{=}$ Co_9S_8). Innerhalb des Existenzbereichs einer Phase treten nur geringfügige Unterschiede auf, mit Ausnahme von CoS_2 , das mit steigender Temperatur eine höhere Absorption zeigt. Die optischen Übergänge sind nur schwach ausgeprägt und treten paarweise auf, was an Hand der unterschiedlichen Anstiege innerhalb der Absorptionskurve erkennbar ist.

Da sich ausschließlich unter $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$ die angestrebte CoS_2 -Phase bildet und darüber hinaus eine temperaturabhängige Variation der thermodynamisch möglichen Co_xS_y -Phasen auftritt, wird diese Abscheidungsreihe im Folgenden detaillierter betrachtet (Abb. 4.2.9). Wie schon in Abbildung 4.2.8 erkennbar ist, zeigen die optischen Spektren von CoS und Co_9S_8 innerhalb ihres jeweiligen Existenzbereiches sehr ähnliche Verläufe, unabhängig von der Substrattemperatur. Die optischen Bandübergänge bei CoS bzw. Co_9S_8 unterscheiden sich nur minimal von denen in Abbildung 4.2.8, was vermutlich auf geringe stöchiometrische Abweichungen auf Grund unterschiedlicher H_2S -Partialdrücke in der Gasatmosphäre während des Sputterprozesses zurückgeführt werden kann. Die Bandübergänge beider Phasen scheinen sich

hierbei mit steigendem H_2S -Anteil in der Gaszusammensetzung geringfügig zu größeren Energien zu verschieben. Das bei 225°C gebildete Co_3S_4 besitzt Bandübergänge bei ca. 1,9 eV und 2,65 eV und zeigt damit ähnliche Werte wie CoS . Da sich Stöchiometrie und Kristallstruktur bei beiden Phasen deutlich unterscheiden, können ähnliche Intrabandzustände in den Bandstrukturen als Ursache hierfür angenommen werden. CoS_2 zeigt im Gegensatz zu den anderen Co_xS_y -Phasen eine größere temperaturabhängige Variabilität in den optischen Spektren (Abb. 4.2.9). Die Bandübergänge nehmen hierbei mit steigender Substrattemperatur kontinuierlich ab, was mit einer temperaturabhängigen Expansion des Kristallgitters und Elektron-Phonon-Wechselwirkung erklärt werden kann [37, 149]. Die paarweise auftretenden Bandübergänge variieren hierbei zwischen ca. 2,4 eV bzw. 3,3 eV bei 25°C und ca. 2,1 eV bzw. 3,1 eV bei 175°C . Die mit steigender Substrattemperatur zunehmende Absorption bei CoS_2 korreliert hierbei mit dem zunehmenden Kristallinitätsgrad in diesen Schichten.

Die optischen Bandübergänge bei Co_3S_4 , CoS und Co_9S_8 sind schwach ausgebildet und das Absorptionsvermögen steigt mit zunehmender Energie kontinuierlich an. Dies lässt auf einen eher metallischen Charakter schließen [37], der optisch durch den metallischen Glanz der Dünnschichten bestätigt wird (Abb. 4.2.10). Die CoS_2 -Schichten besitzen dagegen differenziertere Bandübergänge und das Absorptionsvermögen nimmt mit sinkender Energie deutlicher ab. Dies deutet auf einen eher halbleitenden Charakter hin [37], was durch den matten Glanz der Dünnschichten unterstützt wird (Abb. 4.2.10).

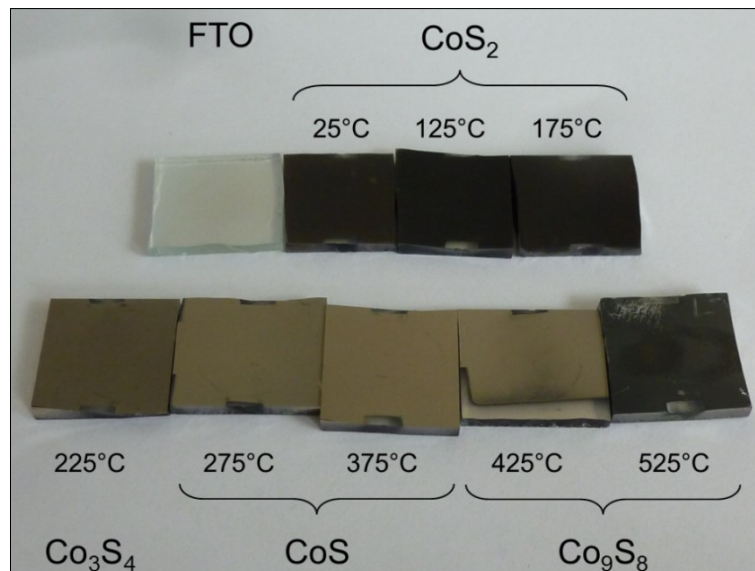


Abb. 4.2.10: Co_xS_y -Schichten auf FTO, abgeschieden ($P = 100\text{W(DC)}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$, $p = 1.25\text{ Pa}$) unter Variation der Substrattemperatur. Mit steigender Temperatur ist eine Veränderung der Dünnschichtfärbung zu beobachten, die mit der Bildung der unterschiedlichen Co_xS_y -Phasen korreliert. Bei tiefen Temperaturen ist zunächst ein schwarzer Farbton (CoS_2) erkennbar, der sich zu höheren Temperaturen hin zu einer stahlgrau- (Co_3S_4 , CoS) und anschließend einer silbergrau-metallischen Färbung (Co_9S_8) verändert. Trotz gleichbleibender Phase (Co_9S_8) ist bei 525°C ein Farbumschlag zu dunkelgrau erkennbar, der vermutlich auf Zersetzungserscheinung und eine veränderte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen ist (s. Kap. 4.2.1).

Die CoS_2 -Schichten zeigen unabhängig von der Abscheidungstemperatur einen schwarzen Farbton, was im Einklang mit den dazugehörigen optischen Spektren (Abb. 4.2.9), in denen CoS_2 im gesamten Energiebereich des sichtbaren Lichtspektrums stark absorbiert, steht. Die schwarze Farbe des halbleitenden CoS_2 wird vermutlich durch angeregte Intrabandzustände und die hohe Oberflächenmorphologie (s. Kap. 4.2.1), bei der durch Streuprozesse und Mehrfachreflexion ein Remissionsgrad nahe Null entsteht, hervorgerufen. Die bei höheren Temperaturen ($T \geq 225^\circ\text{C}$) abgeschiedenen Schichten zeigen stahlgrau- (Co_3S_4) bis silbergrau-metallische (CoS , Co_9S_8) Farbtöne, die höchstwahrscheinlich von den (metallischen) Phasen selbst stammen. Sie entstehen nicht durch angeregte Bandübergänge, sondern repräsentieren den Anteil des reflektierten Lichtspektrums. Die bei 525°C gebildete Co_9S_8 -Schicht zeigt eine Änderung des Farbtons zu dunkelgrau-metallisch, was vermutlich durch die schlechtere elektrische Leitfähigkeit verursacht wird. Eine weitere Möglichkeit könnte die einsetzende Zersetzung der Schicht (s. Kap. 4.2.1), verbunden mit einer Änderung der Oberflächenrauigkeit, sein.

Bei den für die Elektrochemie interessanten CoS_2 -Schichten wurde darüber hinaus der Absorptionskoeffizient bestimmt. Für amorphes CoS_2 ($25 - 75^\circ\text{C}$) beträgt dieser ca. $2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, während er für die kristallinen Phasen ($125 - 175^\circ\text{C}$) bei ca. $4 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ liegt, was mit der erhöhten Kristallinität dieser Schichten bei höheren Temperaturen korreliert. Die Messwerte stehen im Widerspruch zu Untersuchungen von Pratt et al. [65], der an Hand von CoS_2 -Einkristallen einen deutlich geringeren Absorptionskoeffizient von $120,8 \text{ cm}^{-1}$ bestimmte. Die CoS_2 -Schichten besitzen damit ein ähnlich hohes Absorptionsvermögen wie RuS_2 ($\sim 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), einem vielversprechenden halbleitenden Material für die Wasseroxidation.

Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient

Zur Charakterisierung grundlegender elektrischer Eigenschaften der abgeschiedenen Co_xS_y -Schichten wurden deren elektrische Leitfähigkeit und deren Seebeck-Koeffizient untersucht.

Alle Co_xS_y -Schichten zeigen ausnahmslos spezifische Widerstände im niedrigen $\text{m}\Omega\text{cm}$ -Bereich, was einer hohen elektrischen Leitfähigkeit gleichzusetzen ist. Sie gehören damit zu den metallischen ($\rho \leq 10^{-3} \Omega\text{cm}$) bis halbleitenden ($10^{-3} - 10^4 \Omega\text{cm}$) Materialien [37]. Der spezifische Widerstand korreliert hierbei mit der Zusammensetzung der gebildeten Co_xS_y -Phase in den Schichten (Abb. 4.2.11).

CoS_2 , das bei tiefen Substrattemperaturen abgeschieden wurde, zeigt ein stark temperaturabhängiges Verhalten des spezifischen Widerstands. Dieser beträgt bei amorphem CoS_2 ca. $6 \text{ m}\Omega\text{cm}$ und nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich auf ca. $1,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bei kristallinem CoS_2 ab. Die CoS_2 -Schichten besitzen damit einen halbleitenden Charakter, wobei sich die Messwerte im Übergangsbereich zur elektrischen Leitfähigkeit eines Metalls befinden. Die spezifischen Widerstände für CoS_2 liegen damit eine Größenordnung über den von Hulliger et al. [69] und Sato [11] berichteten Werten von $0,1 - 0,2 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Die bei höheren Temperaturen ($T \geq 225^\circ\text{C}$) gebildeten Co_3S_4 und CoS besitzen spezifische Widerstände um $0,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$. Co_9S_8 , das ab $T \geq 425^\circ\text{C}$ entsteht, zeigt ebenfalls hohe Leitfähigkeiten, gekennzeichnet durch spezifische Widerstände um $0,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$.

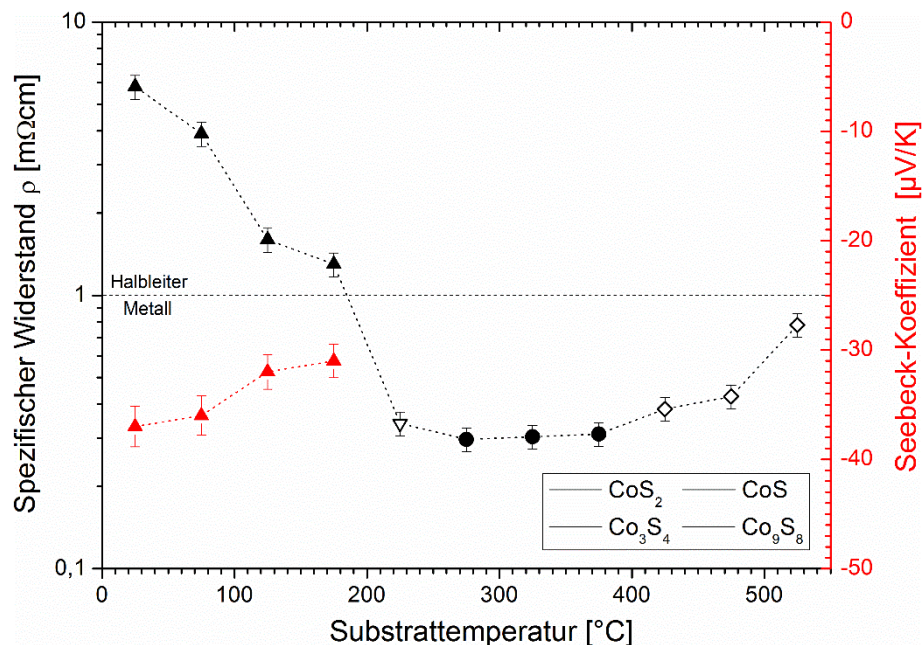


Abb. 4.2.11: Graphische Darstellung des spezifischen Widerstands (schwarz) und des Seebeck-Koeffizienten (rot) der gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 3:1$, $p = 1,25 \text{ Pa}$) Co_xS_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Die CoS_2 -Schichten zeigen mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmende Widerstände im Bereich von $6 - 1,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$, was einem halbleitenden-metallischen Material entspricht. Die bei höheren Temperaturen abgeschiedenen Co_xS_y -Phasen besitzen hingegen geringere Widerstände um $0,3 - 0,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$, die mit steigender Temperatur leicht zunehmen, was einem metallischen Charakter entspricht. Das negative Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten der CoS_2 -Schichten korreliert hierbei mit einem n-leitenden Verhalten. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Eine Abweichung stellt die bei 525°C abgeschiedene Co_9S_8 -Schicht mit einem Widerstand von ca. $0,8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ dar, was mit der einsetzenden Zersetzung der Schicht (s. Kap. 4.2.1) korreliert. Co_3S_4 , CoS sowie Co_9S_8 besitzen somit einen metallischen Charakter, was in guter Übereinstimmung mit den zunehmenden Widerständen bei steigender Temperatur ist [37, 150]. Die elektrische Leitfähigkeit der Co_xS_y -Schichten korreliert ebenfalls mit dem energieabhängigen Verlauf der Absorptionsspektren (Abb. 4.2.9) sowie deren Metallglanz (Abb. 4.2.10).

Die CoS_2 -Schichten besitzen Seebeck-Koeffizienten, die bei etwa $-37 \text{ }\mu\text{V/K}$ für amorphes und bei etwa $-31 \text{ }\mu\text{V/K}$ für kristallinem CoS_2 liegen. Diese Variation resultiert höchstwahrscheinlich aus einer geringeren Dichte an S-Fehlstellen bei höheren Temperaturen auf Grund der höheren Kristallinität der Schichten. Die damit verbundene n-Leitung der CoS_2 -Schichten wäre somit aussichtsreich für die Anwendung des Materials für die Sauerstoffentwicklung.

Die gemessenen Koeffizienten stimmen damit gut mit dem von Bither et al. [70] bestimmten Wert um $-28 \text{ }\mu\text{V/K}$ überein. Die Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten der anderen Co_xS_y -Phasen sollte zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen, konnte jedoch auf Grund von fundamentalen Schäden an der Messapparatur nicht mehr durchgeführt werden.

4.2.3 Elektrochemische Charakterisierung

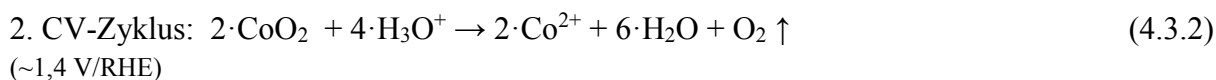
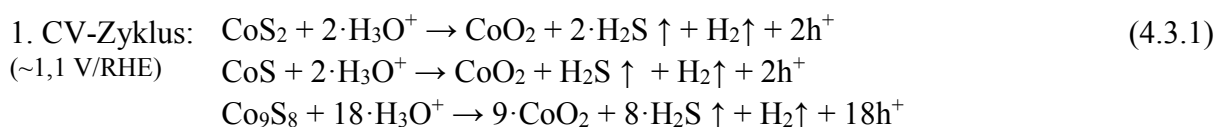
Für die elektrochemische Untersuchung wurden die Co_xS_y-Schichten mittels Zyklovoltammetrie (s. Kap. 3.4.1) bei unterschiedlichen pH-Werten in N₂-gespülter 0,5 M H₂SO₄ (pH 0) bzw. 0,1 M K₂HPO₄/KH₂PO₄ (pH 7) bzw. 1 M KOH (pH 14). Die Dünnschichten wurden im Potentialbereich 0,8 - 1,4 V/RHE vermessen.

Unter gleichen Messbedingungen zeigen alle Co_xS_y-Phasen ein nahezu uniformes elektrochemisches Verhalten, unabhängig von der Substrattemperatur. Lediglich in Abhängigkeit des pH-Werts sind Unterschiede in den elektrochemischen Messungen feststellbar. Die Abbildungen 4.2.12 - 4.2.14 zeigen die I-U-Kennlinien einer repräsentativen Auswahl der gesputterten Co_xS_y-Schichten, dargestellt in Abhängigkeit des pH-Werts des Elektrolyten. Die Probenauswahl erfolgte an Hand der in Kap. 4.2.1 getroffenen thermischen Stabilitätskriterien für CoS₂, CoS und Co₉S₈. Neben den Zyklovoltammogrammen der Co_xS_y-Phasen sind als Referenzen die des FTO-Substrats sowie von RuO₂, eines der effektivsten Materialien für die Wasseroxidation [151, 152], dargestellt.

Bei Verwendung von 0,5 M H₂SO₄ (pH 0) als Elektrolyt, zeigen die Schichten im ersten CV-Zyklus einen schwach ausgeprägten Oxidationspeak bei ca. 1,1 V/RHE (Abb. 4.1.12). Die hierfür verantwortliche Redoxreaktion ist vermutlich die Umwandlung der Co_xS_y-Phasen zu CoO und wurde an Hand des Redoxpotential ermittelt [153]. Mit wachsendem anodischen Potential steigen die Stromdichten bis auf Werte von 1,85 - 2,25 mA/cm² (U = 1,4 V/RHE), wobei das gebildete CoO sehr wahrscheinlich zu einem CoO₂ weiter aufoxidiert wird [153] (Gl. 4.3.1). Die Ströme der unter 175°C gesputterten Co_xS_y-Phasen liegen hierbei etwas höher als die der unter 25°C abgeschiedenen. Der zur Redoxreaktion dazugehörige Reduktionspeak tritt bei abnehmendem Potential nicht auf, was darauf schließen lässt, dass die Redoxreaktion irreversibel abläuft.

Im zweiten CV-Zyklus tritt unabhängig von der Co_xS_y-Phase der Oxidationspeak um 1,1 V/RHE nicht mehr in Erscheinung. Es bildet sich indes ein neuer Peak um 1,4 V/RHE, der jedoch ab dem dritten CV-Zyklus ebenfalls nicht mehr vorhanden ist. Die potentialabhängig ablaufenden Redoxreaktion deutet hierbei auf eine Zersetzung von CoO₂ zu metallischem Co²⁺ hin [153, 154] (Gl. 4.3.2). Die Stromdichten verringerten sich zudem um mehrere Größenordnungen von mA/cm² auf Werte im µA/cm²-Bereich und sinken mit jedem weiteren CV-Zyklus kontinuierlich ab. Für die Co₉S₈-Schichten (Abb. 4.2.12, unten) sinken die Stromdichten im sauren Milieu hierbei am langsamsten ab, was auf eine etwas höhere elektrochemische Stabilität dieser Phase gegenüber CoS₂ und CoS unter diesen Bedingungen hinweist.

Elektrochemische Reaktionen von Co_xS_y in 0,5 M H₂SO₄ (pH 0)



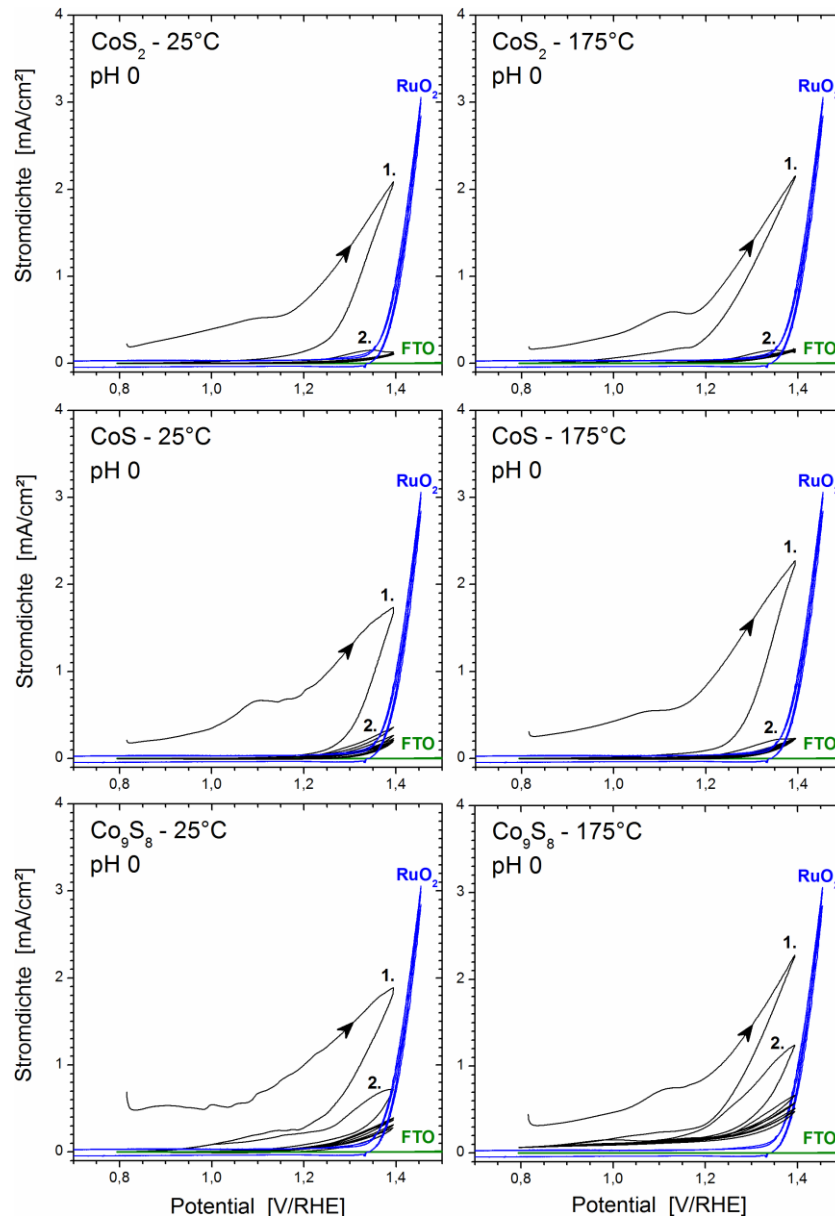


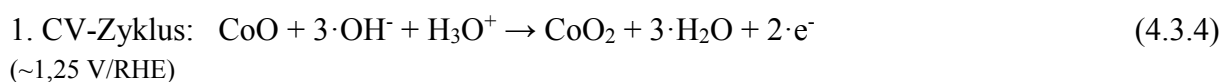
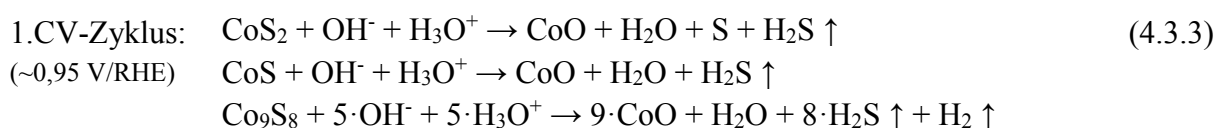
Abb. 4.2.12: I-U-Kennlinien der Co_xS_y -Phasen: CoS_2 (oben), CoS (mittig), Co_9S_8 (unten). Die Dünnschichten wurden mittels reaktivem Magnetron-Sputtern ($P = 100 \text{ W (DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$) auf FTO-Substraten bei 25°C (linke Spalte) bzw. 175°C (rechte Spalte) abgeschieden. Die elektrochemischen Messungen wurden in N_2 -gespülter $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH } 0$) durchgeführt. Die Zyklovoltammogramme zeigen die I-U-Kennlinien der ersten fünf potentiostatischen Scans im Dunkeln. Um die elektrochemischen Merkmale des Substrats zu erfassen, wurde unbeschichtetes FTO (grün) ebenfalls charakterisiert. Als Referenzmaterial ist auch RuO_2 (blau), eines der besten Materialien für die Wasseroxidation, in der Abbildung dargestellt.

Bei der elektrochemischen Charakterisierung der Co_xS_y -Schichten im pH-neutralen Milieu mittels $0,1 \text{ M K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, zeigen alle Co_xS_y -Phasen im ersten CV-Zyklus einen stark ausgeprägten Oxidationspeak um $1,3 \text{ V/RHE}$ (Abb. 4.1.13). Für Co_9S_8 ist zudem ein schwächer ausgebildeter Peak um $0,95 \text{ V/RHE}$ erkennbar, was auf eine stufenweise Oxidation hindeutet. Die Co-Sulfide werden vermutlich in einem ersten Schritt zu CoO umgewandelt (Gl. 4.3.3) und reagierten anschließend bei höheren Potentialen zu CoO_2 [153, 154] (Gl. 4.3.4). Die Stromdichten aller Co_xS_y -Schichten nehmen mit steigendem anodischen Potential zu,

wobei die Maxima im Bereich des Oxidationspeaks bei 3,0 - 3,5 mA/cm² liegen. Schichten, die bei 175°C abgeschieden wurden, zeigen hierbei leicht höhere Ströme als die bei 25°C hergestellten. Reduktionspeaks sind mit abnehmendem Potential nicht zu beobachten, sodass wie bei pH 0 von irreversiblen Redoxreaktionen ausgegangen werden kann.

In den nachfolgenden CV-Zyklen treten keine weiteren Redoxreaktionen auf, lediglich die Hochtemperaturphase von Co₉S₈ zeigt im zweiten CV-Zyklus einen schwach ausgebildeten Oxidationspeak um 1,2 V/RHE, wobei vermutlich residuales CoO noch zu CoO₂ umgewandelt wird. Die Stromdichten aller Co_xS_y-Schichten sinken deutlich von mA/cm² auf Werte im µA/cm²-Bereich ab und verringern sich mit jedem weiteren CV-Durchlauf.

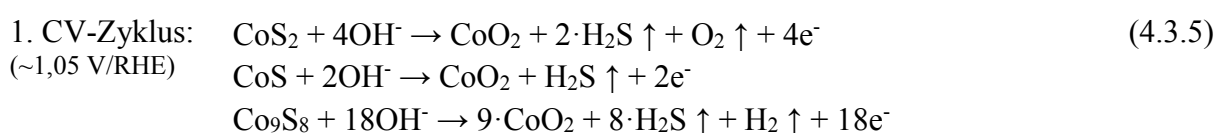
Elektrochemische Reaktionen von Co_xS_y in 0,1 M KH₂PO₄/K₂HPO₄ (pH 7)



Abschließend wurden die Dünnschichten im Basischen mittels 1 M KOH (pH 14) elektrochemisch untersucht. Es ist wiederum ein uniformes elektrochemisches Verhalten für alle Co_xS_y-Phasen zu beobachten. Im ersten CV-Zyklus ist bei ca. 1,05 V/RHE ein Oxidationspeak (Abb. 4.2.14) deutlich ausgebildet, bei dem die Co-Sulfide höchstwahrscheinlich zu CoO₂ oxidiert werden [153] (Gl. 4.3.5). Zu höheren anodischen Potentialen steigen die Stromdichten kontinuierlich an, wobei das gebildete CoO₂ vermutlich zu CoOOH umgewandelt wird [153] (Gl. 4.3.6). Die bei 25°C gesputterten Schichten zeigen hierbei Stromdichten um 0,7 mA/cm² (U = 1,4 V/RHE), während sie bei 175°C um 1,1 mA/cm² liegen. Dieser Unterschied korreliert mit der höheren Kristallinität und besseren Leitfähigkeit der Dünnschichten bei höheren Substrattemperaturen. Der zur Redoxreaktion dazugehörige Reduktionspeak ist bei abnehmendem Potential nicht ausgebildet, sodass es sich wie bei pH 0 bzw. pH 7 um eine irreversible Redoxreaktion handelt.

Im zweiten CV-Zyklus tritt der Oxidationspeak um 1,05 V/RHE nicht mehr auf, es bildet sich jedoch ein neuer Peak um 1,25 V/RHE. An Hand des Redoxpotentials kann hierbei die Umwandlung zu Co(OH)₂ angenommen werden [153, 154] (Gl. 4.3.7). Die Stromdichten aller Schichten sinken zudem um mehrere Größenordnungen von mA/cm² auf Werte im µA/cm²-Bereich und verringern sich mit jedem weiteren CV-Zyklus. Der um 1,25 V/RHE auftretende Oxidationspeak zeigt bei abnehmendem Potential einen entsprechenden Reduktionspeak um 1,2 V/RHE, der jedoch geringer ausgebildet ist. Vor allem bei den Hochtemperaturphasen der Co_xS_y-Schichten ist dieser erkennbar, was darauf schließen lässt, dass die elektrochemische Stabilität mit der Kristallinität der Schichten korreliert.

Elektrochemische Reaktionen von Co_xS_y in 1 M KOH (pH 14)



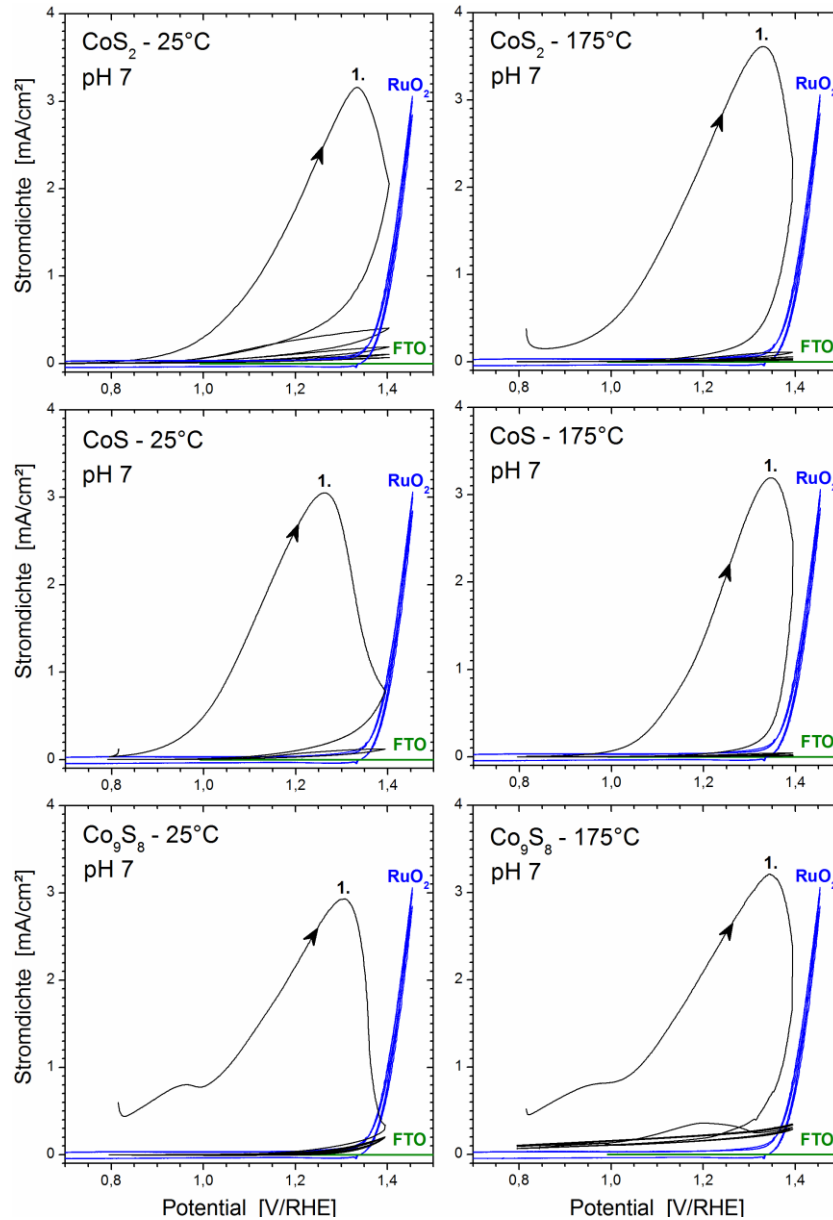
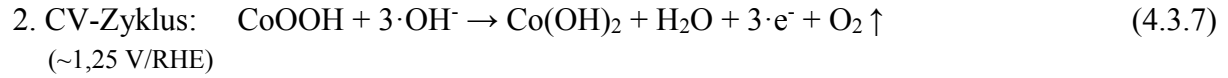
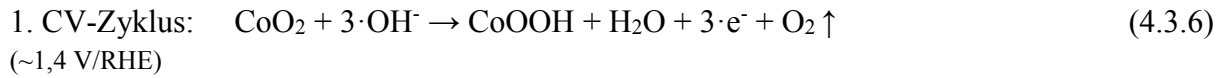


Abb. 4.2.13: I-U-Kennlinien der Co_xS_y -Phasen: CoS_2 (oben), CoS (mittig), Co_9S_8 (unten). Die Dünnschichten wurden mittels reaktivem Magnetron-Sputtern ($P = 100 \text{ W (DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$) auf FTO-Substraten bei 25°C (linke Spalte) bzw. 175°C (rechte Spalte) abgeschieden. Die elektrochemischen Messungen wurden in N_2 -gespülter $0,1 \text{ M K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ ($\text{pH } 7$) durchgeführt. Die Zyklovoltammogramme zeigen die I-U-Kennlinien der ersten fünf potentiostatischen Scans im Dunkeln. Um die elektrochemischen Merkmale des Substrats zu erfassen, wurde unbeschichtetes FTO (grün) ebenfalls charakterisiert. Als Referenzmaterial ist auch RuO_2 (blau), eines der besten Materialien für die Wasseroxidation, in der Abbildung dargestellt.

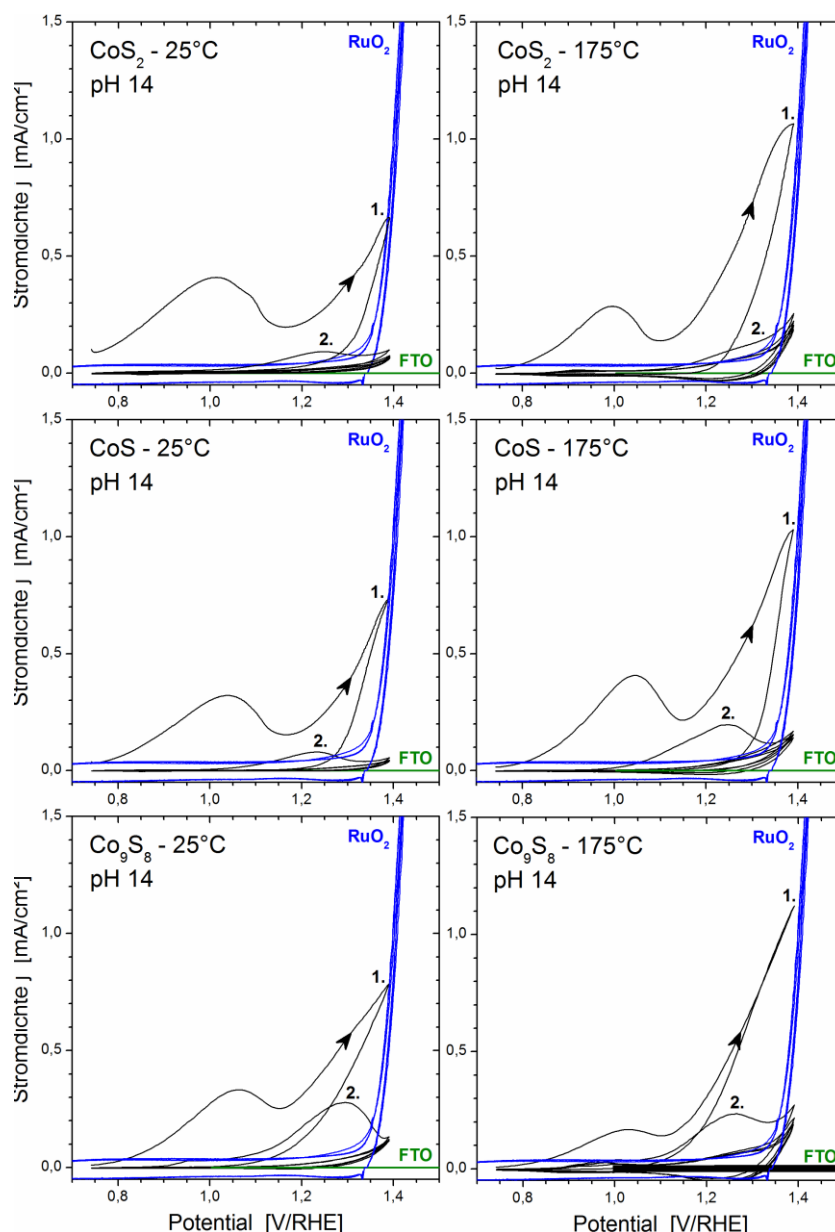


Abb. 4.2.14: I-U-Kennlinien der Co_xS_y -Phasen: CoS_2 (oben), CoS (mittig), Co_9S_8 (unten). Die Dünnschichten wurden mittels reaktivem Magnetron-Sputtern ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$) auf FTO-Substraten bei 25°C (linke Spalte) bzw. 175°C (rechte Spalte) abgeschieden. Die elektrochemischen Messungen wurden in N_2 -gespülter 1 M KOH ($\text{pH } 14$) durchgeführt. Die Zyklovoltammogramme zeigen die I-U-Kennlinien der ersten fünf potentiostatischen Scans im Dunkeln. Um die elektrochemischen Merkmale des Substrats zu erfassen, wurde unbeschichtetes FTO (grün) ebenfalls charakterisiert. Als Referenzmaterial ist auch RuO_2 (blau), eines der besten Materialien für die Wasseroxidation, in der Abbildung dargestellt.

Das Auftreten stark ausgeprägter Oxidationspeaks ohne dazugehörigen Reduktionspeak deutet auf irreversible Redoxreaktionen bei allen Co_xS_y -Schichten hin. Es handelte sich hierbei sehr wahrscheinlich um die potentialabhängige Umwandlung vom Co-Sulfid zum Co-Oxid bzw. Hydroxid [153], was durch einen schwachen, jedoch deutlich wahrnehmbaren H_2S -Geruch, der die elektrochemische Reaktion begleitet, bestätigt wird.

Gegenüber anderen Materialien für die Wasseroxidation, wie RuS_2 [59, 155] oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [156, 157], zeigen die Co_xS_y -Phasen im ersten CV-Zyklus vergleichbare Stromdichten, mit Werten

von 1 - 3 mA/cm^2 (1,4 V/RHE). Auf Grund elektrochemischer Degradation sinken die Stromdichten der Co_xS_y -Schichten in den nachfolgenden CV-Zyklen kontinuierlich ab, weshalb Co_xS_y unter den angewandten Messbedingungen als Material für die Wasseroxidation ungeeignet ist, solange kein Elektrolyt gefunden wird, der nicht korrosiv wirkt.

Unter Belichtung verlaufen bei allen Co_xS_y -Schichten die I-U-Kennlinien deckungsgleich mit denen der Dunkelstrommessungen, es ist kein Photoeffekt zu beobachten. Die Ursachen hierfür sind höchstwahrscheinlich das Fehlen einer diskreten Bandlückenenergie sowie das Auftreten von Intrabandzuständen (s. Kap. 4.2.2). Vermutlich sind Defektstrukturen auf der Oberfläche und im Volumen der Co_xS_y -Schichten dafür verantwortlich. An diesen können lichtinduzierte Ladungsträger rekombinieren und dadurch nicht mehr die Halbleiter/Elektrolyt-Grenzfläche erreichen. Die hohe Anzahl an Defekten dürfte ebenfalls der Grund für die elektrochemische Instabilität der Dünnschichten sein, da diese meist Ausgangspunkte erster Korrosionserscheinungen sind. Als Ursache für die Ausbildung der Defekte im Probenmaterial wird das Ionen-Bombardement während des Sputterprozesses vermutet. In den Zyklovoltammogrammen (Abb. 4.2.12 - 4.2.14) ist dies an Hand der Stromdichten, die mit jedem CV-Zyklus kontinuierlich abnehmen, und optisch durch die Veränderung der Farbe im Bereich des Messflecks (Abb. 4.2.15) erkennbar.

Die Farbintensität der elektrochemisch veränderten Schichten nimmt mit sinkendem S-Anteil in der Co_xS_y -Phase zu (Abb. 4.2.15), was auf höhere Schichtdicken, bedingt durch eine bessere Stabilität gegenüber Elektrokorrosion, hinweist. Eine entscheidende Rolle scheinen hierbei der Kristallinitätsgrad und die Morphologie der Schichten zu spielen. Verglichen mit CoS_2 zeigen die Co_9S_8 -Schichten eine deutlich höhere Kristallinität und geringe Oberflächenmorphologie bei gleicher Schichtdicke. Hierdurch haben die Schichten weniger Korngrenzen an denen Defekte ausbilden können, die wiederum als Ausgangspunkt für Korrosionsprozesse gelten.

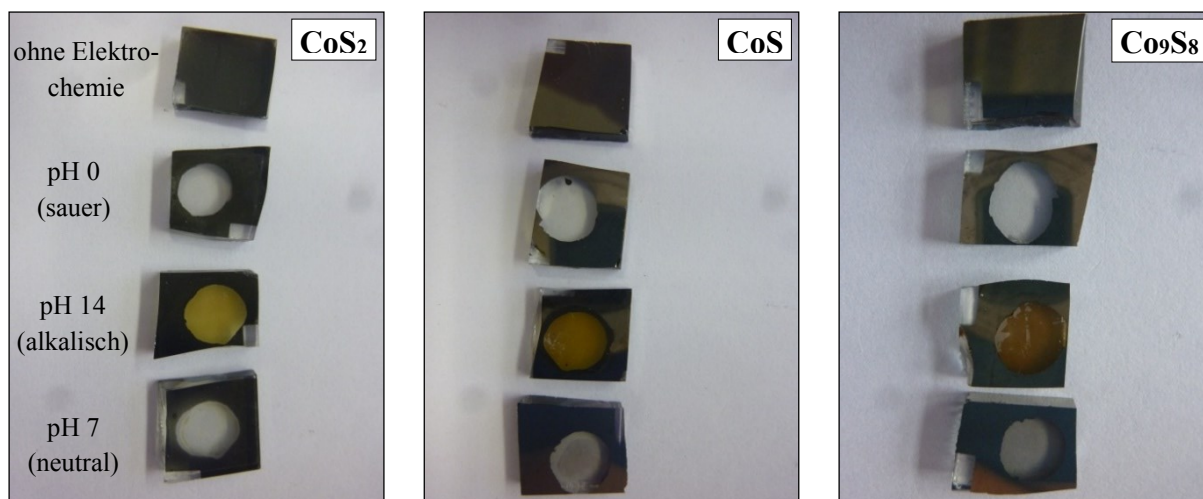


Abb. 4.2.15: Gesputterte ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$, $T = 175^\circ\text{C}$) Co_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Gaszusammensetzung: CoS_2 (links), CoS (mittig) und Co_9S_8 (rechts). Es sind jeweils eine unbehandelte (oben) sowie drei elektrochemisch behandelte Proben dargestellt. In Abhängigkeit des pH-Wertes verändert sich die Schicht im Bereich des Messflecks. Nach dem anodischen Zyklieren bei $\text{pH} = 0$ löst sich die Schicht hierbei komplett auf, bei $\text{pH} = 14$ ist die Umwandlung in eine ockerfarbene Schicht und bei $\text{pH} = 7$ in eine gräulich, transparente Schicht zu beobachten.

Abbildung 4.2.16 zeigt REM-Aufnahmen von Co_xS_y -Schichten, die in Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten elektrochemisch charakterisiert wurden

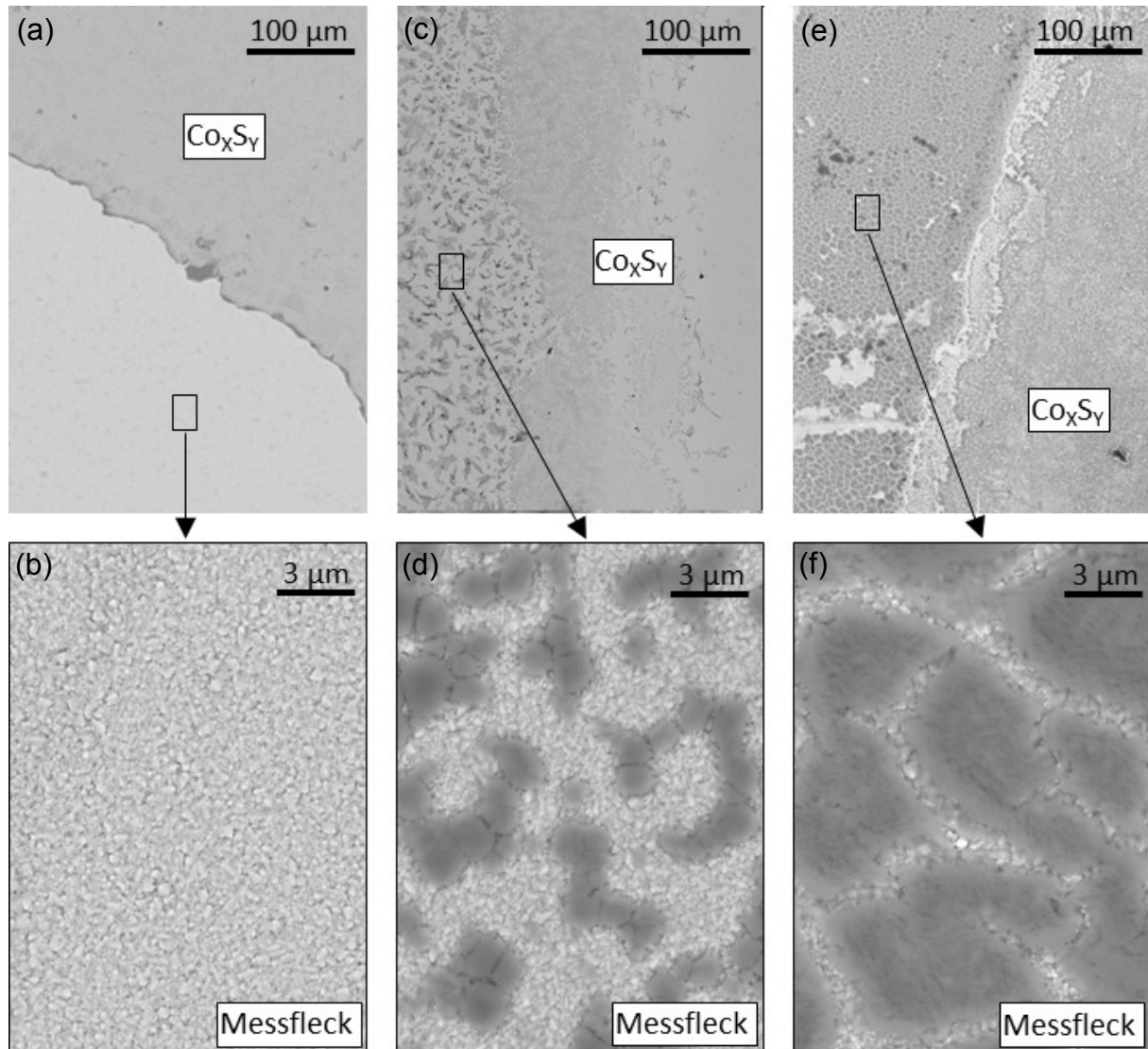


Abb. 4.2.16: Repräsentative REM-Aufnahmen (SE-Modus) in der Aufsicht von elektrochemisch behandelten Co_xS_y -Schichten. In der oberen Bilderreihe sind Co_xS_y -Schichten mit Messfleck und in der unteren Bilderreihe ein Teilausschnitt innerhalb dieses Messflecks vergrößert dargestellt.

(a & b) Bei Verwendung von 0,5 M H_2SO_4 (pH 0) ist die Schicht komplett aufgelöst und es sind ausschließlich die FTO-Kristallite sichtbar.

(c & d) Werden die Schichten in 0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7) elektrochemisch charakterisiert, so bilden sich inselartig verteilte Strukturen, die eine wahrscheinliche Zusammensetzung von CoO_2 haben.

(e & f) Bei Einsatz von 1 M KOH (pH 14) treten ebenfalls inselartige Strukturen auf, bei der umgewandelten Schicht handelt sich wahrscheinlich um $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Es ist erkennbar, dass bei Verwendung von 0,5 M H_2SO_4 (pH 0) als Elektrolyten sich die Co_xS_y -Schichten im Bereich des Messkreises komplett auflösen. Es sind hierbei ausschließlich FTO-Kristallite sichtbar (Abb. 4.2.16 (a) & (b)).

Im pH-neutralen Milieu bildet sich hingegen im Bereich des Messflecks eine hellgraue, transparente Schicht aus (Abb. 4.2.15). An Hand der potentialabhängigen Redoxreaktionen in den CV-Zyklen und den EDX-Analysen kann hierbei die Umwandlung der Co-Sulfide zu CoO_2

vermutet werden [153]. Im REM ist eine inselartige Bedeckung mit Durchmessern von ca. 1 - 10 μm auf den FTO-Kristalliten zu beobachten (Abb. 4.2.16 (c) & (d)). Diese Struktur kann auf Schrumpfungsrisse, die auf Grund interner Schichtspannung durch die strukturell-kompositionelle Umwandlung entstanden, zurückgeführt werden.

Bei Einsatz von 1 M KOH (pH 14) als Elektrolyt ist innerhalb des Messflecks eine ockerfarbene Schicht erkennbar (Abb. 4.2.15). Die Redoxreaktionen in den CV-Zyklen deuten hierbei auf $\text{Co}(\text{OH})_2$ [153] hin, was im EDX auf Grund der Hydroxygruppe nicht bestätigt werden kann. Wie bei pH 7 ist die umgewandelte Schicht durch eine inselartige Verteilung auf den FTO-Kristalliten gekennzeichnet, wobei diese Strukturen, die kompakt und strukturlos aufgebaut sind, häufiger und mit größeren Durchmessern als bei pH 7 auftreten (Abb. 4.2.16 (e) & (f)).

4.3 Ergebnisse und Diskussion - Mangansulfide (Mn_xS_y)

4.3.1 Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung

Die in dieser Arbeit charakterisierten Mangansulfide wurden als dünne Schichten mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik unter ausgewählten Sputterbedingungen mit einheitlichen Schichtdicken von ca. 300 nm (50 - 55 nm/min) abgeschieden (s. Kap. 3.1.1.3). Die strukturelle und kristallchemische Charakterisierung der gesputterten Dünnschichten erfolgte mit Hilfe von XRD und REM.

Um den Einfluss des Gesamtdruckes gegenüber der Phasenbildung von Mn_xS_y zu untersuchen, wurden Dünnschichten unter Variation des Druckes im Bereich von 1,0 - 5,5 Pa abgeschieden. Die Substrattemperatur (25°C) und die Gaszusammensetzung ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$) wurden hierbei konstant gehalten. Unabhängig vom Gesamtdruck und des eingesetzten Substrats bildete sich nicht die angestrebte kubische MnS_2 -Phase, sondern stets die hexagonale Modifikation des Monosulfids, $\gamma\text{-MnS}$ (JPCDS: 40-1289). Die abgeschiedene MnS -Modifikation ist kristallographisch stark [00.1]-orientiert ($2\theta = 27,65^\circ$), was mit der Ausbildung hexagonaler Kristallite verbunden ist, deren c-Achse senkrecht zum Substrat steht, und mit der Wurzit-Struktur von $\gamma\text{-MnS}$ in Übereinstimmung steht.

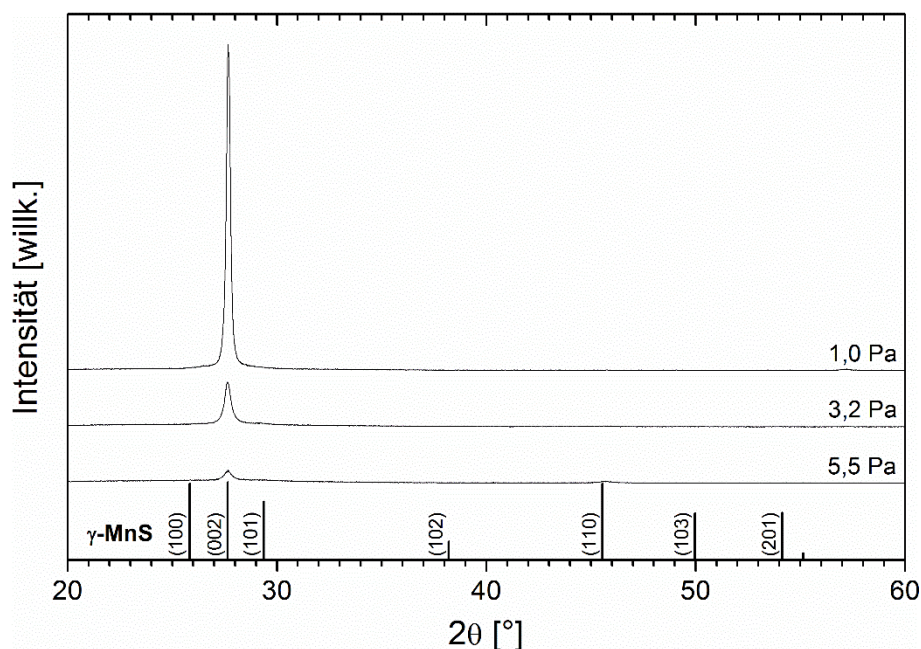


Abb.4.3.1: Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}=1:1$) Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation des Gesamtdruckes in der Sputterkammer. Im unteren Bildabschnitt ist zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen $\gamma\text{-MnS}$ -Pulvers (JCPDS: 40-1289; schwarz) in Form unterschiedlich hoher Balken mit (hkl)-Indizierung abgebildet. Unabhängig vom Druck bildet sich ausschließlich hexagonales $\gamma\text{-MnS}$ mit einer stark ausgeprägten (00.1)-Textur als stabile Phase aus. Mit steigendem Druck ist ein Abnehmen der Kristallinität und Abscheidungsrate zu beobachten.

Mit abnehmendem Druck ist ein Ansteigen des (002)-Peaks der γ -MnS-Phase zu beobachten (Abb. 4.3.1). Dies kann mit der höheren kinetischen Energie der Teilchen bzw. deren mittleren freien Weglänge erklärt werden (s. Kap. 3.1.1.1), was in einer zunehmenden Kristallinität und höheren Abscheidungsrate resultiert.

Ausgehend von diesem Resultat, wurden Dünnschichten bei 25°C und 1 Pa sowie unter Variation der Gaszusammensetzung $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:5 - 5:1$ gesputtert. Unabhängig von der Gasatmosphäre bildet sich hierbei erneut ausschließlich γ -MnS als stabile Phase (Abb. 4.3.2). Neben der stets auftretenden [00.1]-Orientierung existieren bei hohen $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$ -Verhältnissen weitere intensitätsschwächere kristallographische Orientierungen. Diese treten bei $2\theta = 29,37^\circ$ (101) sowie $2\theta = 45,56^\circ$ (110) auf und resultieren vermutlich aus einer thermodynamisch stabileren kristallographischen Anordnung. Wie bei der Variation des Gesamtdrucks (Abb. 4.3.1) kann die Ausbildung hexagonaler Kristallite beobachtet werden, bedingt durch die hexagonale Wurzit-Struktur von γ -MnS. Mit steigendem H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre nimmt die Intensität der Röntgenreflexe ab, was auf den sinkenden Anteil der Ar^+ -Ionen in der Gasatmosphäre zurückgeführt werden kann. Hieraus resultieren geringere Ionisierungsraten des Plasmas, wodurch die Kristallinität und die Abscheidungsraten abnehmen (s. Kap. 3.1.1.1).

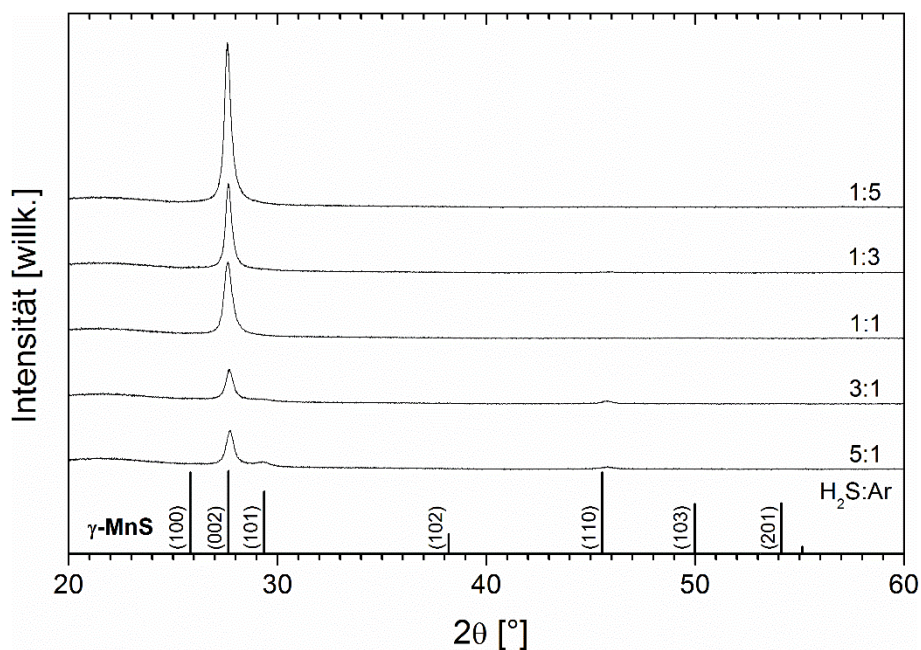


Abb. 4.3.2: Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ Pa}$) Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Gaszusammensetzung in der Sputterkammer. Im unteren Bildabschnitt ist zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen γ -MnS-Pulvers (JCPDS: 40-1289; schwarz) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Trotz unterschiedlicher Zusammensetzung der Gasatmosphäre bildet sich ausschließlich γ -MnS als stabile Phase. Die sich bildenden Dünnschichten zeigen eine ausgeprägte (00.1)-Textur, wobei sich mit steigendem H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre weitere kristallographische Orientierungen schwach ausbilden.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Substrattemperatur während des Sputterprozesses auf das System Mn-S untersucht. Hierfür wurde die Temperatur von 25 - 420°C variiert, während der Gesamtdruck (1 Pa) und die Gaszusammensetzung ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$) konstant gehalten

wurden. Es ist hierbei erkennbar, dass die Phasenbildung einer Temperaturabhängigkeit unterliegt (Abb. 4.3.3). Im Temperaturbereich 25 - 140°C bildet sich die hexagonale γ -MnS-Phase aus, die erneut ein ausgeprägt [00.1]-orientiertes Kristallwachstum zeigt. Eine beginnende Phasenumwandlung ist bei 140°C zu beobachten, was an Hand des einsetzenden (200)-Peaks ($2\theta = 34,304^\circ$) der kubischen α -MnS-Phase (JPCDS: 06-0518) erkennbar ist. Dieser Peak ist bei 245°C noch sehr viel deutlicher ausgeprägt, während der komplementäre (002)-Peak der γ -MnS-Phase deutlich in seiner Intensität absinkt. Ab einer Substrattemperatur von 350°C tritt ausschließlich phasenreines α -MnS mit stark [100]-orientiertem Wachstum auf, wobei mit zunehmender Temperatur weitere intensitätsschwächere kristallographische Orientierung ausgebildet werden (Abb. 4.3.3). Das gleichzeitige Auftreten der beiden MnS-Modifikationen im Temperaturbereich 140 - 245°C könnte auf eine rekonstruktive Phasenumwandlung zurückgeführt werden. Bei dieser würde sich die hexagonale Stapelfolge der Schwefelatome (ababab) durch Verschiebung der Schwefelschichten in eine kubisch dichteste Packung (abcabc) umwandeln. Diese Umwandlung wäre mit erheblichem Platzwechsel verbunden, weshalb der Übergang kinetisch gehemmt wäre und sich über einen großen Temperaturbereich erstrecken würde, das dem Temperaturfenster von 140 - 245°C entsprechen würde. Die hier beschriebene Phasenumwandlung sowie das stark ausgeprägte [00.1]-orientierte Wachstum der hexagonalen γ -MnS-Schichten wird unabhängig von der Präparationstechnik ebenfalls von [158 - 161] berichtet.

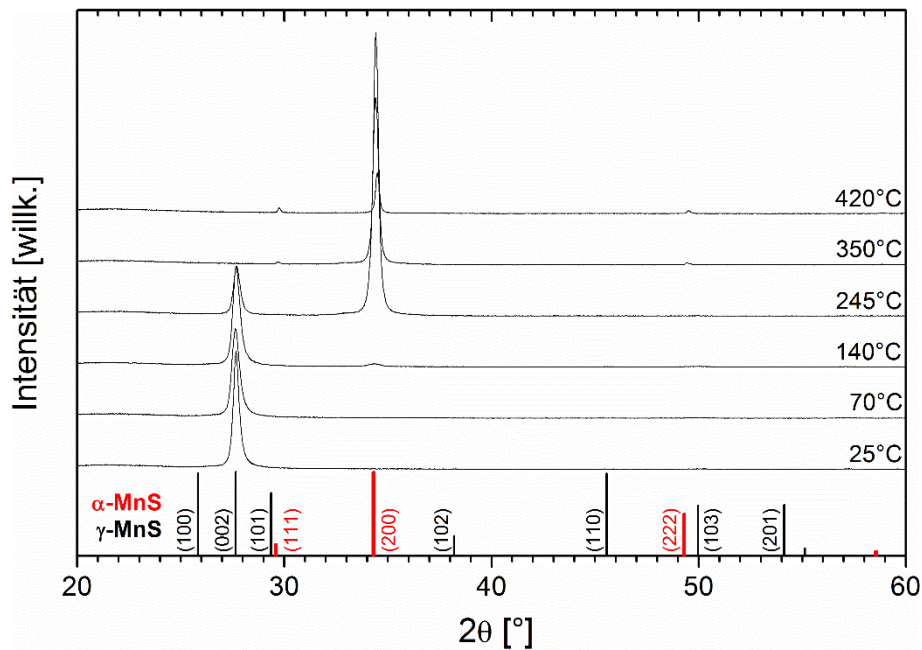


Abb. 4.3.3: Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$, $p = 1 \text{ Pa}$) Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen γ -MnS-Pulvers (JCPDS: 40-1289; schwarz) bzw. α -MnS-Pulvers (JCPDS: 06-0518; rot) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Zwischen 25°C und 140°C bildet sich die hexagonale γ -MnS-Phase, während bei höheren Substrattemperaturen das kubische α -MnS stabil ist. Im Temperaturbereich 140 - 245°C treten hierbei beide Phasen auf. Beide MnS-Modifikationen zeigen ein kristallographisch stark orientiertes Kristallwachstum in (00.1)- (γ -MnS) bzw. in (100)-Richtung (α -MnS).

Die mittlere Kristallitgröße der Dünnschichten wurde mittels Scherrer-Gleichung [146, 147] ermittelt, wobei für $\gamma\text{-MnS}$ der (002)-Röntgenreflex und für $\alpha\text{-MnS}$ der (200)-Röntgenreflex verwendet wurde. Mit steigendem Gesamtdruck in der Sputterkammer bzw. H_2S -Anteil an der Gaszusammensetzung nimmt die Größe der Kristallite hierbei von 59 nm auf 34 nm bzw. von 82 nm auf 54 nm sukzessive ab (Abb. 4.3.4). Wird hingegen die Substrattemperatur erhöht; ist ein kontinuierliches Ansteigen der Kristallgröße, trotz Phasenumwandlung von $\gamma\text{-MnS}$ zu $\alpha\text{-MnS}$, zu beobachten. Die Kristallite der $\gamma\text{-MnS}$ -Phase wachsen hierbei von 59 nm auf 70 nm und die von $\alpha\text{-MnS}$ von 27 nm auf 83 nm an (Abb. 4.3.4).

Die in dieser Arbeit ermittelten Kristallgrößen für $\gamma\text{-MnS}$ weichen deutlich von den Literaturwerten ab, die zwischen röntgenamorph bei RF-Sputtern [160, 161] und 29,8 nm bei chemischer Badscheidung (CBD) [158, 159] variieren. Für $\alpha\text{-MnS}$ sind hingegen bisher keine Werte publiziert.

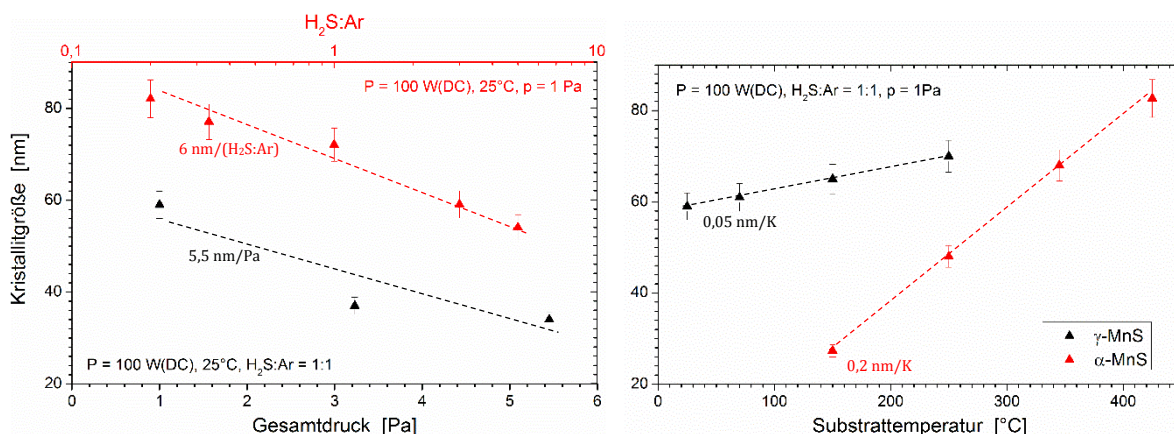


Abb. 4.3.4: Mittlere Kristallitgröße der gesputterten Mn_xS_y -Schichten als Funktion des Gesamtdruckes in der Sputterkammer bzw. von der Gaszusammensetzung $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$ (linke Graphik) und der Substrattemperatur (rechte Graphik). Mit abnehmendem Gesamtdruck bzw. H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre oder zunehmender Substrattemperatur steigt die Größe der Kristallite in den Dünnschichten unabhängig von der sich bildenden Mn_xS_y -Phase kontinuierlich an. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Da sich die angestrebte Phase MnS_2 trotz vorausgehender thermodynamischer Berechnungen und Variation der Sputterparameter (p , $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$, T) nicht bildete, wurden die abgeschiedenen Mn_xS_y -Schichten selektiv nachbehandelt (s. Kap. 3.1.2.2). Die Nachbehandlung erfolgte in evakuierten Quarzglasampullen unter Zugabe unterschiedlicher Schwefelmengen (0,25 - 1,00 g) sowie unter Variation der Prozesstemperatur (150 - 300 °C) und deren Haltezeit (12 - 76 h). Der durch den hinzugegebenen Schwefel erzeugte Schwefeldruck in den Ampullen von bis zu ~15 bar, hatte hierbei keinen erkennbaren Einfluss auf die Umwandlung der MnS -Modifikationen zu MnS_2 (Abb. 4.3.5). Das gleiche Resultat ist durch den Einsatz unterschiedlicher Prozesstemperaturen oder Haltedauern während der Nachbehandlung zu beobachten. Die ausbleibende Umwandlung der Monosulfid- zur Disulfid-Phase ist vermutlich auf einen kinetisch gehemmten S-Transport bzw. sehr hohe Diffusionskonstanten von S in Mn_xS_y , zurückzuführen, wie es ebenfalls von anderen Übergangsmetallsulfiden, wie FeS_2 [131] und RuS_2 [7], bekannt ist. Die einzig wahrnehmbaren Veränderungen in den Diffraktogrammen sind ein leichter Rückgang der Röntgensignalintensitäten des Hauptpeaks sowie das Auftreten

weiterer intensitätsschwächerer Peaks. Die Intensitätsabschwächung könnte hierbei mit der Ausbildung einer amorphen schwefelreichen Mangansulfid-Phase MnS_{1-x} einhergehen, die jedoch zu keiner kristallinen Phase führt.

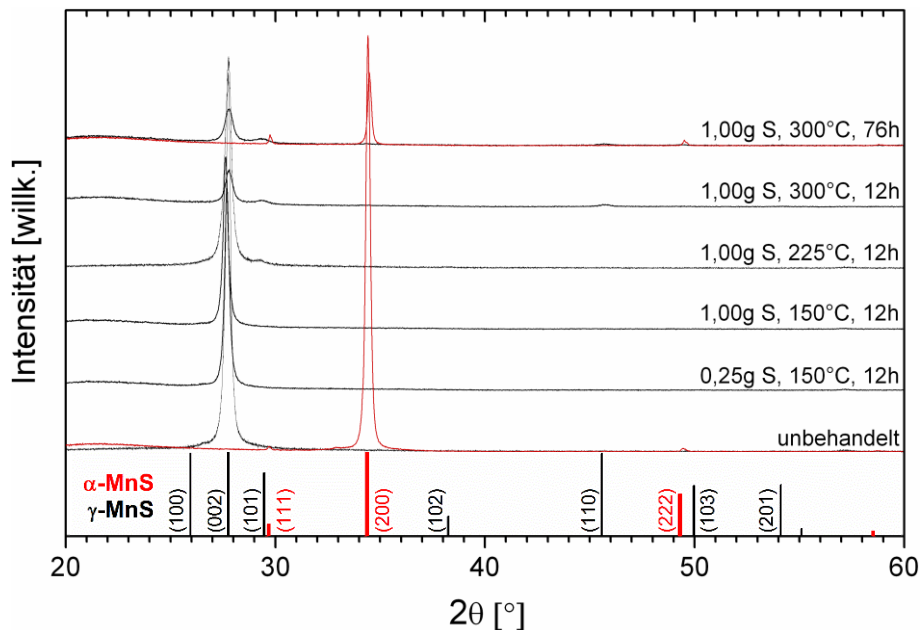


Abb. 4.3.5: Röntgendiffraktogramme von unbehandelten und nachbehandelten Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden bei 25°C (schwarze Diffraktogramme) bzw. 345°C (rote Diffraktogramme). Die Nachbehandlung erfolgte in geschlossenen Quarzglasampullen unter Zugabe unterschiedlicher Mengen an Schwefel, Variation der Prozess-temperatur sowie deren Haltedauer. Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen γ -MnS-Pulvers (JCPDS: 40-1289; schwarz) bzw. α -MnS-Pulvers (JCPDS: 06-0518; rot) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Für beide MnS-Modifikationen, α -MnS und γ -MnS, ist trotz nachträglicher Sulfurisierung keine strukturelle Veränderung in den Diffraktogrammen zu beobachten. Es ist lediglich eine Abschwächung der XRD-Intensitäten, verglichen mit den unbehandelten Schichten, zu beobachten.

4.3.2 Opto-elektrische Charakterisierung

Energie der direkten Bandlücke und Absorptionsvermögen

Um die Energie der direkten Bandlücke zu bestimmen, wurden die gesputterten Dünnschichten mittels UV/Vis-Spektroskopie (Kap. 3.2.1) im Wellenlängenbereich von 825 - 300 nm (1,5 - 4,1 eV) untersucht. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgte in sogenannten Tauc-Plots, da in diesen der optische Bandübergang bei einer Auftragung von E_{Ph} gegen $(\alpha \cdot E_{\text{Ph}})^2$ als linearer Bereich erscheint [148] (s. Kap. 4.1.2).

Unter den gewählten Sputterbedingungen ist bei Variation des Gesamtdruckes (Abb. 4.3.6) bzw. des H_2S -Anteils in der Gasatmosphäre (Abb. 4.3.7) in der Sputterkammer kein Einfluss auf die Bandlückenenergie erkennbar. Die direkte Bandlücke der Dünnschichten liegt bei beiden Probenserien um $\sim 3,55$ eV, was einer Wellenlänge von ca. 350 nm entspricht. Dieser Wert liegt im Bereich langwelliger UV-Strahlung und befindet sich somit außerhalb des sichtbaren Lichtspektrums, weshalb die Dünnschichten transparent erscheinen.

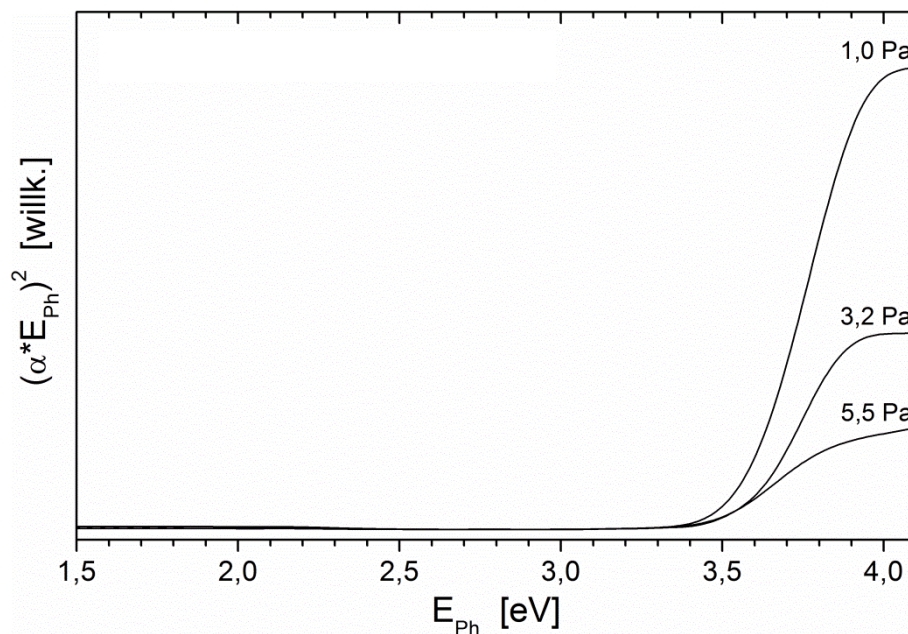


Abb. 4.3.6: Optische Spektren von Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation des Gesamtdruckes in der Sputterkammer. Unabhängig vom Druck zeigen die Dünnschichten einheitliche Bandlückenenergien um $\sim 3,55$ eV. Ein signifikanter Unterschied ist bei Betrachtung des Absorptionskoeffizienten erkennbar, der sich mit abnehmendem Gesamtdruck kontinuierlich erhöht.

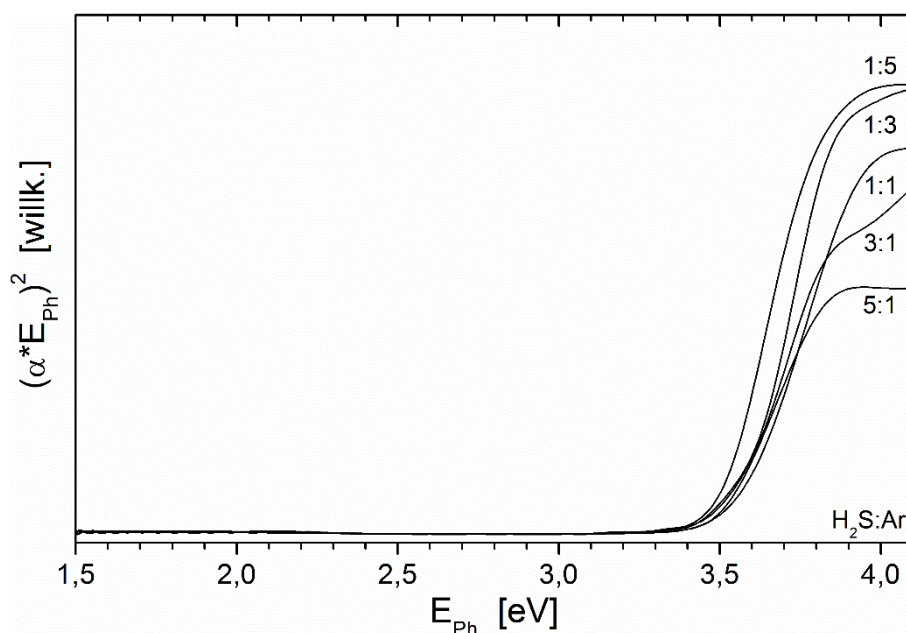


Abb. 4.3.7: Optische Spektren von Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Zusammensetzung der Gasatmosphäre ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$). Unabhängig von der Gaszusammensetzung zeigen die Dünnschichten einheitliche Bandlückenenergien um ~ 3.55 eV. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Höhe des Absorptionskoeffizienten erkennbar, der sich mit zunehmendem H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre kontinuierlich erhöht.

Ein eindeutiger Einfluss gegenüber der Bandlückenenergie ist hingegen bei Variation der Substrattemperatur zu beobachten. Sowohl in den photometrischen Messungen (Abb. 4.3.8) als auch bei Betrachtung der Färbung der Dünnschichten (Abb. 4.3.9) ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit erkennbar. Die Energie der direkten Bandlücke nimmt hierbei mit steigender Substrattemperatur kontinuierlich von ca. 3,55 eV (~ 350 nm) bei 420°C auf 3,25 eV (~ 380 nm) bei 25°C ab. Ein signifikanter Sprung der Bandlückenenergie ist für $T \geq 350^\circ\text{C}$ zu beobachten, was vermutlich auf den Wechsel von der hexagonalen zu kubischen MnS-Phase zurückzuführen ist.

Bezüglich des Absorptionsvermögens ist ebenfalls eine gewisse Abhängigkeit von den Sputterparameter (p , $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$) zu beobachten. Dieses nimmt mit sinkendem Gesamtdruck (Abb. 4.3.6) bzw. H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre (Abb. 4.3.7) oder mit steigender Substrattemperatur (Abb. 4.3.8) stetig zu, was mit der Entwicklung der Kristallitgröße in den Schichten korreliert. Unabhängig von den verwendeten Sputterparametern liegen die Absorptionskoeffizienten aller Mn_xS_y -Schichten hierbei im Bereich von $8 \cdot 10^4$ - $1,3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

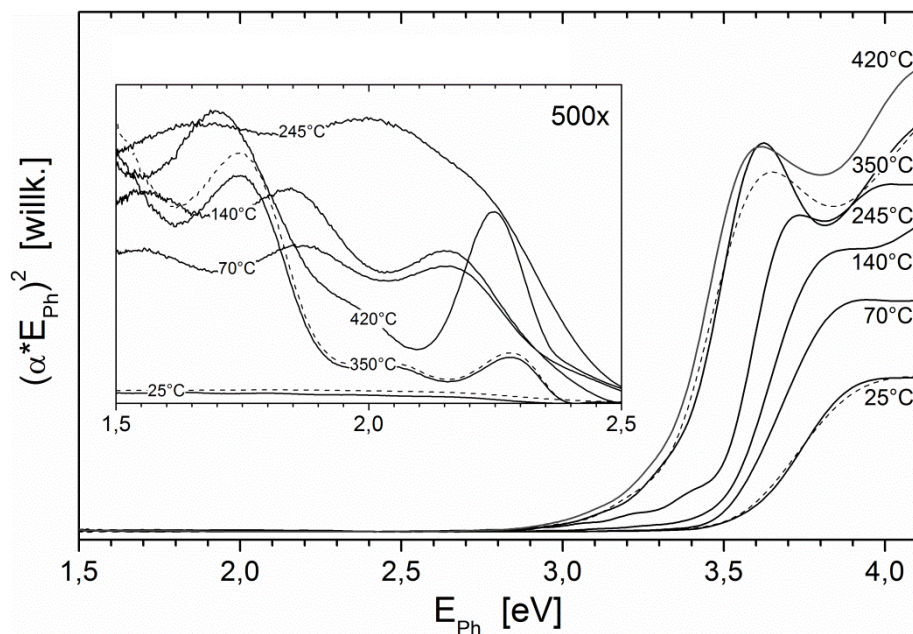


Abb. 4.3.8: Optische Spektren von Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Es ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie erkennbar, die von ~3,55 eV bei 25°C auf ~3,25 eV bei 420°C sukzessive abnimmt. Eine Variation ist ebenfalls für das Absorptionsvermögen der Schichten feststellbar, das mit steigender Temperatur kontinuierlich zunimmt. Die optischen Spektren der thermisch nachbehandelten Dünnschichten sind mit gestrichelter Linie dargestellt, weichen jedoch kaum von denen der unbehandelten Schichten ab.

Die fundamentalen Bandlückenenergien der Mn_xS_y -Schichten befinden sich im langwelligen UV-Bereich, der für das menschliche Auge nicht sichtbar ist, weshalb die Schichten transparent sein sollten. Ihre Färbung (Abb. 4.3.9) ist daher auf angeregte Intrabandzustände innerhalb der direkten Bandlücke zurückzuführen. Im vergrößerten Abschnitt in Abbildung 4.3.8 sind die optischen Spektren im Energiebereich zwischen 1,5 eV bis 2,5 eV dargestellt. Für die transparente Schicht (25°C) sind hierbei keine Intrabandzustände erkennbar, während die farbigen Dünnschichten deutliche Anregungsbanden zeigen. Charakteristisch ist, dass Schichten gleicher Färbung ähnliche Intrabandzustände aufweisen (Abb. 4.3.8; Tab. 4.3.1). Die für das Auge sichtbaren Banden zwischen 1,56 - 2,04 eV lassen hierbei eine rötliche Färbung erwarten, während die Banden zwischen 2,15 - 2,25 eV auf einen grünlichen Farbübergang hindeuten.

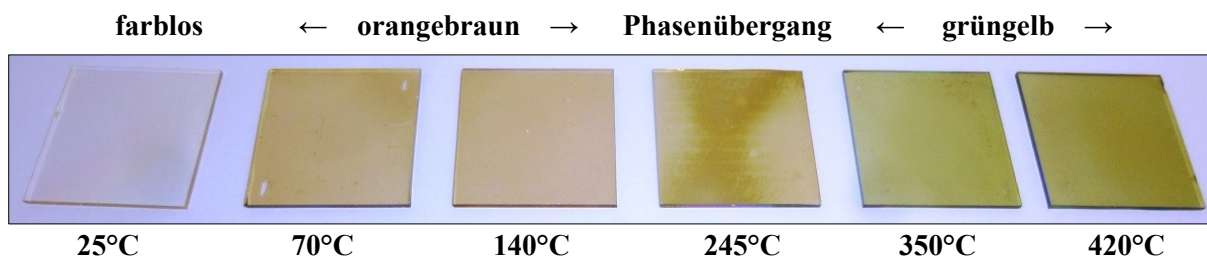


Abb. 4.3.9: Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Mit steigender Temperatur (v.l.n.r.) ist für die Dünnschichten ein gradueller Übergang von transparent (25°C) über orangebraun zu grüngelb (425°C) zu beobachten. Die Färbungen korrelieren gut mit dem Auftreten der unterschiedlichen MnS-Modifikationen und lassen sich durch angeregte Intrabandzustände erklären.

Durch die Vielzahl der auftretenden Intrabandzustände ist es jedoch schwierig, detaillierte Aussagen über deren genauen Einfluss bei der Bildung der Dünnschichtfarbe zu treffen, da der Farbeindruck von mehreren Faktoren abhängig ist. Er wird vom Remissions- bzw. Transmissionsverhalten des Materials bestimmt und kann sowohl aus Primärfarben als auch durch additive bzw. subtraktive Farbsynthese entstehen [162]. Der Farbeindruck kann dabei auf zweierlei Weise zu Stande kommen, einerseits durch Transparenz für einen bestimmten Wellenlängenbereich und andererseits durch die Absorption des komplementären Anteils des Lichtspektrums [37]. Die Absorptionsspektren zeigen zudem in der fundamentalen Bandlücke die Entwicklung einer Peakstruktur mit ansteigender Substrattemperatur (Abb. 4.3.8). Dieser Peak, der als exzitonerischer Peak gedeutet werden kann, tritt zum ersten Mal bei 245°C (~3,73 eV) auf und verschiebt sich mit steigender Temperatur zu ~3,60 eV.

Tab. 4.3.1: Tabellarische Darstellung der fundamentalen Bandlücke und der Intrabandzustände der unter Variation der Substrattemperatur gesputterten Mn_xS_y -Phasen. Charakteristisch ist, dass Dünnschichten gleicher Färbung sehr ähnliche Intrabandzustände aufweisen.

	25°C	70°C	140°C	245°C	350°C	425°C
Mn-S-Phase	γ -MnS	γ -MnS	γ -MnS (+ α -MnS)	γ -MnS + α -MnS	α -MnS	α -MnS
Fundamentale Bandlücke [eV]	3,55	3,50	3,48	3,45	3,32	3,25
Intraband- zustände [eV]	-	1,56; 1,87; 2,15	1,56; 1,84; 2,15	1,65; 2,00	1,70; 2,04; 2,28	1,74; 2,00; 2,25
Färbung	transparent	orangebraun	orangebraun	orangebraun- grünlich	grünlich	grünlich

Die ermittelten Bandlückenenergien für γ -MnS liegen mit temperaturabhängigen Werten von 3,48 - 3,55 eV (Tab. 4.3.1) innerhalb der Literaturangaben. Diese variieren von 3,02 - 3,25 eV bei kristallinen Filmen mittels CBD [158, 163 - 165], über 3,3 - 3,47 eV bei röntgenamorphen Schichten mittels RF-Sputtern [160, 161] bis 3,9 eV bei kristallinen Filmen mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) [166]. Die Energielücken für α -MnS von 3,25 - 3,32 eV (Tab. 4.3.1) liegen ebenfalls innerhalb der Literaturangaben, die an Hand von CVT-hergestellten Einkristallen einen Wertebereich von 2,8 eV [167] bis 3,33 eV [168] umfassen. Die Bandlücke nimmt hierbei mit steigender Temperatur ab [168], wie auch für die Energielücken in dieser Arbeit beobachtet werden kann. Hinsichtlich farbgebender Intrabandzustände sind lediglich für α -MnS Literaturwerte bekannt. Diese liegen nach Terasawa et al. [168] bei 2,03 eV bzw. 2,43 eV bzw. 2,75 eV und stimmen damit partiell mit den beobachteten Übergängen (Abb. 4.3.8; Tab.4.3.1) überein.

Die Farbtöne der Dünnschichten korrelieren sehr gut mit den dazugehörigen strukturellen Resultaten (Kap. 4.3.1). Zwischen 25° und 140°C zeigen die Dünnschichten einen orange-braunen Farbton, der an Hand von Röntgendiffraktogrammen eindeutig γ -MnS zugeordnet werden kann. Für die bei 245°C abgeschiedene Dünnschicht ist sowohl farblich (orangebraun bis grünlich) als auch strukturell (γ - und α -MnS) ein intermediäres Verhalten zu beobachten. Dieser Phasenübergang ist im vergrößerten Absorptionsspektrum (Abb. 4.3.8) ebenfalls sicht-

bar, wobei keine ausgeprägten Banden, aber ein insgesamt erhöhtes Absorptionsverhalten im Energiebereich von 1,5 - 2,5 eV zu beobachten ist. Für Substrattemperaturen größer 245°C zeigen die Dünnschichten einen grüngelben Farbton, was mit dem phasenreinen Auftreten von $\alpha\text{-MnS}$ im Röntgendiffraktogramm korreliert.

Elektrische Leitfähigkeit & Seebeck-Koeffizient

Zur Charakterisierung grundlegender elektrischer Eigenschaften der abgeschiedenen Mn_xS_y -Schichten wurden deren elektrische Leitfähigkeit und deren Seebeck-Koeffizient untersucht.

Variiert man den Gesamtdruck oder den H_2S -Anteil in der Gasatmosphäre in der Sputterkammer, so ist kein signifikanter Einfluss gegenüber den elektrischen Eigenschaften zu beobachten (Abb. 4.3.10). Unabhängig von der Variation einer der beiden Sputterparameter liegen die Messwerte konstant bei ca. 2,1 k Ωcm für den spezifischen Widerstand ρ und bei ca. -2050 $\mu\text{V/K}$ für den Seebeck-Koeffizienten. Das negative Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten korreliert mit einem n-leitenden Verhalten der Dünnschichten.

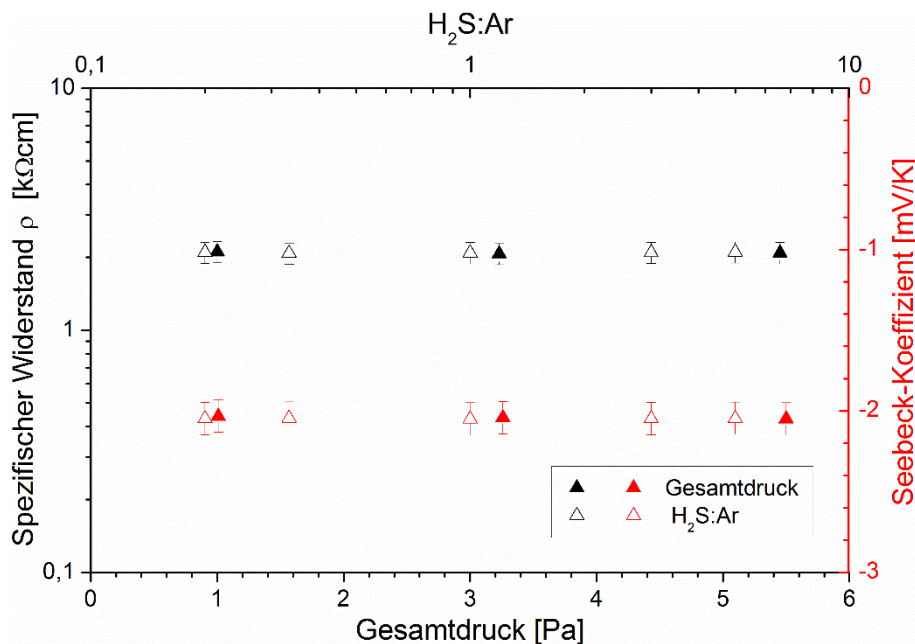


Abb. 4.3.10: Graphische Darstellung des spezifischen Widerstands (schwarze Symbole) und des Seebeck-Koeffizienten (rote Symbole) als Funktion des Gesamtdrucks p (gefüllte Symbole) bzw. der Gaszusammensetzung $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$ (ungefüllte Symbole) in der Sputterkammer. Die Messungen zeigen unabhängig vom Gesamtdruck bzw. der Gasatmosphäre Werte von ca. 2,1 k Ωcm für den spezifischen Widerstand bzw. um -2050 $\mu\text{V/K}$ für den Seebeck-Koeffizienten für die gesputterten Mn_xS_y -Schichten. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Bei systematischer Variation der Substrattemperatur ist hingegen eine Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten feststellbar (Abb. 4.3.11). Mit steigender Temperatur sind hierbei ein sukzessives Abfallen des spezifischen Widerstandes sowie ein kontinuierliches Ansteigen des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten. Bei niedrigen Temperaturen betragen die Messwerte ca. 2,1 k Ωcm bzw. um -2050 $\mu\text{V/K}$, bei hohen Temperaturen

verändern sich diese zu ca. $0,13 \text{ k}\Omega\text{cm}$ bzw. $500 \mu\text{V/K}$. Mit steigender Substrattemperatur nimmt die elektrische Leitfähigkeit damit um den Faktor 10 zu, verbunden mit einem Wechsel von einem n-leitenden zu einem p-leitenden Halbleiter. Die Änderung von n- zu p-Leitung ist gekennzeichnet durch einen Vorzeichenwechsel beim Seebeck-Koeffizienten und vollzieht sich im Temperaturbereich zwischen $140 - 245^\circ\text{C}$. Bezieht man die Ergebnisse aus den strukturellen Untersuchungen (Kap. 4.3.1) mit ein, steht dies in Übereinstimmung mit der Umwandlung der hexagonalen ($\gamma\text{-MnS}$) zur kubischen ($\alpha\text{-MnS}$) MnS-Phase. Es existieren zwei Temperaturbereiche, in denen jeweils eine der beiden MnS-Modifikationen phasenrein vorliegt, was mit einem plateauartigen Verhalten der Messwerte korreliert. Im dazwischen liegenden Bereich liegen die Messwerte intermediär vor und es treten beide MnS-Modifikationen gemeinsam auf (Abb. 4.3.11). Als Ursache für die n- bzw. p-Leitung können hierbei S- bzw. Mn-Fehlstellen im Kristallgitter angenommen werden, wobei n-Leitung für $\gamma\text{-MnS}$ [158, 160, 164, 169] und p-Leitung für $\alpha\text{-MnS}$ [158, 163, 165, 169] beobachtet werden kann. Die in evakuierten Quarzglasampullen thermisch nachbehandelten Dünnschichten zeigen im Vergleich mit den unbehandelten Abscheidungen kaum abweichende Messwerte in den elektrischen Eigenschaften (Abb. 4.3.11). Sie stehen damit in Übereinstimmung mit den strukturellen sowie optischen Messungen.

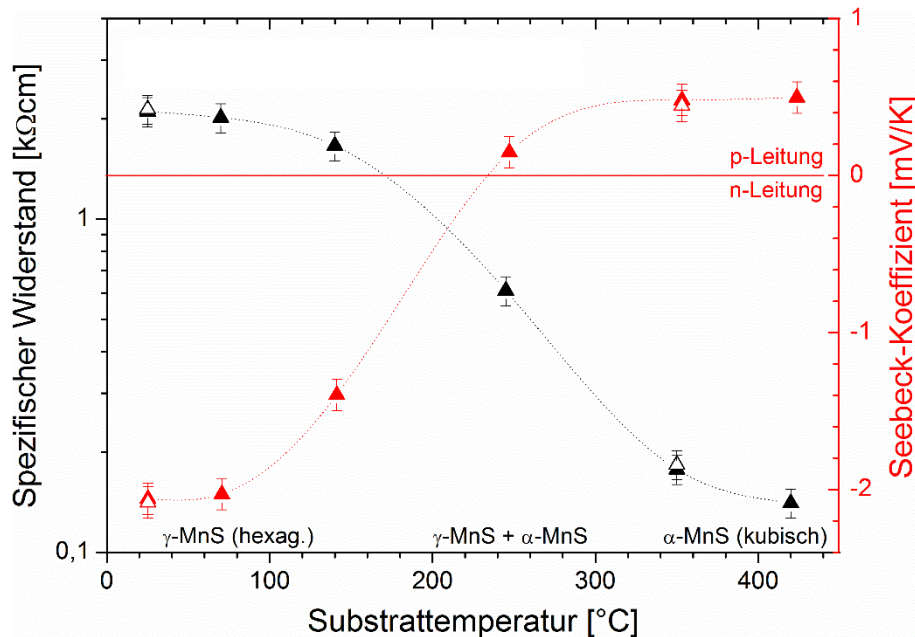


Abb. 4.3.11: Graphische Darstellung des spezifischen Widerstandes (schwarze Symbole) und des Seebeck-Koeffizienten (rote Symbole) als Funktion der Substrattemperatur. Gefüllte Symbole stellen unbehandelte und ungefüllte nachbehandelte Mn_xS_y -Schichten dar. Mit steigender Temperatur sind für die Schichten ein deutliches Abfallen des Schichtwiderstandes und ein signifikantes Ansteigen des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten. Es sind jeweils zwei Temperaturbereiche ($< 100^\circ\text{C}$ bzw. $> 300^\circ\text{C}$) erkennbar, bei denen die beiden MnS-Modifikationen phasenrein auftreten sowie ein Übergangsbereich, in dem Widerstand und Seebeck-Koeffizient intermediäre Messwerte besitzen, da beide Phasen simultan auftreten. Die Messwerte der in evakuierten Quarzglasampullen thermisch nachbehandelten Proben weichen von denen der unbehandelten kaum ab. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Eine leichte Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Temperatur bei den Mn_xS_y -Phasen wird ebenfalls von Huffman et al. [167] und Pramnig et al. berichtet [170]. Die spezifischen elektrischen Widerstände der Dünnschichten dieser Arbeit liegen mit Werten um $10^2 - 10^3 \Omega\text{cm}$ jedoch mehrere Größenordnungen höher als die Literaturwerte ($10^{-5} \Omega\text{cm}$ [170]) und anderen halbleitenden Materialien für die Wasseroxidation, wie RuS_2 ($10^{-2} - 1 \Omega\text{cm}$) [61, 155], MnO ($10^{-1} - 10 \Omega\text{cm}$) [171] oder dotiertem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($1 - 10 \Omega\text{cm}$) [171, 172]. Die Mn_xS_y -Schichten gehören damit zu den halbleitenden bis isolierenden Materialien ($10^{-3} - 10^4 \Omega\text{cm}$) [37], besitzen anscheinend aber eine so geringe Ladungsträgerdichte bzw. -beweglichkeit, dass eine elektrochemische Charakterisierung nahezu unmöglich ist.

Die vergleichsweise hohen Bandlücken der Mn_xS_y -Schichten von $E_g \geq 3,25 \text{ eV}$ korrelieren gut mit deren geringen Leitfähigkeiten. Es sind hierbei relativ hohe Energiebeiträge (Lichtabsorption, Wärmeschwingung, etc.) notwendig, um Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen, damit Elektronen bzw. Defektelektronen (Löcher) entstehen, die zur elektrischen Leitung beitragen können [81]. Die p-Leitung der Hochtemperatur-Modifikation ($\alpha\text{-MnS}$), die ab Substrattemperaturen $T \geq 245^\circ\text{C}$ auftritt, ist zudem ungünstig für die Sauerstoffentwicklung, wäre jedoch bei deutlich höheren elektrischen Leitfähigkeiten für die Wasserstoffentwicklung von Interesse.

Defektchemie der MnS-Schichten

Obwohl bei Variation der Substrattemperatur eine Korrelation zwischen den opto-elektrischen Eigenschaften und der Kristallitgröße (Abb. 4.3.4) möglich wäre, kann ein Größenquantisierungseffekt, bei dem die elektronische Struktur von der Teilchengröße abhängt [37], ausgeschlossen werden. Dieser tritt auf, wenn die Ladungsträger eines Materials räumlich stark eingegrenzt werden, was bei Teilchenradien kleiner dem Bohrschen Exzitonenradius eintritt [173]. Im Normalfall liegt dieser materialabhängig im $1 - 10 \text{ nm}$ -Bereich, womit die Kristallitgrößen der Dünnschichten, die von $27 - 83 \text{ nm}$ variieren, zu groß sind.

Als Ursache für die Variation des opto-elektrischen Verhaltens können vielmehr Unterschiede in der stöchiometrischen Zusammensetzung angenommen werden [174], worauf die temperaturabhängigen Seebeck-Koeffizienten hinweisen. Durch eine temperaturabhängige Dichte an S- bzw. Mn-Fehlstellen könnte es hierbei zu Gitterverzerrungen kommen, die in unterschiedlich großer Kristallfeldaufspaltung und somit in Aufweitung der Bandlücke resultiert. Die orangebraune Färbung könnte hierbei mit der Ausbildung von einfach oder zweifach geladenen S-Fehlstellen (Punktdefekte) im hexagonalen Gitter erklärt werden, worauf die n-Leitung dieser Schichten hinweist. In diesem Fall wäre $\gamma\text{-MnS}$ somit als $\gamma\text{-MnS}_{1-x}$ zu beschreiben. Aus den optischen Spektren ist ableitbar, dass die Energieniveaus dieses Defekts mit den Peaks bei $1,56 \text{ eV}$ bzw. $1,84 - 1,87 \text{ eV}$ bzw. $2,15 \text{ eV}$ verbunden sind (Abb. 4.3.12). Die grüngelbe Färbung könnte ebenfalls mit der Ausbildung von Punktdefekten (Mn-Fehlstellen) im kubischen Gitter erklärt werden, was mit der p-Leitung dieser Schichten korreliert. Die generelle Schreibweise für diese MnS-Modifikation wäre in diesem Fall $\alpha\text{-Mn}_{1-x}\text{S}$. Die ionisierten Störstellen liegen hierbei um $1,70 - 1,74 \text{ eV}$ bzw. $2,00 - 2,04 \text{ eV}$ bzw. $2,25 - 2,28 \text{ eV}$ (Abb. 4.3.12).

Es ist bei dieser vereinfachten Betrachtungsweise auch nicht auszuschließen, dass es sich bei

den Mn_xS_y -Schichten um kompensierte Halbleiterschichten handelt, die sowohl Kationen-(Mn) als auch Anionen-Fehlstellen (S) sowie komplexen Assoziationen besitzen können. Temperaturabhängig verschieben sich diese von einem eher aus S-Defekten zu einem aus Mn-Defekten dominierten Material, was mit einem Farbwechsel der Dünnschichten verbunden ist. Bezüglich des Bandlückensprungs beim Phasenübergang von γ -MnS zu α -MnS ($T \geq 350^\circ\text{C}$) kann eine Struktur-Funktions-Beziehung zwischen der Bandlückenenergie und dem Metall-Ligand-Abstand interpretiert werden. Die Atomabstände von γ -MnS im Tetraeder sind mit $2.411 \text{ \AA}$ bzw. $2.434 \text{ \AA}$ etwas kleiner als die von α -MnS mit $2,60 \text{ \AA}$ [167], was nach [7, 11] in etwas höheren Bandlückenenergien von γ -MnS ($3,48 - 3,55 \text{ eV}$) gegenüber α -MnS ($3,25 - 3,32 \text{ eV}$) resultiert.

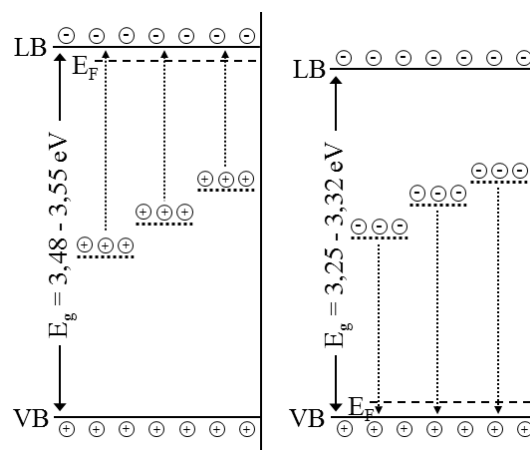


Abb. 4.3.12: Bändermodelle der sich beim Sputterprozess bildenden Mn_xS_y -Phasen, α -MnS (links) und γ -MnS (rechts). Es sind die fundamentale Bandlücke E_g mit Fermi-Niveau E_F zwischen Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) sowie die dazwischen liegenden Intrabandzustände (gestrichelte Linien) abgebildet. Da es sich bei α -MnS um eine n-leitende Verbindung handelt, werden die Zustände in der Lücke sehr wahrscheinlich von energetisch tiefliegenden Donatoren (+) verursacht. Im Fall von γ -MnS liegt hingegen ein p-leitendes Material vor und es werden energetisch tiefliegende Akzeptoren (-) als Ursache angenommen.

Da die durch S- bzw. Mn-Fehlstellen hervorgerufenen Zustände tief in der Bandlücke liegen (Abb. 4.3.12), ist ihre Ionisierungswahrscheinlichkeit gering und damit ihr Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit klein. Da diese jedoch ebenfalls in Abhängigkeit der Temperatur sowie der auftretenden Phase variiert (Abb. 4.3.11), könnten theoretisch unerlaubte Intrabandzustände, angeregt durch Erzeugung eines Lochs im $3d^{2+}$ -Band und eines Elektrons im $3d^{+}$ -Band ($\text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{+}$), hierfür verantwortlich sein [175].

4.3.3 Elektrochemische Charakterisierung

An Hand der opto-elektrischen Untersuchungen (Kap.4.3.2) zeigte sich, dass die Mn_xS_y -Schichten auf Grund ihrer hohen spezifischen Widerstände nur eingeschränkt geeignet sind für eine elektrochemische Charakterisierung. Es wurden daher exemplarisch an phasenrein auftretenden Schichten der beiden MnS-Modifikationen (α -MnS und γ -MnS) elektrochemische Messungen mittels Zyklovoltammetrie (s. Kap. 3.4.1) durchgeführt. Die zu untersuchenden Dünnschichten wurden im Potentialbereich 1,15 - 2,0 V/RHE vermessen, wobei N_2 -gespülte 0,5 M H_2SO_4 (pH 0) als Elektrolyt diente.

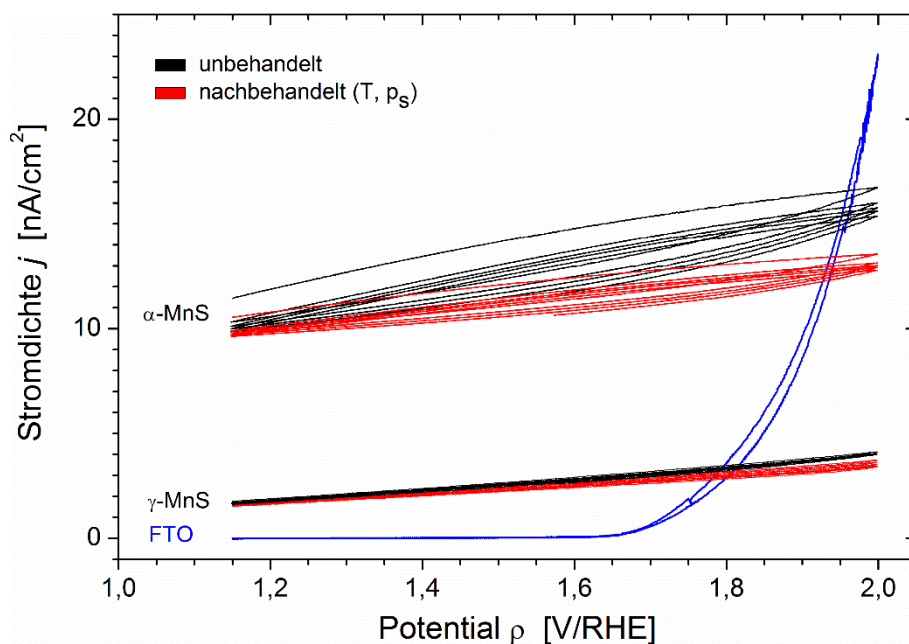


Abb. 4.3.13: I-U-Kennlinien von γ -MnS- bzw. α -MnS-Schichten, aufgenommen vor (schwarze Kurven) und thermisch nachbehandelt unter hohem Schwefeldruck (rote Kurven). Die Dünnschichten wurden mittels reaktivem Magnetron-Sputtern ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$, $p = 1 \text{ Pa}$) auf FTO-Substraten bei 25°C (γ -MnS) bzw. 350°C (α -MnS) abgeschieden. Die elektrochemischen Messungen wurden in N_2 -gespülter 0,5 M H_2SO_4 (pH 0) durchgeführt. Die Zyklovoltammogramme zeigen das elektrochemische Signal der ersten fünf potentiostatischen Zyklen. Um Interferenzen mit dem Substrat zu vermeiden, ist das Signal eines unbeschichteten FTO-Substrats (blaue Kurve) ebenfalls dargestellt.

Abbildung 4.3.13 zeigt Zyklovoltammogramme einer phasenrein auftretenden α -MnS- (25°C) bzw. γ -MnS-Schicht (350°C) sowie eines FTO-Substrats. Es ist das elektrochemische Verhalten der Dünnschichten im unbehandelten Zustand und nach thermischer Behandlung in evakuierten Quarzglasampullen dargestellt. Beide Mn_xS_y -Phasen verhalten sich elektrochemisch sehr ähnlich. Mit wachsendem Potential steigt die Stromdichte diskret linear an, was dem Verhalten eines ohmschen Widerstandes entspricht. Halbleiter-Elektroden, wie sie für die Wasser-oxidation verwendet werden, weisen normalerweise einen differentiellen Widerstand auf, der der sog. Shockley-Gleichung folgt [157, 176]. Das lineare Verhalten der I-U-Kennlinien der Mn_xS_y -Schichten ist sehr wahrscheinlich auf einen hohen internen Widerstand des Materials oder auf die Ausbildung einer dünnen isolierenden Deckschicht zurückzuführen. Da bei einem ohmschen Widerstand auf Grund der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Metallionen elektrische in thermische Energie umgewandelt wird, ist dies bei Halbleitern unerwünscht, um

Schäden an diesen zu vermeiden [37]. Die Stromdichten sinken mit jedem weiterem CV-Durchlauf kontinuierlich leicht ab, was auf eine Reaktion hindeutet, bei dem sich das Material sukzessive verändert. Obwohl die Mn_xS_y -Schichten nach der Elektrochemie sowohl makro- als auch mikroskopisch keine Alterationserscheinungen erkennen lassen, kann eine korrosionsbedingte Abnahme der Stromdichten nicht ausgeschlossen werden. Ein Unterschied ist bei den Mn_xS_y -Phasen jedoch bezüglich der Höhe der Stromdichten zu beobachten. Während für α -MnS potentialabhängige Stromdichten von 10 - 17 nA/cm² zu beobachten sind, liegen diese für γ -MnS lediglich bei 1,5 - 2,0 nA/cm². Die Differenz entspricht Faktor 7 - 8, was mit den dazugehörigen Widerstandsmessungen (s. Kap.4.3.2) korreliert, bei denen γ -MnS 10-fach höhere spezifische Widerstände als α -MnS zeigt. Die in evakuierten Quarzglasampullen thermisch nachbehandelten Schichten lassen im Vergleich mit den ungetemperten Proben keinen signifikanten Unterschied erkennen. Es existiert ebenfalls ein linearer Zusammenhang zwischen Stromdichte und angelegtem Potential, wobei die gemessenen Ströme bei den getemperten Schichten etwas niedriger sind. Dies steht im Einklang mit den geringfügig höheren Widerständen, die nach der thermischen Behandlung beobachtet werden. Unter Belichtung kann trotz ausgeprägter Bandlücke (s. Kap 4.3.2) bei keiner der Mn_xS_y -Schichten ein Photoeffekt beobachtet werden, da dieser auf Grund der hohen spezifischen Schichtwiderstände entweder sehr klein ist oder unterdrückt wird.

4.4 Ergebnisse und Diskussion - Manganoxide (Mn_xO_y)

4.4.1 Strukturelle und kristallchemische Charakterisierung

Die in dieser Arbeit charakterisierten Manganoxide wurden in Form dünner Schichten mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik unter ausgewählten Sputterbedingungen mit einheitlichen Schichtdicken von ca. 100 nm (3 - 5 nm/ min) abgeschieden (s. Kap. 3.1.1.3). Die strukturelle und kristallchemische Charakterisierung der Schichten erfolgte mit Hilfe von XRD, REM sowie TEM.

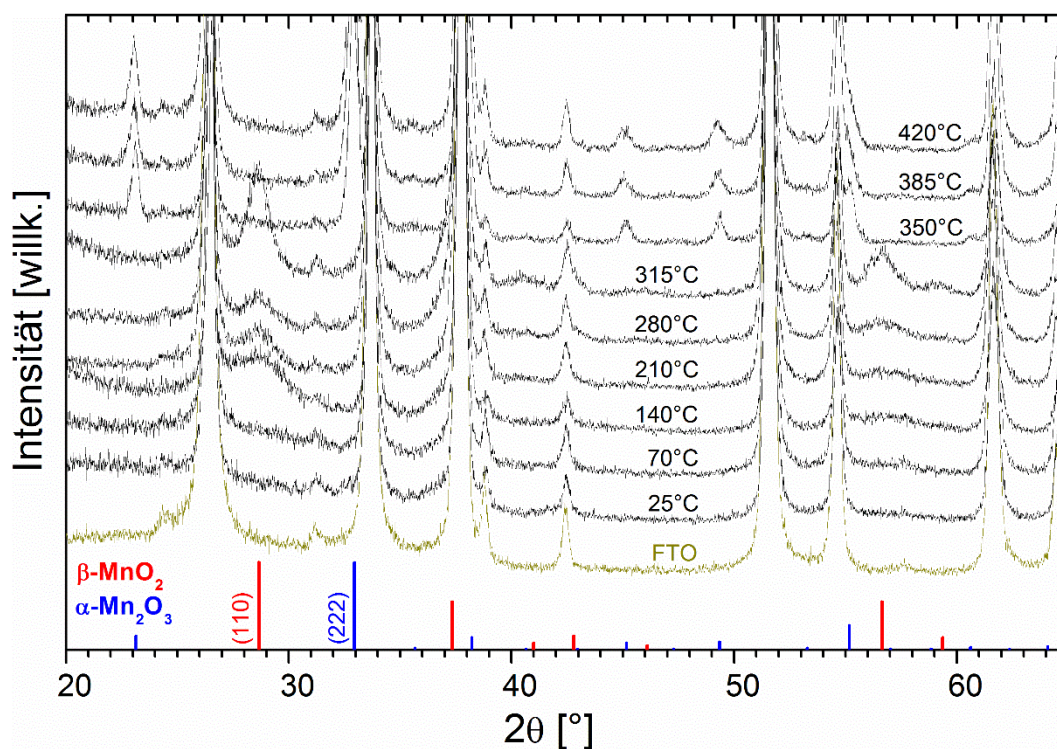


Abb. 4.4.1: Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) Mn_xO_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Abscheidungstemperatur, sowie des FTO-Substrats (ockerfarben). Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die statistische Intensitätsverteilung eines idealen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Pulvers (JCPDS: 41-1442; blau) bzw. $\beta\text{-MnO}_2$ -Pulvers (JCPDS: 24-0735; rot) in Form unterschiedlich hoher Balken abgebildet. Für $T \leq 70^\circ\text{C}$ sind die Schichten röntgenamorph, können jedoch über EDX der stöchiometrischen Zusammensetzung MnO_2 zugeordnet werden. Im Temperaturbereich $140 \leq T \leq 315^\circ\text{C}$ kann $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusit) und ab $T \geq 350^\circ\text{C}$ $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (Bixbyit) als stabile Phase nachgewiesen werden. Durch Vergleich der Intensitätsverteilung der Phasen der JCPDS-Datenbank mit den gemessenen Diffraktogrammen kann auf eine statistische Verteilung der Kristallite in den Filmen geschlossen werden. Die Indizierung weiterer charakteristischer Röntgenreflexe ist an Hand von Tabelle 4.4.1 möglich.

Abbildung 4.4.1 zeigt Röntgendiffraktogramme der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Phasen sowie eines unbeschichteten FTO-Substrats. Die Intensitätsverteilung der charakteristischen Röntgenreflexe (Tab. 4.4.1) von $\beta\text{-MnO}_2$ bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ sind ebenfalls als rote bzw. blaue Balken am unteren Bildrand dargestellt. Alle Dünnschichten wurden hierbei mittels GIXRD mit $\theta = 0,5^\circ$ und einer Messzeit von 5 s pro Schrittweite untersucht, da mit dem herkömmlichen $\theta/2\theta$ -Verfahren keine Informationen zur vorliegenden Phase erzielt werden konnten.

Tab. 4.4.1: Millersche Indizes (hkl) der dominant auftretenden Röntgenreflexe von β - MnO_2 und α - Mn_2O_3 mit den dazugehörigen 2θ -Werten [°].

(hkl)	β - MnO_2 (JCPDS: 24-0735)	α - Mn_2O_3 (JCPDS: 41-1442)
(110)	28,670°	
(101)	37,432°	
(211)	56,645°	23,136°
(222)		32,950°
(440)		55,176°

In den Diffraktogrammen ist erkennbar, dass die Mn_xO_y -Schichten bis zu einer Temperatur von $T \leq 70^\circ\text{C}$ röntgenamorph sind. Mit Hilfe von EDX-Messungen konnte die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Schichten jedoch MnO_2 zugeordnet werden. Im Temperaturbereich $140^\circ\text{C} \leq T \leq 315^\circ\text{C}$ existiert tetragonales β - MnO_2 (Pyrolusit), während bei $T \geq 350^\circ\text{C}$ kubisches α - Mn_2O_3 (Bixbyit) abgeschieden wird (Abb. 4.4.1). Die bei 350°C abgeschiedene Schicht zeigt gegenüber den anderen α - Mn_2O_3 -Filmen eine leichte Verschiebung der Röntgenreflexe zu kleinen 2θ -Werten, bestimmt an Hand des dominanten (222)-Reflexes. Die Verschiebung beträgt ca. $0,125^\circ$, was einer Verkleinerung der Gitterkonstanten ($a_{222} = 2,716112 \text{ \AA}$) um ca. $0,01 \text{ \AA}$ bzw. $0,37 \%$ entspricht. Die dadurch kleinere Elementarzelle deutet auf eine höhere Fehlstellendichte bei der unter 350°C gesputterten α - Mn_2O_3 -Schicht hin. Das temperaturabhängige Auftreten der Mn_xO_y -Phasen steht in guter Übereinstimmung mit den o. g. thermodynamischen Berechnungen. Ein bevorzugt orientiertes Kristallwachstum ist bei keiner der beiden Phasen zu beobachten, da die Peakintensitäten der β - MnO_2 - (JCPDS: 24-0735) bzw. α - Mn_2O_3 -Schichten (JCPDS: 41-1442) den Werten der JCPDS-Datenbank entsprechen.

Die mittlere Kristallitgröße der Mn_xO_y -Schichten wurde mittels Scherrer-Gleichung [118] ermittelt, wofür bei β - MnO_2 der (110)-Röntgenreflex und bei α - Mn_2O_3 der (222)-Röntgenreflex herangezogen wurde. Mit steigender Abscheidetemperatur nimmt die Kristallitgröße bei beiden Phasen kontinuierlich zu, was in den Diffraktogrammen an Hand der abnehmenden Röntgenreflexbreite erkennbar ist (Abb. 4.4.1). Für β - MnO_2 wachsen die Kristallite hierbei mit zunehmender Temperatur von $0,9 \text{ nm}$ auf $2,0 \text{ nm}$, während sie für α - Mn_2O_3 von $16,5 \text{ nm}$ auf $18,9 \text{ nm}$ ansteigen. Im Temperaturbereich der Phasenumwandlung, zwischen 315°C und 350°C , ist ein Sprung in den Kristallitgrößen von $2,0 \text{ nm}$ auf $16,5 \text{ nm}$ zu beobachten (Abb. 4.4.2). Neben der mehr als doppelt so großen Gitterkonstanten des kubischen α - Mn_2O_3 ($a = 9,411 \text{ \AA}$ [71]) gegenüber dem tetragonalen β - MnO_2 ($a = 4,4041 \text{ \AA}$, $c = 2,8765 \text{ \AA}$ [82]), dürfte eine Ostwald-Reifung für die Kornvergrößerung verantwortlich sein [180]. Bei dieser lagern sich die bei höheren Temperaturen umgewandelten β - MnO_2 -Teilchen nach struktureller Rekonstruktion zu größeren einkristallinen Bereichen zusammen, wodurch die Grenzflächenenergie reduziert wird. Eine entscheidende Rolle scheint hierbei die dominant auftretende kristallographische Orientierung während des Kristallwachstums zu spielen, da die Kristallite bei α - Mn_2O_3 um den Faktor 8 größer sind als für β - MnO_2 . Während bei α - Mn_2O_3 der Einbau bevorzugt an Netzebenen parallel zu $\{111\}$ erfolgt, die über eine Vielzahl der energetisch günstigen „Kink“-Positionen verfügen, geschieht dies bei β - MnO_2 bevorzugt an Flächen (110), die energetisch ungünstiger sind.

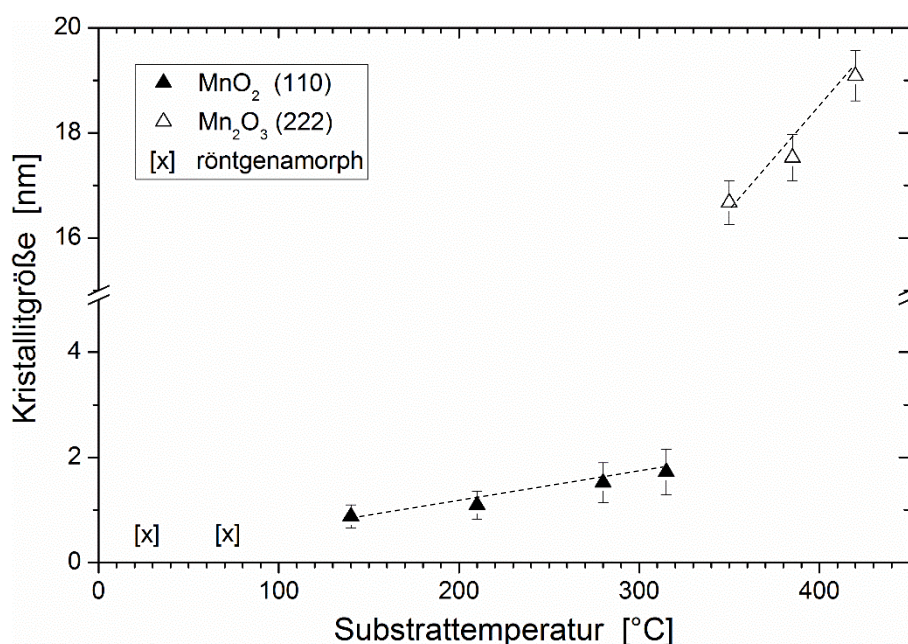


Abb. 4.4.2: Mittlere Kristallitgröße der gesputterten Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Die Berechnung der Kristallitgröße erfolgte für $\beta\text{-MnO}_2$ an Hand des (110)-Röntgenreflexes und für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ mittels des (222)-Röntgenreflexes. Da die Schichten bei $T \leq 70^\circ\text{C}$ trotz Messung unter streifendem Einfall röntgenamorph sind, können für diese keine Werte bestimmt werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Kristallitgröße kontinuierlich zu, sie liegen hierbei für $\beta\text{-MnO}_2$ zwischen 0,9 nm und 2,0 nm und für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ im Bereich von 16,5 - 18,9 nm. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Abbildung 4.4.3 zeigt hochaufgelöste REM-Aufnahmen in der Aufsicht von $\beta\text{-MnO}_2$ - bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten, abgeschieden im Temperaturbereich des Phasenübergangs (315°C - 385°C). Als Referenz ist ebenfalls ein unbeschichtetes FTO-Substrat abgebildet, da es die Grundstruktur mit SnO_2 -Kristalliten im μm -Bereich darstellt, auf der die Mn_xO_y -Phasen aufgewachsen sind.

Die $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten zeigen in den REM-Aufnahmen eine gleichförmige Bedeckung des FTO-Substrats, unabhängig von der Abscheidungstemperatur. $\beta\text{-MnO}_2$ überlagert die FTO-Kristalle hierbei vollständig als strukturarme Schicht, in der isoliert schwach definierte Kanten erkennbar sind. Einzelne Kristallite sind nicht identifizierbar, da deren Größe unterhalb der Auflösungsgrenze des REMs liegt (Abb. 4.4.3).

Die $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten besitzen hingegen eine deutlich höhere Kristallinität, was gut mit den berechneten Kristallitgrößen (Abb. 4.4.2) korreliert. Auf der Oberfläche der FTO-Kristalle ist eine homogene Schicht aus polygonen Kristalliten bzw. Kristallitaggregaten, mit dreiecks- bzw. rhombenförmigen Querschnitten, erkennbar (Abb. 4.4.3). Diese entsprechen den diagonalen Schnittebenen eines Würfels, was in guter Übereinstimmung mit den dominierenden kristallographischen Orientierungen von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ in den XRDs (Abb. 4.4.1) steht. Mit zunehmender Temperatur ist für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ zudem ein leichter Anstieg der Kristallinität zu beobachten, was sich im Größenwachstum der Kristallite und der Ausbildung der Kristallflächen äußert (Abb. 4.4.3).

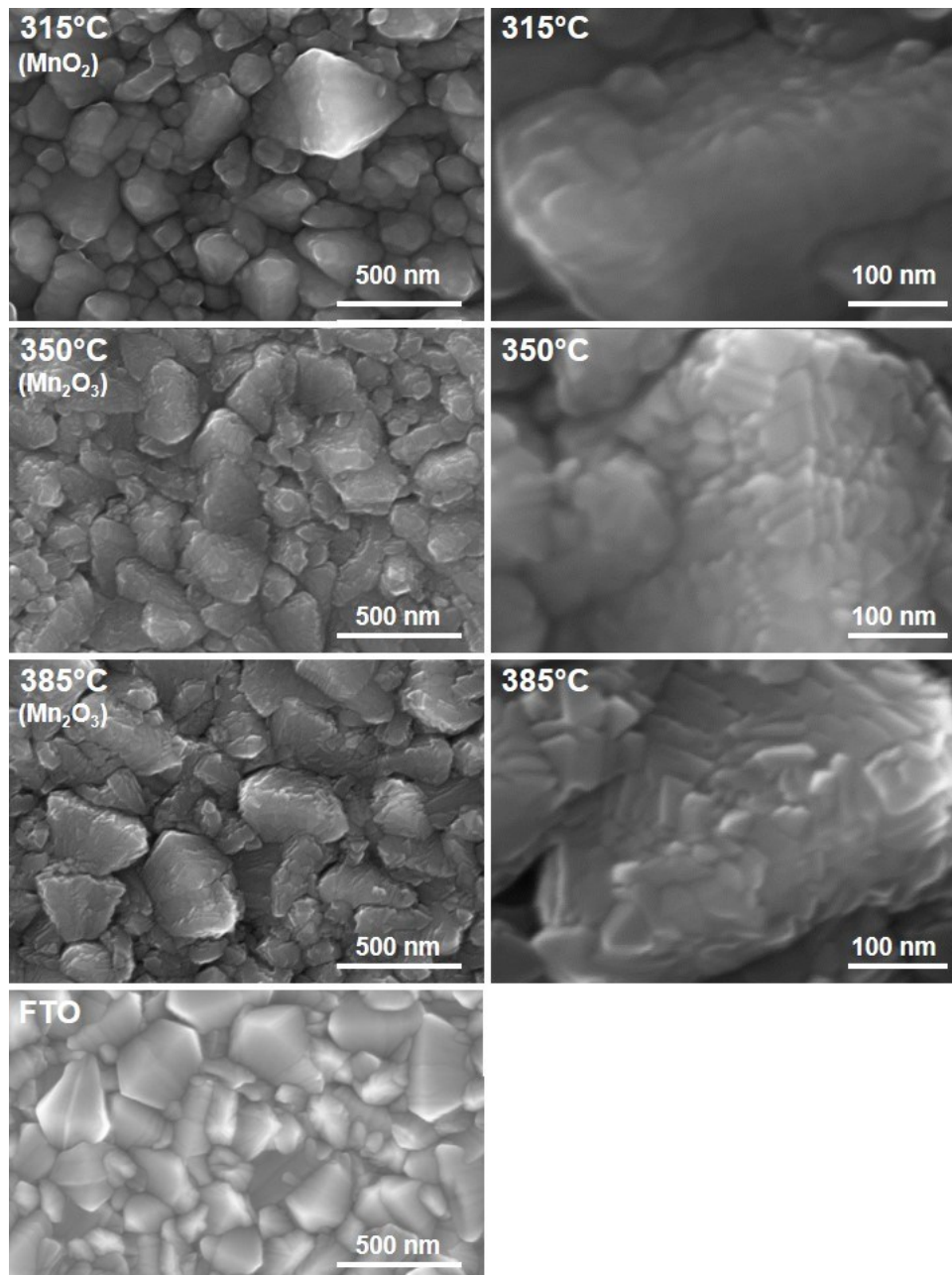


Abb. 4.4.3: REM-Aufnahmen (SE-Modus) in der Aufsicht auf $\gamma\text{-MnO}_2$ - bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten, abgeschieden auf FTO-Substraten. Die Dünnschichten wurden mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$) im Temperaturbereich des Phasenübergangs ($315 - 385^\circ\text{C}$) hergestellt. Die Bilder auf der linken Seite zeigen Aufnahmen in 150.000-facher Vergrößerung und auf der rechten Seite dieselben Proben in 650.000-facher Vergrößerung. Während für $\beta\text{-MnO}_2$ (315°C) eine wenig differenzierte Bedeckung der FTO-Kristallite erkennbar ist, zeigen die $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten bei 350°C bzw. 385°C deutlich Kristallite bzw. Kristallitaggregate mit $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Flächen, deren Kristallitgröße und Ausprägung mit steigender Temperatur zunimmt.

Abbildung 4.4.4 zeigt HR-TEM-Querschnittsaufnahmen einer bei 350°C abgeschiedenen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht auf FTO. Die Schicht ist homogen-kompakt aufgebaut und wurde mit ca. 80 nm Schichtdicke auf den FTO-Kristalliten abgeschieden. Die gezähnte Morphologie der $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht deutet darauf hin, dass sie sich aus einzelnen Kristalliten zusammensetzt. In

der Vergrößerung des Kontaktbereichs zwischen gesputterter Schicht und Substrat kann man an Hand der unterschiedlich orientierten Netzebenenscharen erkennen, dass sich die Schicht aus mehreren Kristalliten, mit Größen bis 20 nm aufbaut. Deren unterschiedliche Orientierungen sind exemplarisch durch weiße Linien hervorgehoben.

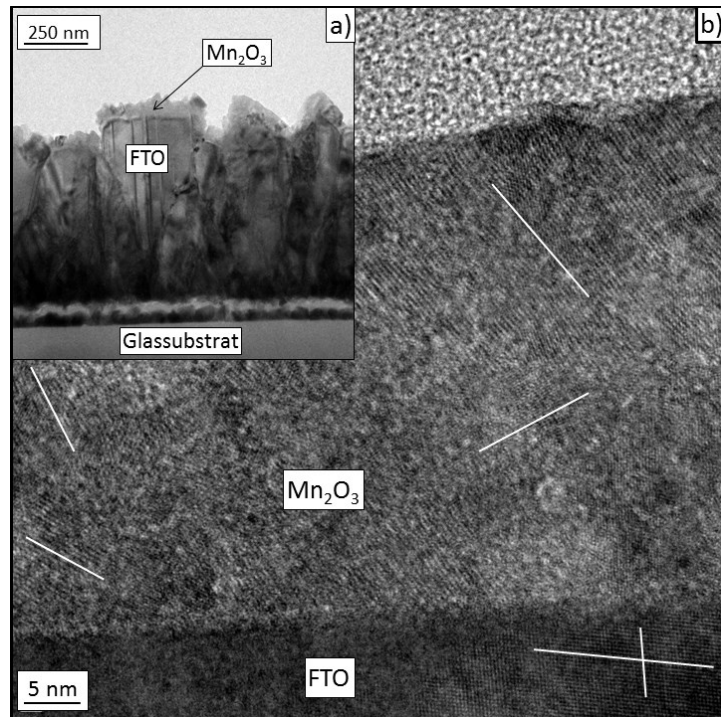


Abb. 4.4.4: TEM-Querschnittsaufnahmen (Hellfeld) einer bei 350°C abgeschiedenen ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht auf FTO. (a) Abfolge von Glassubstrat mit FTO-Schicht und der darauf homogen abgeschiedenen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht. (b) Hochaufgelöste Vergrößerung des Kontaktbereichs zwischen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ und FTO. Man kann erkennen, dass sich die Schicht aus vielen einzelnen, unterschiedlich orientierten Kristalliten aufbaut, deren Orientierungen exemplarisch durch weiße Linien hervorgehoben sind. Eine Indizierung dieser wurde nicht durchgeführt.

4.4.2 Opto-elektrische Charakterisierung

Energie der direkten Bandlücke und Absorptionsvermögen

Um die Energie der direkten Bandlücke zu bestimmen, wurden die gesputterten Dünnschichten mittels UV/Vis-Spektroskopie (Kap. 3.3.1) im Wellenlängenbereich von 1200 - 300 nm (1,1 - 4,1 eV) untersucht. Die Darstellung der Messergebnisse erfolgte in sogenannten Tauc-Plots, da in diesen der optische Bandübergang bei einer Auftragung von E_{Ph} gegen $(\alpha \cdot E_{\text{Ph}})^2$ als linearer Bereich erscheint [148] (s. Kap. 4.1.2).

Abbildung 4.4.5 zeigt Tauc-Plots der optischen Spektren der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten. Die Spektren lassen sich hierbei an Hand ihres Absorptionsverhaltens in zwei Gruppen untergliedern, die jeweils einer der beiden Mn_xO_y -Phasen eindeutig zugeordnet werden können.

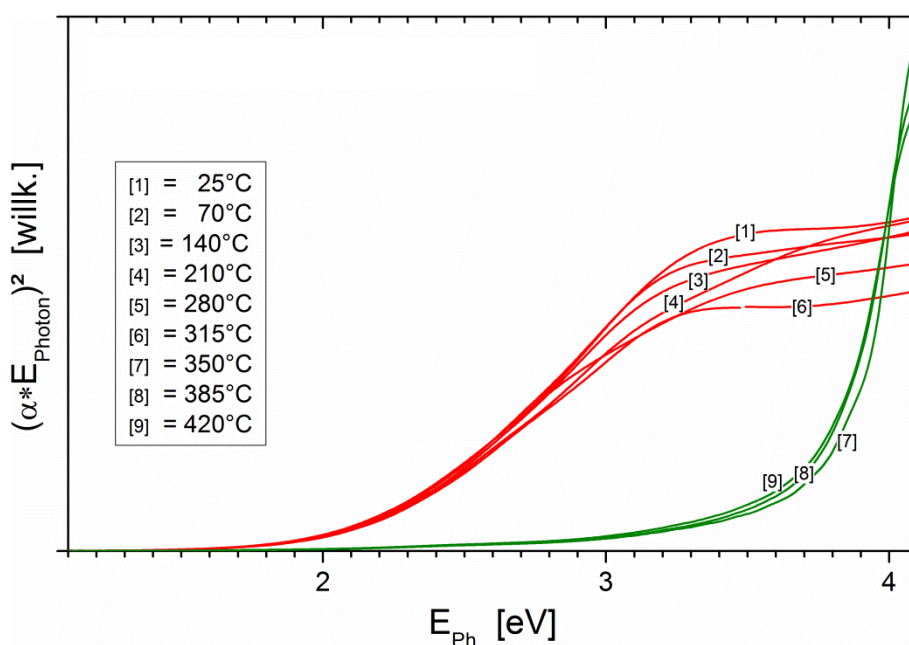


Abb. 4.4.5: Tauc-Plot der optischen Spektren der gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{O}_2\text{:Ar} = 1\text{:}1$, $p = 1 \text{ Pa}$) Mn_xO_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Die Absorptionsspektren sind in zwei Gruppen unterteilbar, die jeweils einer der beiden Mn_xO_y -Phasen zugeordnet werden können. Die zwischen 25°C und 315°C gebildeten $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten (rote Kurven) besitzen direkte Bandlücken, die mit zunehmender Abscheidungs-temperatur kontinuierlich von ca. 2,2 eV auf 2,15 eV abnehmen. Die im Temperaturbereich 350 - 420°C abgeschiedenen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten (grüne Kurven) zeigen deutlich höhere direkte Bandlücken, die mit steigender Temperatur von ca. 3,80 eV auf 3,75 eV abnehmen. Die Absorptionsspektren der gesputterten Mn_xO_y -Schichten verlaufen innerhalb des Existenzbereiches einer Phase nahezu uniform.

Innerhalb des Existenzbereiches einer Phase sind die Absorptionsspektren der Mn_xO_y -Schichten unabhängig von der Abscheidungs-temperatur sehr ähnlich ausgebildet. Die $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten zeigen mit abnehmender Photonenenergie bis ca. 3,3 eV ein plateauartiges Absorptionsverhalten, an das sich ein relativ flach verlaufender, linearer Anstieg anschließt, was auf Intrabandzustände nahe der Bandkante hindeutet. Sinkt die Energie weiter, so setzt sich die Absorptionskurve in einem exponentiell ausgebildeten, gestreckten Ausläufer fort, der auch

als Urbach-Ausläufer bezeichnet wird [181]. Ein ähnliches optisches Verhalten ist bei den $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten zu beobachten. Unabhängig von der Temperatur zeigen deren Absorptionsspektren ebenfalls ein nahezu uniformes Aussehen, wobei die fundamentale Bandlücke bei höheren Energien einsetzt und einen steileren Anstieg besitzt als bei $\beta\text{-MnO}_2$.

Die ermittelten Bandlückenenergien für $\beta\text{-MnO}_2$ von ca. 2,15 - 2,2 eV entsprechen einem Wellenlängenbereich von ca. 565 - 575 nm, was im sichtbaren Lichtspektrum mit einem grün-gelben Farbton korreliert. Die $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten zeigen hingegen einen orangebraunen Farbton, der mit steigender Temperatur dunkler wird (Abb. 4.4.8). Dieser Farbeindruck, der durch additive bzw. subtraktive Farbsynthese entstehen kann [162], wird sehr wahrscheinlich durch Intrabandzustände (Sauerstoff-Fehlstellen oder andere Defekte) in der Bandlücke verursacht [37]. Dies äußert sich im flach verlaufenden Anstieg der Bandlücke sowie dem lang gestreckten Urbach-Ausläufer, der den Energiebereich des rötlichen bis grünlichen (1,7 - 2,2 eV) Anteils des Farbspektrums abdeckt (Abb. 4.4.5).

Bei kristallinen Materialien, wie den hier vorliegenden Mn_xO_y , wird der Urbach-Ausläufer durch thermische Unordnung bei hohen Temperaturen, wie sie z. B. in der Sputterkammer herrschen, durch vibrationsbedingte atomare Dislokation verursacht werden. Die räumliche Ausbreitung der thermischen Unordnung entspricht hierbei etwa den interatomaren Abständen und führt zu einer exponentiellen Änderung der Potentialenergie der Elektronen [183]. Dieser Effekt ist ebenfalls im Zustandsdichte-Energie-Diagramm, das eine vereinfachte Darstellungsform der Bandstrukturen, d. h. die Beschreibung der Zustände von Elektronen und Löchern im Impulsraum, darstellt, zu beobachten (Abb. 4.4.6). Die durch Gauß-Verteilung gekennzeichneten Zustandsdichten im Valenzband (VB) bzw. Leitungsband (LB) erweitern sich hierbei um exponentielle Ausläufer an den Bandkanten. Neben den Band-Band-Übergängen treten hierbei ebenfalls Übergänge aus besetzten Zuständen des VB in die Ausläufer des LB sowie aus den Ausläufer des VB in das LB auf. Es können ebenfalls Übergänge aus VB-Ausläufer in LB-Ausläufer stattfinden. Im Vergleich mit den anderen Übergängen finden diese jedoch selten statt und liegen meist energetisch im Nahen bis Mittleren IR-Bereich [183].

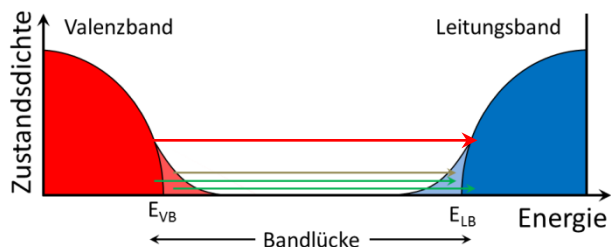


Abb. 4.4.6: Zustandsdichte-Energie-Diagramm eines halbleitenden Materials. Es sind neben dem Band-Band-Übergang (Bandlückenenergie; roter Pfeil) die drei möglichen Elektronenübergänge erkennbar, die für das Auftreten des Urbach-Ausläufers in den Absorptionsspektren verantwortlich sind: Übergänge aus besetzten Zuständen des Valenzbands (VB) in die Ausläufer des Leitungsbands (LB) oder aus den Ausläufern des VB in das LB (grüne Pfeile) sowie Übergänge aus besetzten Zuständen der VB-Ausläufer in LB-Ausläufer (grauer Pfeil).

Die im Temperaturbereich von 25 - 315°C abgeschiedenen $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten besitzen in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur direkte Bandlücken von ca. 2,20 - 2,15 eV, während die von 350 - 420°C gesputterten $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten Energielücken von 3,80 - 3,75 eV zeigen (Abb. 4.4.5). Die Bandlückenenergie nimmt bei beiden Mn_xO_y -Phasen mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab, was durch eine temperaturbedingte Dichte an Punktdefekten (O_2 -Fehlstellen) erklärt werden könnte. Nimmt man an, dass sich mit steigender Abscheidungs-temperatur weniger Fehlstellen (Defekte) ausbilden, so verschiebt sich der mittlere Atomabstand und verbunden damit die Gleichgewichtsgitterkonstante zu höheren Werten [37, 149]. Zwischen den einzelnen Atomen des Kristallgitters herrscht ein temperaturabhängiges Bindungspotential, das sich aus dem anziehenden (Coulomb-)Potential sowie einem abstoßenden Potential zusammensetzt (Abb. 4.4.7). Vergrößert sich dieser Radius, so steigt hierdurch der von der Bandlücke abzuziehende Beitrag und die Bandlückenenergie sinkt auf Grund des asymmetrischen Verlaufs des (Bindungs-) Potentials [37, 149].

Da die temperaturbedingte Änderung der Bandlückenenergie bei den Mn_xO_y -Phasen sehr gering ist ($\Delta E_g \leq 0,05$ eV), ist in den dazugehörigen Röntgendiffraktogrammen (s. Kap. 4.4.1) prinzipiell kein relativer Versatz der Röntgenreflexe zu beobachten, der auf eine Gitterexpansion hindeutet.

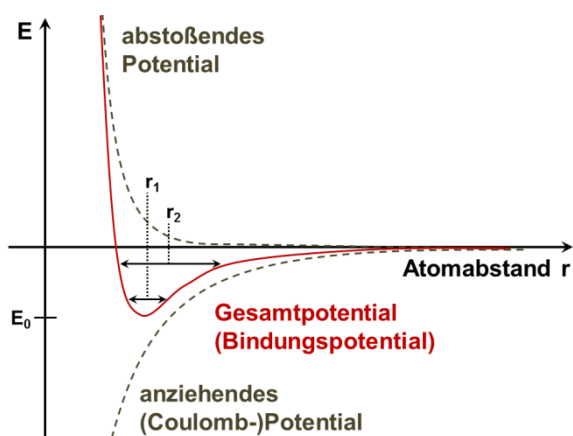


Abb. 4.4.7: Schematische Darstellung des Verlaufs der Energie (Bindungspotential) als Funktion des mittleren Atomabstands r im Kristallgitter, nach [123]. Mit zunehmender Temperatur steigen der Atomabstand und die Energie auf Grund des asymmetrischen Verlaufs der Potentialkurve an.

Für $\beta\text{-MnO}_2$ kann des Weiteren, auf Grund der geringen Kristallitgrößen, ein Größenquantisierungseffekt als Ursache für die geringfügige Blauverschiebung der Bandlückenenergie angenommen werden. Bei diesem Effekt, der bei halbleitenden Materialien mit Kristallitgrößen kleiner der De-Broglie-Wellenlänge (Welle-Teilchen-Dualismus) auftritt, hängt die Energie der durch Fluoreszenz ausgestrahlten Photonen nicht vom Material, sondern von der Größe der Kristallite ab. Das bedeutet, die Bandlücke kann über Variation der Kristallitgröße eingestellt werden. Mit fallenden Teilchenradius werden kleinere Wellenlängen (bzw. größere Photonenenergien) emittiert, weshalb eine Vergrößerung der Bandlücke (Blauverschiebung) beobachtet werden kann [37, 149]. Da bei den $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten mit steigender Kristallitgröße ($\leq 0,9$ nm $\rightarrow$ 2 nm) die Energie der Bandlücke leicht abnimmt (2,20 eV $\rightarrow$ 2,15 eV), könnte der Größenquantisierungseffekt durchaus eine Rolle bei Bildung der Dünnschichtfarbe spielen.

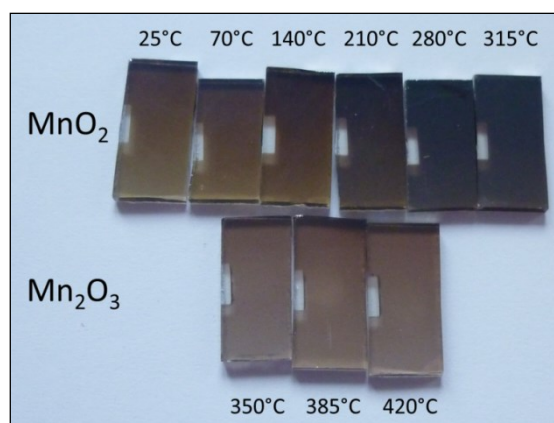


Abb. 4.4.8: Mn_xO_y -Schichten auf Quarzglas, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Die $\gamma\text{-MnO}_2$ -Schichten zeigen einen orangebräunlichen Farbton, der mit steigender Temperatur (v.l.n.r.) graduell dunkler wird. Der optische Farbeindruck der $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten ist ebenfalls orangebraun, jedoch ist eine leicht rötliche Farbnuance im Vergleich zu $\beta\text{-MnO}_2$ erkennbar. Der Farbton wird hierbei durch angeregte Intrabandzustände (höchstwahrscheinlich O_2 -Fehlstellen) verursacht, da sich die Bandlückenenergien von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ im Bereich langwelliger UV-Strahlung befinden und die Schichten damit transparent sein sollten.

Die mit steigender Abscheidetemperatur abnehmenden Bandlücken der $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten von ca. 3,80 - 3,75 eV entsprechen einem Wellenlängenbereich von ca. 330 - 325 nm. Dieser liegt im Bereich langwelliger UV-Strahlung und befindet sich somit außerhalb des sichtbaren Lichtspektrums, wodurch die Schichten transparent erscheinen sollten. Der optische Farbeindruck der $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten ist jedoch orangebraun mit leicht rötlicher Farbnuance (Abb. 4.4.8) und ähnelt damit stark dem Farbton der $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten. Der Urbach-Ausläufer in den Spektren von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ erstreckt sich nahezu über den gesamten Energiebereich des Farbspektrums und schließt damit ebenfalls den Bereich der Bandlücke und des Urbach-Ausläufers der $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten mit ein. Es kann daher vermutet werden, dass der Farbton bei $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ durch ähnliche Intrabandzustände wie bei $\beta\text{-MnO}_2$ hervorgerufen wird.

Beide Mn_xO_y -Phasen verfügen über hohe Absorptionsvermögen ($\beta\text{-MnO}_2$: $7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$: $9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), die im Bereich anderer halbleitender Materialien für die Sauerstoffentwicklung, wie RuS_2 [61, 155] oder $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [171, 172] liegen.

Elektrische Leitfähigkeit und Seebeck-Koeffizient

Zur Charakterisierung grundlegender elektrischer Eigenschaften der abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten wurden deren elektrische Leitfähigkeit und deren Seebeck-Koeffizient untersucht.

Die Mn_xO_y -Schichten zeigen unter den gewählten Sputterprozessbedingungen eine deutliche Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von der Abscheidungstemperatur. Mit steigender Temperatur nehmen die Schichtwiderstände hierbei ab, während der Seebeck-Koeffizient ansteigt (Abb. 4.4.9). Die Schichtwiderstände sinken zunächst zwischen 25°C und 315°C ($\beta\text{-MnO}_2$) kontinuierlich von 0,9 Ωcm auf 0,5 Ωcm . Anschließend nehmen sie bei 350°C ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) sprunghaft auf 0,22 Ωcm ab und fallen danach stetig bis auf 0,15 Ωcm bei 420°C. Ein reziprokes Verhalten ist für den Seebeck-Koeffizienten zu beobachten. Dieser steigt mit zunehmender Temperatur zunächst von -0,69 mV/K bei 25°C auf -0,66 mV/K bei 315°C ($\beta\text{-MnO}_2$) stetig an. Im Anschluss daran nimmt der Seebeck-Koeffizient sprunghaft auf -0,57 mV/K bei 350°C ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) zu und steigt danach stetig bis auf -0,55 mV/K bei 420°C an (Abb. 4.4.9). Das negative Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten korreliert mit einem n-leitenden Verhalten der Dünnschichten.

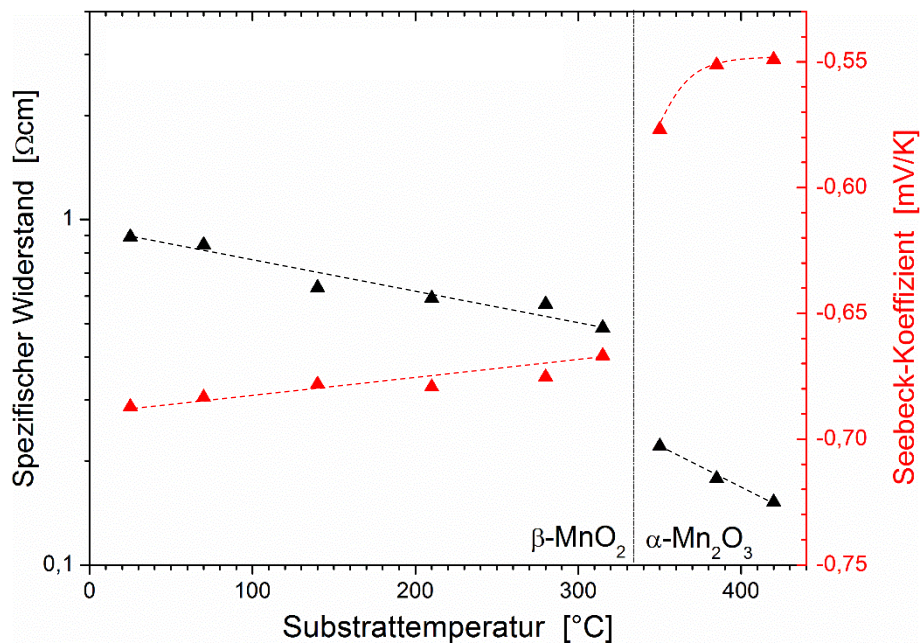


Abb. 4.4.9: Spezifischer Widerstand (schwarze Symbole) und Seebeck-Koeffizient (rote Symbole) der gesputterten Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Mit steigender Temperatur nimmt der spezifische Widerstand kontinuierlich ab, während der Seebeck-Koeffizient ansteigt. Im Bildungsbereich von $\beta\text{-MnO}_2$ ($T \leq 315^\circ\text{C}$) nehmen beide elektrischen Kennwerte nur geringfügig ab bzw. zu. Steigt die Temperatur weiter an, so sinken die Widerstände deutlich und der Seebeck-Koeffizient nimmt stark zu, was mit dem Phasenübergang zu $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ korreliert. Im Existenzbereich von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ist wie bei $\beta\text{-MnO}_2$ ein temperaturabhängiges Verhalten der elektrischen Kennwerte zu beobachten. Das negative Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten der Dünnschichten korreliert hierbei mit einem n-leitenden Verhalten. Die Fehlerbalken zeigen die Variationsbreite der Messergebnisse an.

Das negative Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten korreliert mit einem n-leitenden Verhalten der Mn_xO_y -Schichten, welches von Sauerstoff-Fehlstellen, die als Donatoren wirken, verursacht wird [186]. Da mit steigender Temperatur der Seebeck-Koeffizient kontinuierlich ansteigt, bedeutet dies, dass die Defektdichte und somit auch die Konzentration an Sauerstoff-Fehlstellen in den Dünnschichten vermutlich ebenfalls abnimmt. Hierdurch nimmt einerseits die Zahl der zur elektrischen Leitung zur Verfügung stehenden Ladungsträger ab, andererseits sinkt auch die Wahrscheinlichkeit der Streuung an (Kristall-)Defekten, wodurch die elektrische Leitfähigkeit zunimmt [39]. Die steigende Kristallinität (strukturelle Anpassung) der Schichten kann ebenfalls als Ursache für die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit angenommen werden, da sich hierbei die Zahl der elektrisch aktiven Haftstellen an den Korngrenzen verringert. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit der Mn-Oxide mit steigender Temperatur kann somit durch das Ausheilen von Defekten (abnehmende Defektdichte) sowie den Anstieg der Kristallinität (KG-Wachstum) in den Schichten erklärt werden.

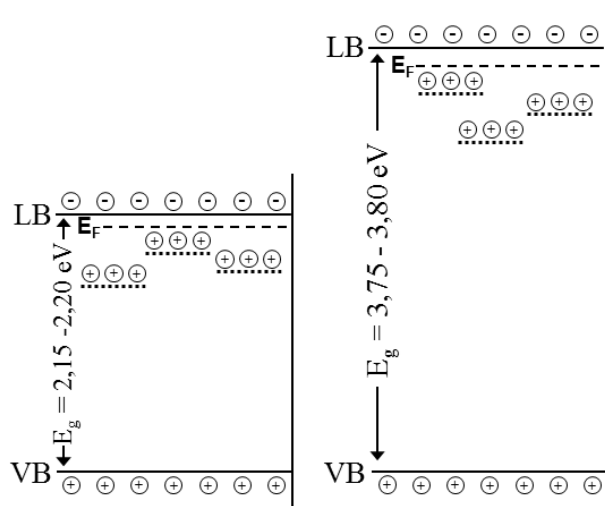


Abb. 4.4.10: Banddiagramme von $\beta\text{-MnO}_2$ (linke Graphik) und $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (rechte Graphik). Es sind die fundamentale Bandlücke zwischen Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) mit dem Fermi-Niveau E_F sowie die dazwischen liegenden Intrabandzustände (gestrichelte Linien) abgebildet. Da Sauerstoff-Fehlstellen als Ursache für die erhöhte Leitfähigkeit und die n-Leitung angenommen werden, sind diese als Donatoren (+) unterhalb des Fermi-Niveaus an der LB-Kante dargestellt.

Prinzipiell kann man das opto-elektrische Verhalten der Mn_xO_y -Schichten in zwei Abschnitte untergliedern, die mit den Temperaturbereichen, in denen $\beta\text{-MnO}_2$ bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ sich bilden, übereinstimmen (Abb. 4.4.5, 4.4.9). Der deutliche Sprung in den opto-elektrischen Eigenschaften nach dem Phasenwechsel ($315^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$) kann mit der Umwandlung vom tetragonalen ($\beta\text{-MnO}_2$) zum kubischen ($\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) Kristallsystem erklärt werden. Die räumliche Anordnung der Atome, die durch die Kristallsymmetrie bestimmt wird, ändert sich hierbei deutlich. Dies beeinflusst entscheidend die Bandstruktur (Abb. 4.4.10), die durch Wechselwirkung der atomaren Orbitale miteinander (Superpositionsprinzip) gekennzeichnet ist. Störungen der Periodizität der Kristallstruktur durch Defekte (z. B. Sauerstoff-Fehlstellen) leisten ebenfalls einen Beitrag zur Ausbildung der Bandstruktur, was durch die Bloch-Theorie [190] beschrieben wird.

Interessanterweise verhält sich $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ bezüglich der opto-elektrischen Eigenschaften gegensätzlich zu den diskutierten Kriterien (s. Kap. 1.2). Die hohe Bandlückenenergie ($\sim 3,8$ eV) scheint hierbei nicht an einen deutlich geringeren Mn-O-Abstand (Tab. 1.2.1) gebunden zu sein, wie im Fall der betrachteten Sulfide (Tab. 5.1). Die Struktur von $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ zeichnet sich durch eine komplexe Vernetzung von MnO_6 -Oktadern mit unterschiedlichem Verzerrungsgrad aus, die in Mn-O-Abstände von 1,875 - 2,306 Å resultieren. Die beobachtete Bandlücke steht hierbei vermutlich mit den deutlich verzerrten Oktaedern im Kristallgitter in Beziehung, was mit einer ungewöhnlich großen Elementarzelle ($Z = 16$) verbunden ist. Aus den unterschiedlichen Mn-O-Abständen kann zudem geschlossen werden, dass $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ ionische als auch kovalente Bindungsanteile besitzen muss. Ungeklärt bleibt hierbei, warum die gemessenen Leitfähigkeiten besser sind als im Fall des eher kovalenten $\beta\text{-MnO}_2$.

4.4.3 Elektrochemische Charakterisierung

Die Mn_xO_y -Schichten wurden mittels zyklischer Voltammetrie (s. Kap. 3.4.1) bei unterschiedlichen pH-Werten in N_2 -gespülter 1 M KOH (pH 14) bzw. 0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7) im Potentialbereich 1,0 - 1,75 V/RHE untersucht. Auf eine elektrochemische Charakterisierung im sauren Milieu wurde verzichtet, da aus der Literatur bekannt ist, dass sowohl $\beta\text{-MnO}_2$ als auch $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ unter diesen Bedingungen deutlich schlechtere elektrochemische Kennwerte besitzen [95, 177, 191].

In den Zyklovoltammogrammen (Abb. 4.4.11 - 12) sind aus Gründen der Übersichtlichkeit die Stromdichten des ersten und achten CV-Zyklus der Mn_xO_y -Schichten farbkodiert dargestellt. Als Referenzmaterialien wurden ebenfalls unbeschichtetes FTO-Substrat (grau) sowie gesputtertes RuO_2 (blau), eines der effektivsten Materialien für die Wasseroxidation [151, 152], untersucht und deren I-U-Kennlinien in die Graphen hinzugefügt.

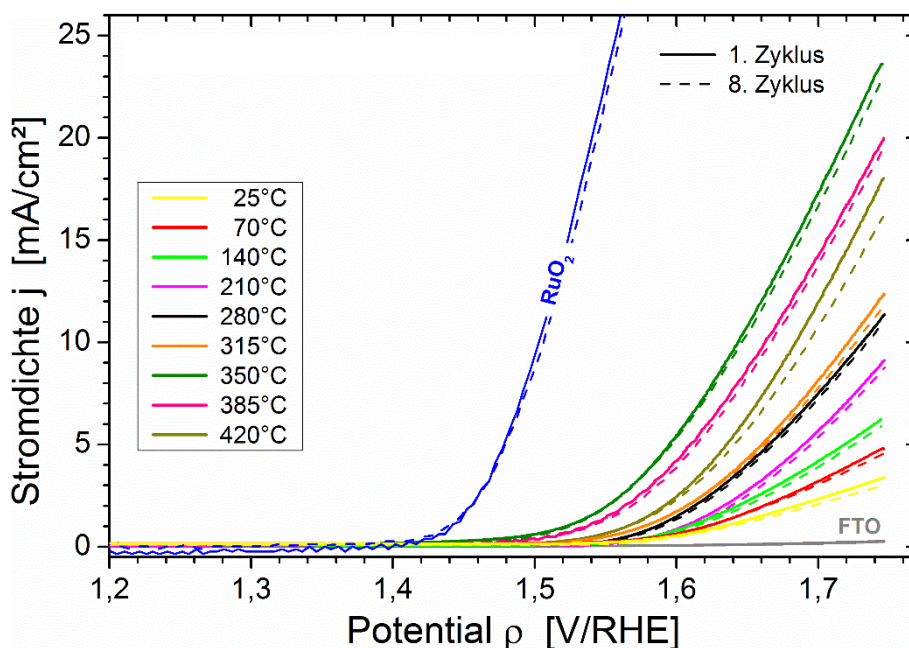


Abb. 4.4.11: I-U-Kennlinien der unter Variation der Substrattemperatur gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen Messungen wurden in N_2 -gespülter 1 M KOH (pH 14) durchgeführt. Die Zyklovoltammogramme zeigen die elektrochemischen Dunkelstromkennlinien des ersten (durchgezogene Linien) und achten (gestrichelte Linien) CV-Zyklus. Als Referenzmaterialien wurden ebenfalls unbeschichtetes FTO-Substrat (grau) sowie eine gesputterte RuO_2 -Schicht (blau) untersucht und dargestellt.

Abbildung 4.4.11 zeigt Zyklovoltammogramme der gesputterten Mn_xO_y -Schichten unter Verwendung von N_2 -gespülter 1 M KOH (pH 14) als Elektrolyt. Alle Schichten zeigen ein ähnliches elektrochemisches Verhalten, bei dem mit wachsendem anodischen Potential die Stromdichte in Abhängigkeit der Abscheidungstemperatur ab einem bestimmten Potential signifikant zunimmt. Dieses Einsatzpotential ρ_{Einsatz} nimmt im Existenzbereich von $\beta\text{-MnO}_2$ (25 - 315°C) mit steigender Temperatur von 1,565 V/RHE auf 1,515 V/RHE kontinuierlich ab (Abb. 4.4.13), während die Stromdichten kontinuierlich zunehmen (Abb. 4.4.14). Bei 350°C ist in den elektrochemischen Kurven ein deutlicher Sprung erkennbar, der auf den Phasenübergang von $\beta\text{-MnO}_2$

zu $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ zurückföhrbar ist. Das bei h6heren Temperaturen gebildete $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ zeigt mit steigender Temperatur ein reziprokes Verhalten, verglichen mit $\beta\text{-MnO}_2$. Das Einsatzpotential des Stromanstiegs nimmt hierbei von 1,435 V/RHE (350°C) auf 1,485 V/RHE (425°C) zu, wöhrend die Stromdichte kontinuierlich abnimmt (Abb. 4.4.13 - 14).

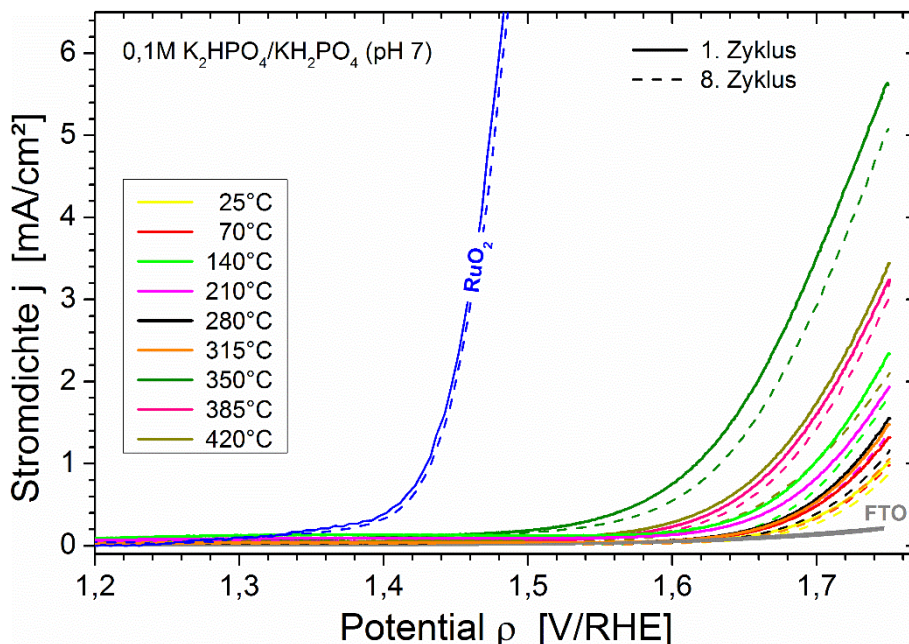


Abb. 4.4.12: I-U-Kennlinien der unter Variation der Abscheidungs-temperatur gesputterten ($P = 100$ W(DC), $p = 1$ Pa, $\text{O}_2\text{:Ar} = 1\text{:}1$) Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen Messungen wurden in N_2 -gespölter 0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7) durchgeföhrt. Die Zyklovoltammogramme zeigen die elektrochemischen Dunkelstrom-kennlinien des ersten (durchgezogene Linien) und achten (gestrichelte Linien) CV-Zyklus. Als Referenzmaterialien wurden ebenfalls unbeschichtetes FTO-Substrat (grau) sowie eine gesputterte RuO_2 -Schicht (blau) untersucht und dargestellt.

Die in Abbildung 4.4.12 dargestellten Zyklovoltammogramme zeigen die Mn_xO_y -Schichten unter Verwendung von N_2 -gespölter 0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH 7) als Elektrolyt. Die Dünnschichten besitzen hierbei ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wie bei pH 14 (Abb. 4.2.4.1), mit wachsendem anodischen Potential ist ab einem bestimmten Einsatzpotential ein signifikanter Anstieg der Stromdichte zu beobachten. Im Existenzbereich von $\beta\text{-MnO}_2$ (25 - 315°C) zeigt speziell die bei 140°C abgeschiedene Schicht die besten Kennwerte mit $\rho_{\text{Einsatz}} = 1,59$ V/RHE und $j = 1,05$ mA/cm² ($U = 1,7$ V/RHE). Zu entsprechend niedrigeren bzw. höheren Temperaturen nehmen bei $\beta\text{-MnO}_2$ das Einsatzpotential zu und die Stromdichte kontinuierlich ab. Bei 350°C ist erneut einen Sprung in den elektrochemischen Werten zu beobachten, der durch den o. e. Phasenübergang verursacht wird. Mit zunehmender Temperatur steigt bei $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ das Einsatzpotential des Stromes von 1,50 V/RHE (350°C) auf 1,56 V/RHE (425°C) an (Abb. 4.4.13), wöhrend die Stromdichte kontinuierlich abnimmt (Abb. 4.4.14).

Die Mn_xO_y -Schichten zeigen unabhängig von der Abscheidungs-temperatur sowohl bei pH 7 als auch pH 14 eine hohe elektrochemische Stabilität. Nach acht CV-Zyklen nimmt die Strom-dichte nur geringfügig ab (Abb. 4.4.14), wöhrend das Einsatzpotential für den Stromanstieg

sich nicht verändert. Die größte Stabilität ist für beide Mn_xO_y -Phasen in Elektrolyten mit pH 14 zu beobachten, wobei sich $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ etwas stabiler gegenüber $\beta\text{-MnO}_2$ verhält. Die besten Kennwerte zeigt hierbei die unter 350°C abgeschiedene $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht.

In den Zyklovoltammogrammen sind lediglich die Dunkelstromdichten dargestellt, da ein durch Belichtung angeregter Photostrom oder -spannung trotz ausgezeichneter opto-elektrischer Materialeigenschaften (s. Kap. 4.4.2) nicht beobachtet werden konnte. Unabhängig vom pH-Wert verlaufen die I-U-Kennlinien im Dunkeln wie unter Belichtung deckungsgleich, sowohl für $\beta\text{-MnO}_2$ als auch für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Als Ursache dafür sind sehr wahrscheinlich hohe Rekombinationsraten der Elektronen-Loch-Paare gegenüber der Anregungsrate verantwortlich. Diese sind vermutlich auf Defektstrukturen auf den Oberflächen oder im Volumen der Schichten zurückführbar, an denen lichtinduzierte Ladungsträger rekombinieren können und somit nicht an der elektrochemischen Reaktion teilnehmen. Die Defekte bildeten sich höchstwahrscheinlich durch das Ionen-Bombardement während des Sputterprozesses.

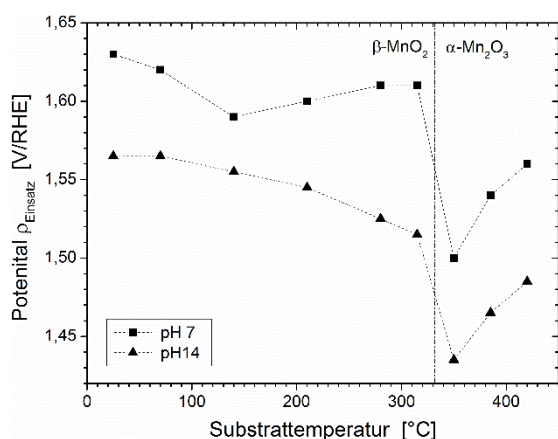


Abb. 4.4.13: Graphische Darstellung des Einsatzpotentials ρ des signifikanten Stromanstiegs der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen Messungen bei pH 7 (0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$) sind durch Quadrate und bei pH 14 (1 M KOH) durch Dreiecke gekennzeichnet. Die Einsatzpotentiale aller Mn_xO_y bei pH 14 liegen deutlich unter denen bei pH 7, wobei für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ stets geringere Potentiale für den signifikanten Stromanstieg aufzuwenden sind als bei $\gamma\text{-MnO}_2$. Die niedrigsten Einsatzpotentiale besitzt unabhängig vom pH-Wert die unter 350°C abgeschiedene Mn_2O_3 -Schicht.

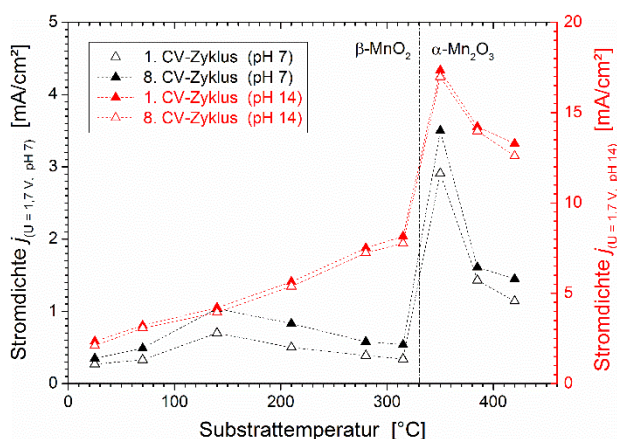


Abb. 4.4.14: Graphische Darstellung der Stromdichte j ($U = 1,7 \text{ V/RHE}$) der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen Messungen erfolgten bei pH 7 (0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$; schwarze Symbole) bzw. pH 14 (1 M KOH; rote Symbole), wobei der jeweils erste (ungefüllte Dreiecke) und achte (gefüllte Dreiecke) CV-Zyklus dargestellt sind. Die Stromdichten liegen unabhängig vom pH-Wert für $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ deutlich höher als bei $\gamma\text{-MnO}_2$. Die Mn_xO_y besitzen eine deutlich höhere elektrochemische Aktivität und Stabilität im Alkalischen. Die bei 350°C abgeschiedene $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht zeigt pH-unabhängig die mit Abstand besten Kennwerte.

Die mit steigender Substrattemperatur zunehmenden Einsatzpotentiale des Stromes (Abb. 4.4.13) korrelieren mit den abnehmenden Stromdichten der Mn_xO_y -Schichten (Abb. 4.4.14), was mit einem gehemmten Stofftransport erklärt wird. Mit wachsender Überspannung nimmt nach Butler-Volmer (s. Kap. 2.2.5) die Reaktionsgeschwindigkeit zu, wodurch es zur

Verarmung der Reaktanden vor der Elektrode kommt und weniger Elektronen für den Ladungsdurchtritt zur Verfügung stehen [43]. Neben der diffusionsbedingten Hemmung durch einen limitierten Stofftransport aus der Lösung zur Elektrodenoberfläche oder umgekehrt, treten oft auch kinetische Hemmungen auf. Diese werden durch unzureichende Geschwindigkeit bei den (gekoppelten) Reaktionsschritten oder durch chemische Reaktionen an der Phasengrenze verursacht [43, 40]. Die beobachteten Überspannungen sind somit ebenfalls ein Ausdruck für die Hemmung des Ladungsübergangs an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Die elektrochemische Kinetik beim Ladungstransfer an der Phasengrenze bestimmt damit maßgeblich den Stromdichteanstieg, der von der Austauschstromdichte (ATSD) j_0 und dem Durchtrittsfaktor α entscheidend bestimmt wird (s. Kap. 2.2.5).

Zur qualitativen Beurteilung der elektrochemischen Aktivität der Mn_xO_y -Schichten wurden daher die ATSD und der Durchtrittsfaktor der Mn_xO_y -Schichten charakterisiert (Abb. 4.4.15). Der Durchtrittsfaktor α kann hierbei zur Charakterisierung der Idealität des Ladungsdurchtritts an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt herangezogen werden. Dieser liegt zwischen Null und Eins [43] und ist umso idealer desto näher α Eins ist. Die ATSD gibt Hinweise auf die elektrolytische Aktivität der Elektrode/ Elektrolyt-Grenzfläche [43]. Umso geringer die Werte der ATSD sind, desto langsamer läuft die Gleichgewichtseinstellung der Prozesse an der Elektrodenoberfläche ab.

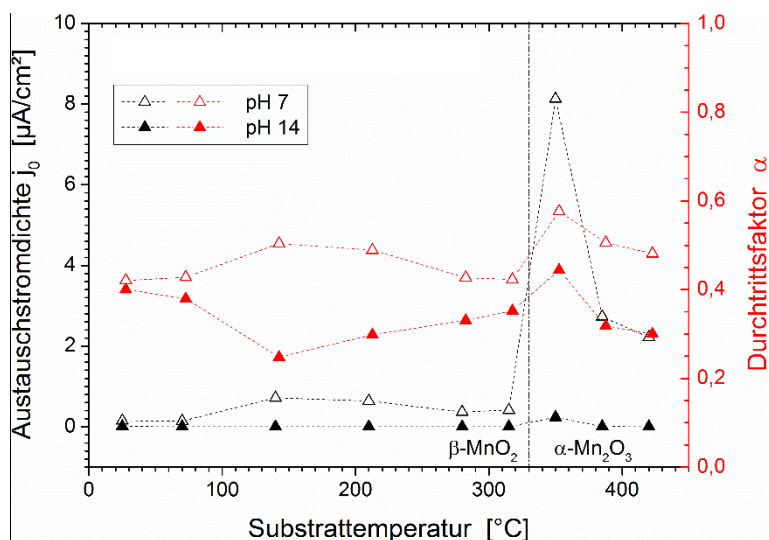


Abb. 4.4.15: Austauschstromdichte j_0 (schwarze Dreiecke) und Durchtrittsfaktor α (rote Dreiecke) der Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Die dazugehörigen elektrochemischen Messungen wurden in Elektrolyten mit pH 7 (0,1 M $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$) bzw. pH 14 (1 M KOH) durchgeführt. Es ist sowohl für j_0 als auch für α eine pH-Wert-Abhängigkeit erkennbar, wobei $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ prinzipiell höhere Werte besitzt als $\beta\text{-MnO}_2$.

Die Austauschstromdichte aller Mn_xO_y -Schichten liegt im Alkalischen (pH 14) im nA/cm²-Bereich (Abb. 4.4.15). Für $\beta\text{-MnO}_2$ sind hierbei temperaturunabhängige Werte von 3 - 5 nA/cm² zu beobachten, während diese bei $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ mit steigender Abscheidetemperatur von 230 nA/cm² (350°C) auf 7 nA/cm² (420°C) absinken. Im neutralen Elektrolyten (pH 7) besitzen die Schichten dagegen höhere Austauschstromdichten mit Werten bis im µA/cm²-Bereich

(Abb. 4.4.15). Die Werte für $\beta\text{-MnO}_2$ nehmen hierbei mit steigender Temperatur von 150 nA/cm^2 (25°C) auf 750 nA/cm^2 (140°C) zu und sinken anschließend wieder auf 400 nA/cm^2 (315°C) ab. Nach dem Phasenübergang ($315^\circ\text{C} < T < 350^\circ\text{C}$) steigt j_0 sprunghaft auf $8 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ an und fällt mit steigender Temperatur wieder auf $2 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ ab.

Niedrige Austauschstromdichten weisen grundsätzlich auf elektrochemische Reaktionen hin, bei denen mehr als ein Elektron übertragen wird oder sehr starke (Mehrfach-) Bindungen gebrochen werden müssen [43]. Da nach Tributsch et al. [192] bei den Übergangsmetallchalkogeniden keine oder nur wenige schwache Bindungen bei der Wasseroxidation gebrochen werden müssen und es sich bei der Sauerstoffoxidation um einen 4-Elektronenübergang ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}: 4e^-$) handelt, korrespondieren die niedrigen Messwerte der ATSD gut mit einem konsekutiven Elektronentransfer.

Neben der Hemmung durch sequentielle Elektronendurchtritte kommen ebenfalls kinetisch- und diffusionsbedingte Hemmungen des Elektronentransfers an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche in Betracht. Diese können durch unzureichende Geschwindigkeiten bei (gekoppelten) Reaktionsschritten, chemische Reaktionen oder die überproportionale Konzentration eines Reaktanten an der Phasengrenze (Adsorption/Desorption) verursacht sein. Die niedrigen ATSD können ebenfalls durch eine relativ langsame Gleichgewichtseinstellung der Prozesse an der Elektrodenoberfläche bedingt sein, die durch eine geringe elektrolytische Aktivität der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche verursacht wird. Die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts wäre damit der geschwindigkeitbestimmende bzw. -hemmende Prozessschritt, da der An- bzw. Abtransport von Ionen oder Molekülen zur Elektrode durch die N_2 -Spülung als konstant betrachtet werden kann.

Abbildung 4.4.15 zeigt ebenfalls die Durchtrittsfaktoren α der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten. Es ist für diese eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert erkennbar, wobei die Werte im Neutralen (pH 7) von 0,25 bis 0,45 variieren, während sie im alkalischen Elektrolyten (pH 14) einen Wertebereich von 0,42 bis 0,58 umfassen. Für $\beta\text{-MnO}_2$ nehmen die Durchtrittsfaktoren bei pH 7 mit steigender Temperatur zunächst von 0,42 (25°C) auf 0,50 (140°C) zu und sinken anschließend auf 0,43 (315°C) ab. Bei pH 14 ist dagegen ein reziprokes Verhalten zu beobachten, zunächst sinkt α von 0,40 (25°) auf 0,25 (140°C) und steigt im Anschluss auf 0,35 (315°C) an. Die $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten besitzen gegenüber $\beta\text{-MnO}_2$ prinzipiell etwas höhere Durchtrittsfaktoren, die mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmen. Die Messwerte sinken hierbei von 0,58 auf 0,48 bei pH 7 und von 0,45 auf 0,3 bei pH 14.

Da mit steigendem Durchtrittsfaktor α die Freie Aktivierungsenthalpie für den anodischen Strom abnimmt (s. Kap. 2.2.5), sinkt damit auch die elektrische Arbeit, die beim Ladungsübertritt verrichtet werden muss, um ein Elektron aus dem Elektrolyten durch die elektrochemische Doppelschicht in die Elektrode zu überführen [43, 40]. Das bedeutet der Ladungsübergang durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt ist umso idealer desto näher α Eins ist.

Auf Grund der untrennbaren Verknüpfung des Durchtrittsfaktors α mit der Anzahl der übertragenden Elektronen sind die getroffenen Aussagen zum elektrochemischen Verhalten an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche nicht vollständig erklärbar und geben nur Tendenzen wieder. Zudem gilt die Butler-Volmer-Gleichung streng genommen nur für einfache Ladungsübertritte an Metallelektroden, die in dieser Arbeit verwendeten Elektroden besitzen hingegen halbleitenden Charakter [43]. Hierdurch ergeben sich Abweichungen für die Austauschstromdichte j_0 und den Durchtrittsfaktor α , die durch Potentialabfälle in der Raumladungszone und der Helmholtzschicht verursacht werden.

Die Mn_xO_y -Schichten besitzen im Elektrolyten mit pH 7 höhere Austauschstromdichten und Durchtrittsfaktoren als bei pH 14. Das bedeutet, im neutralen Milieu ist die Elektrodenoberfläche der Mn_xO_y katalytisch aktiver und der Elektronenübertragung über die Grenzfläche Elektrode/ Elektrolyt läuft begünstigt ab. Die gleiche Konstellation ist ebenfalls für α - Mn_2O_3 gegenüber β - MnO_2 zu beobachten. Die besten Kennwerte (hohe ATSD bzw. α) zeigen hierbei dieselben β - MnO_2 - (pH 7: 140°C, pH 14: 315°C) bzw. α - Mn_2O_3 -Schichten (350°C) wie bei der Charakterisierung des Einsatzpotentials und den Stromdichten zu beobachten ist, was im Einklang mit Butler-Volmer [43] steht.

Eine denkbare Ursache für das abweichende elektrochemische Verhalten der Mn_xO_y -Schichten sind Unterschiede in der stöchiometrischen Zusammensetzung der Phase, hervorgerufen durch unterschiedliche Fehlstellen-Konzentrationen. Die Abbildungen 4.4.16 - 17 zeigen die Stromdichten $j(U = 1,7 \text{ V/RHE})$ bzw. das Einsatzpotentiale der Mn_xO_y -Schichten, in Abhängigkeit des pH-Werts und der Substrattemperatur, gegenübergestellt den dazugehörigen Seebeck-Koeffizienten, als Maß für die Konzentration der Sauerstoff-Fehlstellen (s. Kap. 4.4.2).

In Abhängigkeit des pH-Wertes ist für β - MnO_2 ein unterschiedliches elektrochemisches Verhalten zu beobachten. Wird ein Elektrolyt mit pH 14 verwendet, so ist mit abnehmendem Seebeck-Koeffizienten ein stetiger Anstieg der Stromdichte bzw. Absinken des Einsatzpotentials erkennbar. Das bedeutet, je niedriger die Sauerstoff-Fehlstellendichte desto höher ist das Verhältnis $Mn^{3+/4+}$ und umso höher ist die katalytische Aktivität der Schichten. Bei pH 7 zeigen die amorphen Phasen diesen Trend ebenfalls, ab $T \geq 140^\circ\text{C}$ ist jedoch ein gegensätzliches elektrochemisches Verhalten zu beobachten, da die Schichten mit Annäherung an den intrinsischen Zustand ($Mn^{4+}O_2^{2-}$) stetig etwas schlechter werden (Abb. 4.4.16 -17).

Für α - Mn_2O_3 ist dieses Verhalten ebenfalls zu beobachten: je größer die Unstöchiometrie bzw. je stärker sich das Verhältnis bei von Mn^{3+} zu $Mn^{2+/3+}$ verschiebt, umso höher ist die katalytische Aktivität der Schichten. Insbesondere die unter 350°C abgeschiedene α - Mn_2O_3 -Schicht, mit einem deutlich erhöhten Seebeck-Koeffizienten bzw. Sauerstoff-Fehlstellendichte, besitzt auffallend gute elektrochemische Kennwerte (Abb. 4.4.16 - 17).

Dies führt zu dem Schluss, dass variierende Oxidationszustände von $Mn^{(2+/3+/4+)}$ bei den Mn_xO_y -Phasen die Wasseroxidation in Abhängigkeit des pH-Werts des verwendeten Elektrolyten mit unterschiedlichen katalytischen Aktivitäten und stromtragenden Reaktionsmechanismen begünstigt.

Einen gewissen Einfluss hat ebenfalls der Kristallinitätsgrad der Schichten, da die röntgenamorphen $\beta\text{-MnO}_2$ -Filme stets ein leicht abweichendes Verhalten zu den anderen $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten zeigen.

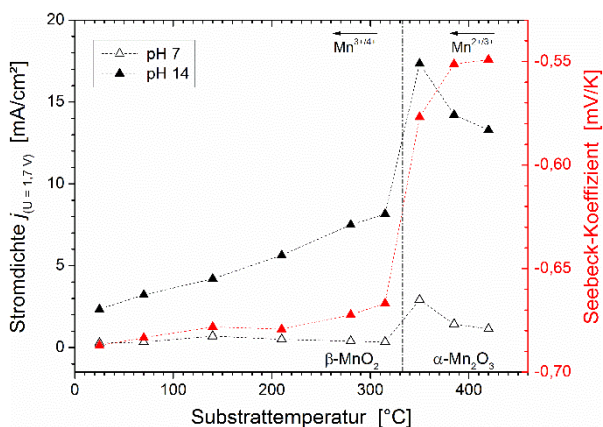


Abb. 4.4.16: Stromdichte $j_{(U = 1,7 \text{ V/RHE})}$ (schwarze Dreiecke) und Seebeck-Koeffizient (rote Dreiecke), als Maß für die Sauerstoff-Fehlstellendichte, der Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Die Stromdichte wurde in Elektrolyten mit pH 7 (ungefüllt) bzw. pH 14 (gefüllt) bestimmt. $\beta\text{-MnO}_2$: Je niedriger der Seebeck-Koeffizient ist, um so höher sind die Stromdichten bei pH 14. Für pH 7 zeigen die amorphen Phasen diesen Trend ebenfalls, während ab $T \geq 140^{\circ}\text{C}$ ist ein reziprokes Verhalten zu beobachten ist.

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$: Je niedriger der Seebeck-Koeffizient ist, um so höher sind die Stromdichten bei beiden pH-Werten. Vor allem die bei 350°C abgeschiedene Schicht zeigt ein abweichendes Verhalten, was mit den strukturellen Resultaten (XRD) korreliert.

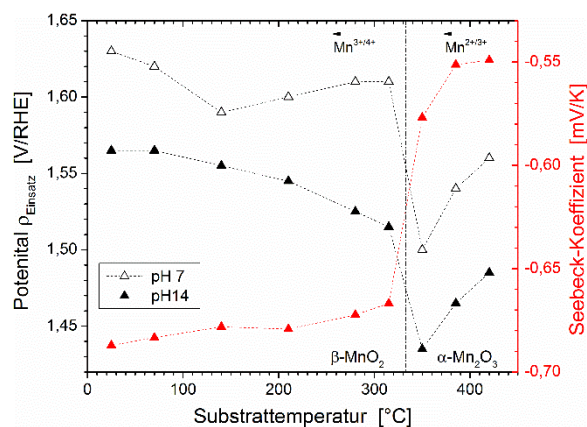


Abb. 4.4.17: Einsatzpotential des signifikanten Stromes ρ_{Einsatz} (schwarze Dreiecke) und Seebeck-Koeffizient (rote Dreiecke), als Maß für die Sauerstoff-Fehlstellendichte, der Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Das Einsatzpotential wurde in Elektrolyten mit pH 7 (ungefüllt) bzw. pH 14 (gefüllt) bestimmt.

$\beta\text{-MnO}_2$: Je niedriger der Seebeck-Koeffizient ist, um so höher sind die Einsatzpotentiale bei pH 14. Für pH 7 zeigen die amorphen Phasen diesen Trend ebenfalls, während ab $T \geq 140^{\circ}\text{C}$ ist ein reziprokes Verhalten zu beobachten ist.

$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$: Je niedriger der Seebeck-Koeffizient ist, um so höher sind die Einsatzpotentiale bei beiden pH-Werten. Vor allem die bei 350°C abgeschiedene Schicht zeigt ein abweichendes Verhalten, was mit den strukturellen Resultaten (XRD) korreliert.

Leistungsvergleich der Katalysatoren

Für eine qualitative Einordnung der elektrochemischen Eigenschaften der gesputterten Mn_xO_y -Schichten bei pH 7 und pH 14 sind diese in Tabelle 4.4.2 den Daten aktueller Veröffentlichungen gegenübergestellt. Als vergleichende Kenngröße wurde hierfür das Potential, das aufzuwenden ist, um eine Stromdichte von 5 bzw. 10 mA/cm^2 zu generieren, ausgewählt. Stromdichten in dieser Größenordnung sind notwendig, um einen hohen Wirkungsgrad bei entsprechender Leistung bei Brennstoffzellen zu erzielen, da bei kleineren Stromdichten starke Potentialabfälle auftreten, während es bei höheren Stromdichten zu Hemmungen beim Massentransport durch Reaktionsgase kommt [195]. Es ist ebenso von Relevanz bei einer Ankopplung als Katalysator (Elektrolyse) an einen Front- bzw. Rückkontakt einer Si-Solarzellenstruktur, deren Arbeitspunkt typischerweise bei 5 - 10 mA/cm^2 liegt. Für den Vergleich mit den publizierten Daten wurden die jeweils besten Kennwerte der $\beta\text{-MnO}_2$ - bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten herangezogen.

Tab. 4.4.2: Gegenüberstellung der Ergebnisse der elektrochemischen Messungen dieser Arbeit mit aktuellen Veröffentlichungen in chronologischer Abfolge (neueste Publikationen oben). Es sind für unterschiedliche Mn-Oxide (MnO_x , MnO_2 , Mn_2O_3) die Potentiale, die für eine Stromdichte von 5 bzw. 10 mA/cm^2 nötig sind, in Abhängig des pH-Werts aufgeführt. Die Zusammenstellung ist teilweise unvollständig, da in einigen Fällen keine Daten vorliegen. Mn-Oxide mit den geringsten aufzuwendenden Potentialen sind fettgedruckt, Messungen bei pH 7 sind gräulich hervorgehoben.

Autor, Erscheinungsjahr	Material	pH-Wert	$U_{(I=5 \text{ mA}/\text{cm}^2)}$ [V/RHE] $(\eta_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}})$	$U_{(I=10 \text{ mA}/\text{cm}^2)}$ [V/RHE] $(\eta_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}})$
Ergebnisse dieser Arbeit, 2014	$\beta\text{-MnO}_2$	7	(b)	(b)
		14	1,64 V/RHE (+0,41 V)	1,71 V/RHE (+0,48 V)
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	7	1,73 V/RHE (+0,50 V)	(c)
		14	1,59 V/RHE (+0,36 V)	1,65 V/RHE (+0,42 V)
Ramirez, A. et al [178], 2014	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	7	1,74 V/RHE (+0,52 V)	(d)
		14	1,59 V/RHE (+0,36 V)	1,67 V/RHE (+0,44 V)
Fekete, M. et al. [177], 2013	$\beta\text{-MnO}_2$	14	1,64 V/RHE (+0,41 V)	1,73 V/RHE (+0,50 V)
Mette, K. et al. [95], 2012	MnO_x	7	1,82 V/RHE (+0,59 V)	1,88 V/RHE (+0,65 V)
Gorlin, Y. et al. [179], 2010	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	14	(d)	1,77 V/RHE (+0,54 V)
El-Deab, M. S. et al. [193], 2007	MnO_x	14	1,80 V/RHE (+0,57 V)	(d)
Morita, M. et al. [194], 1979	$\beta\text{-MnO}_2$	14	2,50 V/RHE (+1,27 V)	2,55 V/RHE (+1,32 V)
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$		2,36 V/RHE (+1,13 V)	2,41 V/RHE (+1,18 V)

(b) keine Messdaten, da bei $U_{\text{max}} = 1,75 \text{ V/RHE}$ wird lediglich eine Stromdichte von $j = 2,35 \text{ mA}/\text{cm}^2$ induziert.

(c) keine Messdaten, da bei $U_{\text{max}} = 1,75 \text{ V/RHE}$ wird lediglich eine Stromdichte von $j = 5,65 \text{ mA}/\text{cm}^2$ induziert.

(d) keine Daten vorhanden.

Es kann hierbei festgestellt werden, dass die in dieser Arbeit hergestellten Mn_xO_y -Schichten bei pH 7 bzw. pH 14 die mit Abstand geringsten Potentiale aufweisen, um eine Stromdichte von $I = 5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ zu erzielen. Einzig die von Fekete et al. [177] mittels Siebdruck-Verfahren (engl.: Screen printing) hergestellten nanostrukturierten Schichten zeigen bei pH 14 ähnlich niedrige Überspannung für $\beta\text{-MnO}_2$. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei Erhöhung der Stromdichte auf $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Die geringsten Potentialdifferenzen gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht für die Wasserspaltung besitzen wiederum die in dieser Arbeit gesputterten Mn_xO_y -Schichten (Tab. 4.4.2). Charakteristisch für die gesputterten Mn_xO_y ist ebenfalls die geringe Zunahme der Überspannung $\eta_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}$ bei Verdopplung der Stromdichte von 5 auf $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, was auf einen sehr guten Ladungstransfer über die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt hindeutet.

Die elektrochemisch aktivste Mn-Oxid-Schicht dieser Arbeit, die unter 350°C gesputterte $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht, besitzt gegenüber RuO_2 , dem momentan effektivsten Material für die Wasseroxidation, lediglich eine Überspannung von $0,13 \text{ V}$ ($I = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Würde man einen Elektrolyseur mit der hier beschriebenen $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht als Anodenmaterial ausstatten, so würde dieser maximal 10% mehr Energie benötigen als mit einer RuO_2 -Anode, um die gleiche Menge an H_2 zu erzeugen. Die Berechnung des Energieverbrauchs erfolgte auf Grundlage einer Stromdichte von $I = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$, wobei ein Potential von $U = -0,1 \text{ V/RHE}$ für die Wasserstoffentwicklung auf der Kathoden-Seite angenommen wurde.

V Elektronische Struktur der Übergangsmetallchalkogenide im Kontakt mit einem Elektrolyten

Zielsetzung dieser Arbeit war es, Übergangsmetallchalkogenide als (photo-)elektrochemische Materialien mit katalytischen Eigenschaften an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche herzustellen und zu untersuchen. Hierfür sollte zunächst ein halbleitendes Material mittels Sputtertechnik abgeschieden werden, auf deren Oberfläche sich anschließend elektrochemisch eine dünne Oxidschicht ausbildet (Abb. 5.1). Hierdurch sollten einerseits die halbleitenden Eigenschaften des Sulfids und andererseits die katalytischen Eigenschaften des Oxids für die lichtinduzierte Elektrolyse kombiniert und nutzbar gemacht werden.

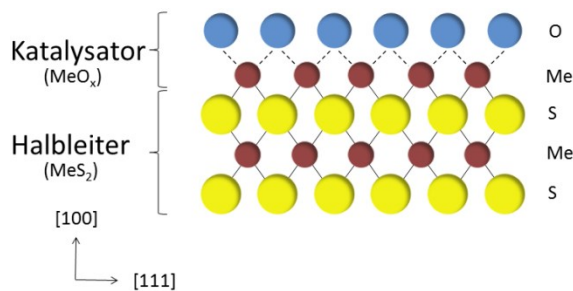


Abb. 5.1: Atombesetzungen eines halbleitenden Übergangsmetallchalkogenids (MeS_2) mit Pyrit-Struktur. Die Verbindung setzt sich aus Metall- (Me) und Chalkogenid-Ionen, die als Liganden (S) dienen, zusammen. Die Struktur schließt mit einer (111)-Fläche mit Metall-Ionen, auf der sich elektrochemisch ein dünner, katalytisch aktiver Oxidfilm (MeO_x) gebildet hat.

Neben der detaillierten Untersuchung der Struktur-Funktions-Beziehung beim Modellsystem RuS_2 , sollte die ternäre Verbindung $(\text{Co}, \text{Mn})\text{S}_2$ erstmalig hergestellt und charakterisiert werden. Als Grundlage diente hierbei die Annahme, dass sich während des Sputterprozess durch Legierung der Elemente Mn ($3d^5$) und Co ($3d^7$) in H_2S -haltiger Gasatmosphäre ein Sulfid mit Pyrit-Struktur abscheidet. Da beide Elemente nahezu identische Atomradien besitzen und sich chemisch-physikalisch ähnlich verhalten, sollten sie miteinander legieren [210 - 213]. Hieraus würde sich eine mittlere Elektronenkonfiguration ($3d^6$) und damit eine Bandstruktur ergeben, wie sie von RuS_2 bzw. FeS_2 , die nach Tributsch et al. [19 - 25] elektrochemisch stabil und (photo-)katalytisch sind, bekannt ist. Die durch die elektrochemische Behandlung zu erwartenden Oxide von Ru [214, 215], Co [216 - 218] und Mn [85, 219] gelten hierbei als stabile und ausgezeichnete (Photo-)Elektrokatalysatoren. Da sich die beiden Targets (Co, Mn) beim simultanen Sputterprozess gegenseitig so stark beeinflussten, dass keine Abscheidung möglich war, wurde zunächst versucht die zu RuS_2 homologen binären Verbindungen, CoS_2 und MnS_2 , herzustellen und zu charakterisieren.

Im System Co-S konnten neben dem angestrebten CoS_2 innerhalb eines relativ geringen Temperaturbereichs ($\Delta T \sim 200^\circ\text{C}$) alle weiteren bekannten Co-S-Phasen abgeschieden werden. Es bildete sich hierbei mit steigender Temperatur CoS_2 , Co_3S_4 , CoS und abschließend Co_9S_8 . Im System Mn-S konnte hingegen trotz deutlicher Variation der Sputterparameter (p, T, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$) kein MnS_2 hergestellt werden. Es bildete sich stets hexagonales $\gamma\text{-MnS}$ als stabile Phase und bei hohen Temperaturen kubisches $\alpha\text{-MnS}$. Im System Ru-S existiert nur RuS_2 , eine Monosulfid-Phase ist nicht bekannt.

Diese Beobachtungen korrelieren mit dem Metall-Ligand-Abstand bei den Übergangsmetallsulfiden (Tab. 5.1). Unter konventionellen Bedingungen ist die Phase thermodynamisch stabiler bzw. bildet sich zuerst, die den geringsten Metall-Ligand-Abstand besitzt. Je geringer dieser Abstand ist, um größer sind die Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom (Übergangsmetall) und den Liganden (Chalkogenid) und desto stärker sind die Bindungen (π -Bindungen im VB, σ -Bindungen im LB) ausgeprägt und der kovalente Bindungsanteil steigt [7]. Hierdurch nimmt die Kristallfeldstabilisierungsenergie zu und damit verbunden die Gitterenergie, was bedeutet, dass es energetisch aufwendiger ist ein Atom in das Gitter ein- bzw. auszubauen. Dies erklärt das Auftreten aller Co_xS_y -Phasen innerhalb eines relativ kleinen Temperaturfensters, da alle Co-S-Abstände in den CoS-Phasen ähnlich sind, während die MnS_2 -Phase sich nicht bildet, da der Metall-Ligand-Abstand deutlich größer ist als bei γ -MnS (Tab. 5.1). Dies steht in Einklang mit den Bildungsbedingungen in der Natur, bei der sich γ -MnS verhältnismäßig „einfach“ durch Mineralumwandlung in sauerstofffreien Sedimenten bildet [71], während α -MnS und MnS_2 hydrothermale Bedingungen zur Phasenbildung benötigen [50, 71]. Die Bildung von α -MnS ist hierbei gegenüber MnS_2 thermodynamisch begünstigt, da keine zusätzlichen S-Atome ins Gitter eingebaut werden müssen. Da im System Ru-S ausschließlich RuS_2 als stabile Phase existiert und bei den Co_xS_y lediglich CoS_2 in der Natur vorkommt, kann für diese kein Vergleich mit natürlichen Bildungsbedingungen gezogen werden.

Tab. 5.1: Abstände zwischen Zentralatom (Übergangsmetall (Me)) und Ligand (Schwefel (L)) in oktaedrischer Koordination für unterschiedliche Übergangsmetallsulfide. Für Co_3S_4 , das sich im Temperaturbereich zwischen CoS_2 und CoS bildet, existieren keine Informationen zu den Atomabständen bzw. -positionen. Auf Grund der Systematik bei Me-L wird ein Atomabstand um 2,325 Å angenommen.

	FeS_2	FeS	RuS_2	MnS_2	γ -MnS	α -MnS	CoS_2	CoS	Co_9S_8
Me - L im Oktaeder [Å]	2,26 ^{f)}	2,30 ^{f)}	2,35 ^{g)}	2,59 ^{g)}	2,42 ^{h)}	2,60 ⁱ⁾	2,32 ^{g)}	2,33 ^{h)}	2,39 ^{j)}
^{f)} [110] ^{g)} [7] ^{h)} [155] ⁱ⁾ [167] ^{j)} [220]									

Opto-elektrische Eigenschaften und elektrochemische Stabilität

Die optischen Bandübergänge aller gesputterten Schichten liegen bei hohen Energien, zum Teil oberhalb des sichtbaren Lichtspektrums. Dies steht im Widerspruch zu deren hohen elektrischen Leitfähigkeit (außer bei MnS), kann jedoch mit Zuständen innerhalb der Energielücke erklärt werden (Abb. 5.2 - 5). Diese Intrabandzustände sind ebenfalls verantwortlich für die Färbung der Schichten, die eigentlich transparent ($E_g \geq 3,15$ eV) oder einen anderen Farbton zeigen sollten. Als Ursache für die Intrabandzustände werden Defekte im Kristallgitter (v. a. Fehlstellen) angenommen. Da das Kristallwachstum nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, bildet sich beim Wachstum eines realen Kristalls stets eine bestimmte Konzentration an Defekten aus. Die Defektkonzentration und deren energetische Lage bestimmen hierbei die energetische Lage des Fermi-Niveaus.

V Elektronische Struktur der Übergangsmetallchalkogenide im Kontakt mit einem Elektrolyten

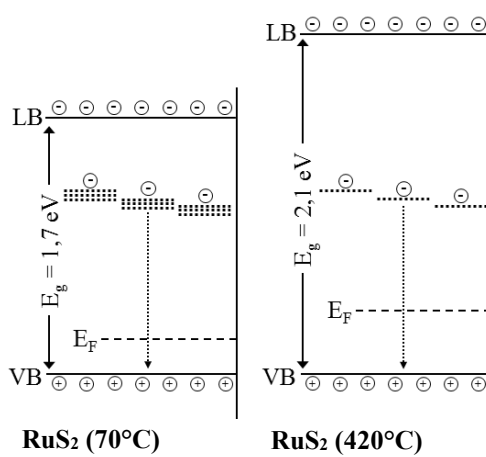


Abb. 5.2: Bänderdiagramme für RuS₂, abgeschieden bei 70°C (links) bzw. 420°C (rechts). Während bei der Tieftemperaturphase eine hohe Konzentration an tief in der Energielücke liegende Akzeptoren existiert, ist bei hohen Abscheidungs Temperaturen eine geringe Dichte zu beobachten, wodurch sich das Fermi-Niveau E_F zu etwas höheren Energien verschiebt. Die Intrabandzustände (gepunktete Linien) bei RuS₂ liegen im Energiebereich $E_{in} \approx 1,3 - 1,4$ eV [131, 59, 61] und bilden eine Art „Defektband“. LB entspricht hierbei dem Leitungsband, VB dem Valenzband.

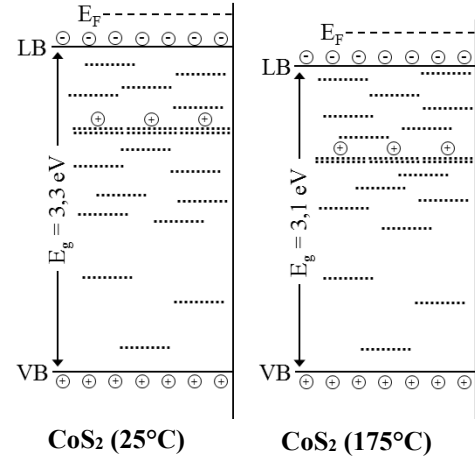


Abb. 5.3: Bänderdiagramme von amorphem (links) bzw. kristallinem (rechts) CoS₂, abgeschieden bei 25°C bzw. 175°C. Durch ein zusätzliches Elektron im Co-3d-e_g-Niveau (Abb. 5.3.6) liegt die Fermi-Kante E_F oberhalb des Leitungsbands (LB). Durch eine Vielzahl von Intrabandzuständen (gepunktete Linien) in der Lücke, deren Dichte ab ca. 1,5 eV zunimmt und sich um 2,4 eV (25°C) bzw. 2,1 eV (175°C) konzentriert, können die Ladungsträger sehr einfach die Energielücke überwinden. Dies erklärt auch die hohe (metallische) Leitfähigkeit der CoS₂-Schichten. Die amorphe bzw. kristalline Phase unterscheiden sich lediglich geringfügig in der Höhe der Energielücke und Defektkonzentration.

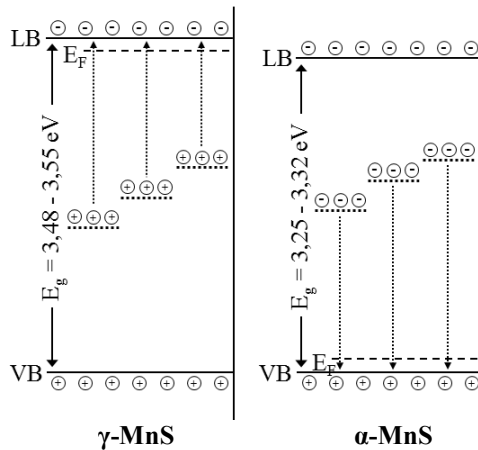


Abb. 5.4: Bänderdiagramme für γ -MnS (links) sowie der Hochtemperaturphase α -MnS. Beide MnS-Modifikationen besitzen tiefliegende Intrabandzustände, die bei β -MnS als Donatoren (+) und bei α -MnS als Akzeptoren (-) ausgebildet sind. Die hohen Seebeck-Koeffizienten deuten hierbei auf eine hohe Konzentration an Defekten bzw. Zuständen in der Lücke hin, was jedoch im Widerspruch zur schlechten Leitfähigkeit der Schichten steht.

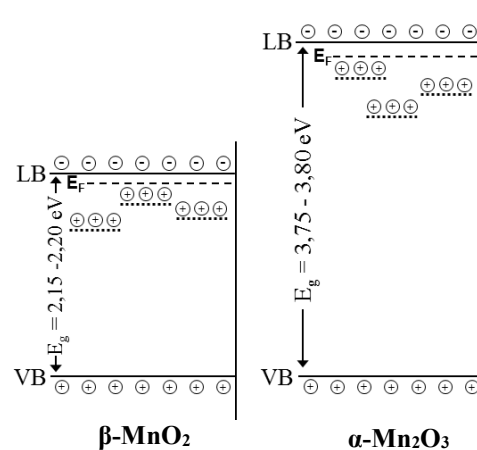


Abb. 5.5: Bänderdiagramme von β -MnO₂ (links) und der Hochtemperaturphase α -Mn₂O₃. Beide Mn_xO_y-Phasen besitzen hohe negative Seebeck-Koeffizienten, was mit einem n-leitenden Charakter korreliert, verbunden mit dem Fermi-Niveau E_F nahe der LB-Kante. Hieraus resultiert die hohe Leitfähigkeit der Schichten. Zudem existieren unterhalb des LB Zustände in der Lücke, die in den Absorptionsspektren als Urbach-Ausläufer erkennbar sind und zur Leitfähigkeit ebenfalls beitragen.

Ein Maß für die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Defektes unter bestimmten Bedingungen ist dessen Bildungsenergie. Der Defekt mit der niedrigsten Bildungsenergie muss im Gleichgewicht die höchste Konzentration aufweisen [40]. In den dazugehörigen Banddiagrammen 5.2 - 5.5 sind diese als gepunktete, kurze Linien dargestellt.

Mit steigender Abscheidungstemperatur ist bei den gesputterten Halbleiter-Verbindungen eine Abnahme der Defektdichte zu beobachten, was mit den sinkenden Seebeck-Koeffizienten korreliert. Die Schichten nähern sich einem intrinsischen Charakter an, da die Defekte ausheilen bzw. energetisch günstigere Konfigurationen annehmen. Ursachen hierfür können Rekombinationen von Defekten mit anderen Zentren, Reaktionen mit anderen Defekten (Agglomeration oder Bildung von Leerstellenringen) oder die Wanderung zu energetischen Senken (Oberflächen, Korngrenzen) sein. Bei hohen Temperaturen besitzen die gesputterten Teilchen zudem höhere Energien, wodurch die Wahrscheinlichkeit steigt durch erhöhte Diffusion erhöht in das Kristallgitter eingebaut zu werden.

Charakteristisch ist, dass die Mn-Verbindungen eine deutlich höhere Dichte an Fehlstellen im Material besitzen als die Ru- oder Co-basierten Halbleiter, was an Hand der deutlich höheren Seebeck-Koeffizienten (mV/K-Bereich) erkennbar ist. Dies kann auf die deutlich geringere Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) zurückgeführt werden, wodurch sich Fehlstellen in den Verbindungen, z. B. durch das Ionen-Bombardement während des Sputterprozesses, einfacher ausbilden können. Die Ursache für die geringere LFSE der MnS-Modifikationen ist die Ausbildung eines tetraedrischen Ligandenfeldes, das nur ungefähr halb so stark aufspaltet wie bei oktaedrischer Koordination ($\Delta_t = 4/9 \cdot \Delta_o$). Die Mn-Verbindungen besitzen mit Mn^{2+} zudem ein Metallion als Zentralatom, dass innerhalb der spektroskopischen Reihe [81] eine der schwächsten Ligandenfeldaufspaltungen hervorruft. Die Mn-Oxide verfügen mit O^{2-} des Weiteren über einen sehr schwachen Liganden, verglichen mit den Sulfiden (S^{2-}) innerhalb dieser Reihe [81], wodurch die LFSE weiter abnimmt. Da in den optischen Spektren der Mn-Oxide keine Intrabandzustände unmittelbar zu beobachten sind, ist es schwierig, exakte energetische Positionen für diese in den Banddiagrammen anzugeben (Abb. 5.5 - 6).

An Hand der hohen Fehlstellen-Dichte kann somit die gute Leitfähigkeit der Mn-Oxide (Akzeptoren) erklärt werden, der isolierende Charakter der MnS-Modifikationen resultiert jedoch aus anderen Ursachen. Mögliche Erklärungen hierfür könnten ein hoher ionischer Anteil in den chemischen Bindung der MnS-Phasen sein, worauf die verhältnismäßig hohen Atomabstände (Tab. 5.1) hindeuten, oder die Ausbildung einer dünnen, isolierenden Deckschicht, die jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.

Abbildung 5.6 zeigt Zustandsdichte-Energie-Modelle von Übergangsmetallsulfiden mit Pyrit-Struktur nach Sato [11] bzw. modifiziert durch Ergebnisse dieser Arbeit. Neben der optischen Bandlücke E_g sind ebenfalls die Orbitale nahe den Bandkanten mit ihrer Elektronenbesetzung dargestellt.

Die Bandlücke von RuS_2 liegt hierbei deutlich über dem theoretischen Wert von 1,15 eV [151], wobei eine Art „Defektband“ bei $E_{\text{in}} \cong 1,3 - 1,4$ eV [59, 61, 131] aus Elektronen-Akzeptoren (A) existiert. Das komplett gefüllte t_{2g} -Niveau bei RuS_2 korreliert hierbei sehr gut mit den gemessenen halbleitenden Eigenschaften. Für CoS_2 , das wie RuS_2 in low-spin-Konfiguration vorliegt, existiert ein zusätzliches Elektron im $\text{Co-3d-}e_g$ -Niveau, was gut mit der hohen elektrischen (metallischen) Leitfähigkeit und dem Absorptionsverhalten in den Messungen übereinstimmt. Es existieren zudem zahlreiche Zustände (Donatoren - (D)) innerhalb der Energielücke, was das kontinuierlich abnehmende Absorptionsvermögen mit sinkender Photonenenergie erklärt.

MnS_2 besitzt hingegen eine high-spin-Konfiguration, weshalb wie bei CoS_2 im e_g -Niveau Elektronen vorliegen und das Material gut leitfähig sein sollte. Da MnS_2 jedoch nicht abgeschieden werden konnte, sind keine experimentellen Aussagen hierzu möglich.

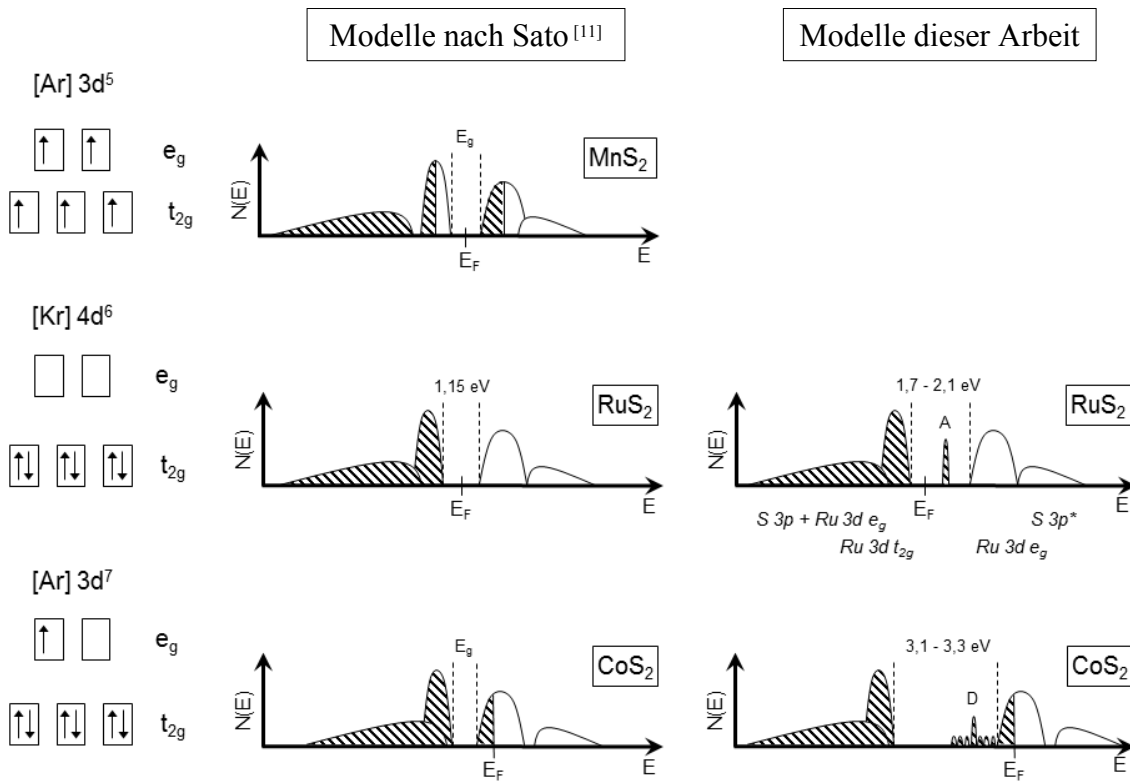


Abb. 5.6: Theoretische Modelle der Zustandsdichte $N(E)$ für MnS_2 , RuS_2 und CoS_2 in Abhängigkeit der Energie E nach Sato [11] (linke Spalte) bzw. Ergebnissen dieser Arbeit (rechte Spalte). Die Angabe der Bandlücke E_g für RuS_2 basiert auf DFT-Berechnungen von Raybaud et al. [164]. Die Bandstrukturen beim RuS_2 -Modell dieser Arbeit basieren auf bisher unveröffentlichten Berechnungen von V. Eyert (Univ. Augsburg).

Bei der elektrochemischen Charakterisierung der gesputterten Chalkogenide zeigte sich, dass sowohl RuS_2 als auch CoS_2 instabil sind, während die Mn-Verbindungen (MnS , $\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$) kaum Alterationserscheinungen aufwiesen.

Bisher unveröffentlichte Bandstrukturberechnungen zu RuS_2 von V. Eyert (Univ. Augsburg) zeigen, dass die VB-Kante im Wesentlichen aus Ru-4d- t_{2g} - und S-3p-Zuständen besteht, während die LB-Kante von antibindenden Ru-4d- e_g und S-3p-Zuständen geprägt ist. Nach Tributsch et al. [192] bewirkt die Hybridisierung der Orbitale unterhalb der VB-Kante eine hohe elektrochemische Stabilität bei den Pyrit-Verbindungen, die bei den gesputterten Schichten (RuS_2 , CoS_2) jedoch nicht zu beobachten war.

Eine denkbare Ursache hierfür ist eine energetisch ungünstige Lage des Fermi-Niveaus E_F gegenüber dem Redoxpotential des Elektrolyten $E_{\text{Red/Ox}}$, wodurch das Risiko der Elektrokorrosion entsteht. Die Bandkanten (VB, LB) im Bereich der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt können hierbei in die falsche Richtung (Abb. 5.7) bzw. sehr stark (Abb. 5.8) verbogen sein, sodass sich z. B. eine (stark) ausgeprägte Verarmungsschicht oder Inversionsschicht, mit der eine Änderung des Leitungstyps an der Elektrodenoberfläche verbunden wäre, ausbilden kann. Im Fall einer anodischen Reaktion können die durch das angelegte Potential oder einen Photoeffekt induzierten Defektelektronen (Löcher) dadurch nicht den Ladungsübertritt in den Elektrolyten bewerkstelligen. Sie akkumulieren an der Grenzfläche zum Elektrolyten und oxidieren anstatt diesen die Elektrodenoberfläche. Im Extremfall kann hierbei das komplette Elektrodenmaterial sukzessive durchoxidieren und korrodieren.

Durch eine hohe Dichte an Oberflächenzuständen, die durch die Präparation mittels Sputtertechnik denkbar ist, kann es zudem zur Verschiebung der Bandkantenpositionen gegenüber dem Redoxpotential des Elektrolyten kommen. Diese kann in einigen Fällen mehr als 2 V/NHE betragen [135, 205], wodurch sich extreme Bandverbiegungen ausbilden können, relativ zu den pH-abhängigen Positionen der elektrochemischen Potentialen der Sauerstoff- ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$) bzw. Wasserstoffherzeugung (H_2/H^+). Die durch Ladungstrennung erzeugten Elektronen bzw. Löcher können hierdurch nicht mehr aus bzw. in den Elektrolyten transferiert werden und so zu Korrosionsprozessen beitragen. Nach [206, 207] steigt die Korrosionsrate an der Oberfläche eines sulfidischen Halbleiters hierbei mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt.

Bei der elektrochemischen Stabilität der RuS_2 -Schichten spielt insbesondere das S:Ru-Verhältnis eine entscheidende Rolle, wobei mit zunehmender Abscheidungs-temperatur die Abweichung von der idealstöchiometrischen Zusammensetzung von 2 sukzessive abnimmt. Auf diese Weise verringert sich die Zahl der Fehlstellen im Material und die Konzentration der Zustände an der Oberfläche und in der Bandlücke sinkt. Hierdurch verringert sich die energetische Differenz zwischen Fermi-Niveau und Redox-Potential und die Bandverbiegung nimmt ab, wodurch die Gefahr der Elektrokorrosion sinkt (Abb. 5.7).

V Elektronische Struktur der Übergangsmetallchalkogenide im Kontakt mit einem Elektrolyten

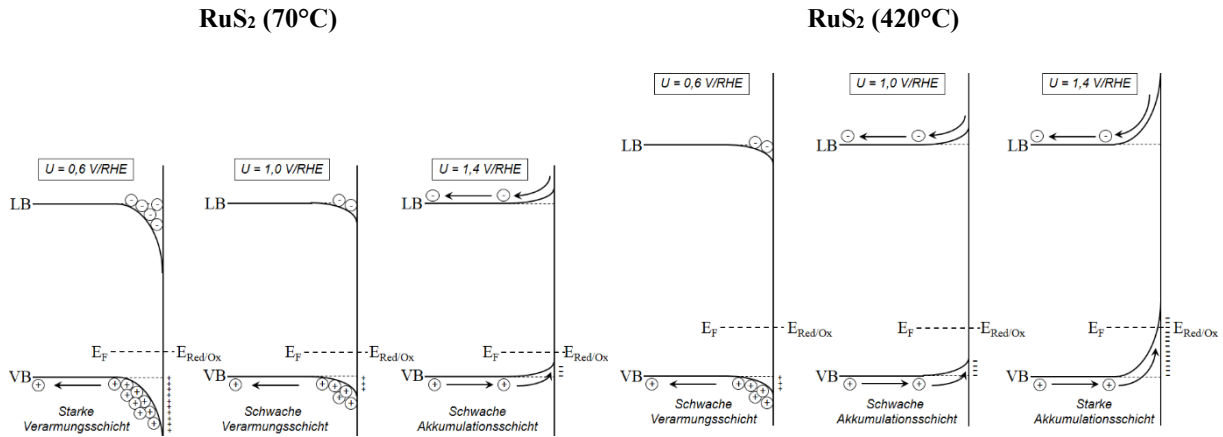


Abb. 5.7: Energiediagramme einer bei 70°C (links) bzw. 420°C (rechts) abgeschiedenen RuS₂-Schicht im Kontakt mit 0,5 M H₂SO₄ (pH 0) als Elektrolyt. In Abhängigkeit des angelegten Potentials (V/RHE) kommt es auf Grund der Potentialdifferenz zwischen Fermi-Niveau E_F und Redoxpotential $E_{Red/Ox}$ zu unterschiedlich ausgeprägten Bandverbiegung im Bereich der Grenzfläche. Mit zunehmendem positiven Potential verändert sich die Elektrodenoberfläche von einer Verarmungsschicht, bei der die Defektelektronen (+) zur Elektrokorrosion neigen, zu einer Akkumulationsschicht, bei der die Löcher den Elektrolyten oxidieren können und zur Leitung beitragen. Mit zunehmender Abscheidetemperatur bzw. idealstöchiometrischer Zusammensetzung der Laurit-Filme setzt dieser Prozess bei geringeren Potentialen ein, was auf unterschiedliche Bandverbiegungen zurückgeführt werden kann.

Ein ähnliches Verhalten ist bei CoS₂ zu beobachten, das in Abhängigkeit des eingesetzten Elektrolyten unterschiedliche Umwandlungs- bzw. Zersetzungsgrade bei den Schichten erkennen lässt. Dies ist ebenfalls auf die Potentialdifferenz zwischen Fermi-Niveau und Redoxpotential zurückführbar, womit unterschiedlich ausgeprägte Bandverbiegungen im Bereich der Grenzfläche verbunden sind (Abb. 5.8). Die geringere Stabilität von CoS₂, das sich bereits im ersten CV-Zyklus umwandelt bzw. zersetzt, gegenüber RuS₂ kann hierbei damit erklärt werden, dass mit zunehmender Besetzung antibindender Niveaus die Stabilität der Pyrit-Verbindungen abnimmt [7].

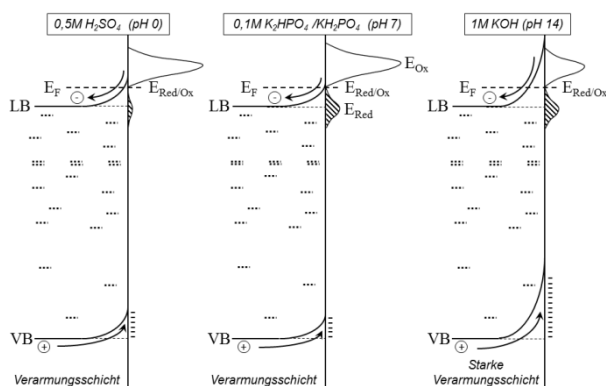


Abb. 5.8: Energiediagramme von CoS₂ im Kontakt mit unterschiedlichen Elektrolyten bei anodisch angelegtem Potential. In Abhängigkeit des Elektrolyten variiert die Potentialdifferenz zwischen Fermi-Niveau E_F und Redoxpotential $E_{Red/Ox}$ und verbunden damit die Ausprägung der Bandverbiegung im Bereich der Grenzfläche. Durch das positive Potential entsteht eine Verarmungsschicht an der Elektrodenoberfläche. Je stärker diese ausgebildet ist, um so schwächer sind die resultierenden Stromdichten. Die Bandverbiegung bestimmt zudem das Verhältnis von E_{Red} zu E_{Ox} , wodurch die CoS₂-Schichten unterschiedlich stark oxidiert und zersetzt werden.

Bei der elektrochemischen Charakterisierung der MnS-Modifikationen sind in den Zyklovoltammogrammen ausschließlich ohmsche Geraden zu beobachten, was auf die hohen spezifischen Widerstände der Schichten zurückgeführt werden kann.

Die Mn-Oxide hingegen besitzen eine ausgesprochen gute katalytische Aktivität im anodischen Potentialbereich und hohe elektrochemische Stabilität. Die hohen Stromdichten können hierbei mit dem ausgeprägten n-leitenden Charakter der Schichten und der hohen Fehlstellendichte sowie einem ausgezeichneten Ladungstransfer an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erklärt werden. Die geringen Überspannungen $\eta(\text{O}_2)$ und hohe Stabilität bei $\beta\text{-MnO}_2$ und $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ deuten auf einen geringen Potentialunterschied des Fermi-Niveaus E_F zum elektrochemischen Potential der Wasseroxidation $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,23 V/NHE) hin (Abb. 5.9).

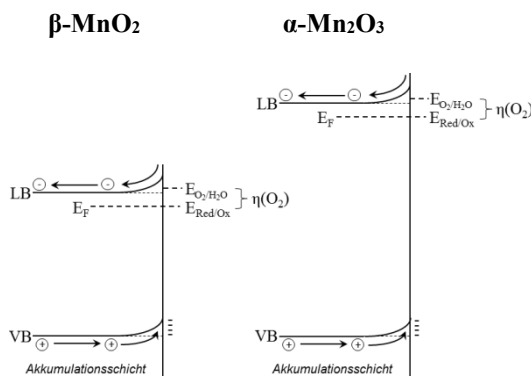


Abb. 5.9: Energiediagramme von $\beta\text{-MnO}_2$ (links) und $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (rechts) im Kontakt mit 1 M KOH (pH 14) als Elektrolyten bei anodisch angelegtem Potential. Da das Fermi-Niveau E_F bei beiden Phasen energetisch günstig zum Redoxpotential des Elektrolyten $E_{\text{Red/Ox}}$ bzw. dem elektrochemischen Potential zur Wasseroxidation $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ liegt, sind die Bandverbiegung im Bereich der Grenzfläche klein (Akkumulationsschicht) und die aufzubringenden Überspannung $\eta(\text{O}_2)$ auf der Anodenseite sind gering. Hieraus resultieren eine gute katalytische Aktivität mit hohen Stromdichten und eine hohe elektrochemische Stabilität bei den gesputterten Mn_xO_y -Schichten.

VI Zusammenfassung und Ausblick

Zielsetzung dieser Arbeit war es, Übergangsmetallchalkogenide (ÜMC) in Form dünner halbleitender Schichten mittels reaktiver Magnetron-Sputtertechnik auf geeigneten Substraten abzuscheiden, ihre opto-elektrischen Eigenschaften zu erfassen sowie deren elektrochemisches Verhalten als (Photo-)Anode in Potential- und pH-Abhängigkeit bei der Wasseroxidation (Sauerstoffentwicklung) zu untersuchen.

Durch Variation der Sputterparameter (Quellmaterial (Target), Temperatur des Substrats, Kammerdruck, Zusammensetzung des Sputtergases) war es möglich, gezielt ÜMCs der Systeme Ru-S, Co-S, Mn-S und Mn-O mit unterschiedlichen Filmzusammensetzungen herzustellen. Die Sputterbedingungen für diese Abscheidungen standen dabei in guter Übereinstimmung mit vorangegangenen thermodynamischen Berechnungen unter Einsatz des Programms *ChemSage*TM. Wie vorhergesagt, bildeten sich aus den entsprechenden metallischen Targets sowie H₂S bzw. O₂ als Reaktivgasen die angestrebten sulfidischen bzw. oxidischen Dünnschichten. Einzig MnS₂ Dünnschichten konnten trotz Variation der Sputterbedingungen und anschließender Nachbehandlung bei hohen Schwefeldrucken (≤ 15 bar) in evakuierten Quarzglasampullen nicht realisiert werden, was vermutlich auf eine kinetische Hemmung beim Phasenübergang von MnS zu MnS₂ bzw. auf eine sehr hohe Diffusionskonstante von S in Mn_xS_y zurückzuführen ist.

Erstmalig konnten über die Methode des reaktiven Sputterns dünne Filme von Cobaltsulfiden (CoS₂, Co₃S₄, CoS, Co₉S₈) sowie von Manganmonosulfiden (α -MnS, γ -MnS) hergestellt und beschrieben werden. Für RuS₂ sind zudem zum ersten Mal Dünnschichten mit Vorzugsorientierung abgeschieden worden, die heteroepitaktisch auf [100]- bzw. [111]-orientierten Pyrit-Einkristallsubstraten aufwuchsen.

Die gesputterten ÜMC-Schichten schieden sich als kompakte und geschlossene Filme auf den Substraten (FTO, Qz-Glas, Ti) ab und zeichneten sich in der Regel durch eine hohe Kristallinität - mit Ausnahme der Co-S-Schichten - aus. Durch Erhöhung der Substrattemperatur oder des Ar⁺-Anteils in der Gasphase bzw. durch Absenkung des Drucks in der Sputterkammer konnte diese Eigenschaft verbessert werden. Kennzeichnend für die ÜMC-Filme ist des Weiteren, dass bei gleicher Substratwahl und sehr ähnlichen Sputterbedingungen, die kristallographische Orientierung und Oberflächenmorphologie der Schichten sowie deren Kristallitgröße phasengebunden sind und einer Temperaturabhängigkeit unterliegen.

Die unterschiedlichen Schichtdicken (i. Allg. 100 - 300 nm) der ÜMC-Filme bei gleicher Sputterdauer resultieren aus den ebenfalls phasenabhängigen Abscheidungsraten beim Sputterprozess. Diese variierten bei ähnlichen Sputterbedingungen zwischen 3 nm/min bei MnO₂ und 100 nm/min bei CoS₂, was auf unterschiedliche Mechanismen bei der Phasenbildung während des Sputterprozesses zurückzuführen ist. Die geringen Abscheidungsraten (0,05 nm/min) der heteroepitaktisch gewachsenen RuS₂-Filme sind hingegen auf den Einsatz der geringen Sputterleistung von 25 W(RF) zurückzuführen. Diese war erforderlich, da mittels

konventionellem Sputterprozess bei 100 W(DC) Leistung durch ein zu rasches Wachstum keine Epitaxie von RuS₂ auf FeS₂ möglich war.

Alle abgeschiedenen ÜMC-Filme verfügen über hohe Absorptionskoeffizienten α ($\geq 10^5 \text{ cm}^{-1}$) und Bandlücken $E_g \geq 1,7 \text{ eV}$. Bandenergien dieser Größe sind erforderlich, um Photospannungen von mindestens 1.6 V bei Belichtung der als Photoanode einzusetzenden Dünnschichten zu erzielen, da für die Elektrolyse von Wasser thermodynamisch unter Standardbedingungen 1,23 V und bedingt durch sogenannte Überspannungen weitere 0,4 bis 0,6 V aufgebracht werden müssen. Die optischen Parameter wie der Absorptionskoeffizient α und die Bandlücke E_g treten hierbei phasengebunden auf und zeigen für die sulfidischen Vertreter eine deutliche Temperaturabhängigkeit beim Herstellungsprozess.

An Hand von UV/Vis-Spektren kann jedoch bei allen untersuchten ÜMCs auf eine hohe Konzentration an Störstellen (Intrabandzustände) bzw. auf Bandkantenausläufer in der Energielücke zurückgeschlossen werden, wodurch die durch Licht erzeugten Elektron-Lochpaare auf Grund einer hohen Rekombinationsrate an Störstellen bzw. einer verringerten Bandlücke nicht zu den erwarteten Photospannungen beitragen konnten. Solche Störstellen sind bei Bandlücken $> 1.8 \text{ eV}$ auch mit dem bloßen Auge durch die Färbung der Schichten wahrnehmbar. Im Fall der MnS-Schichten zeigte sich in Abhängigkeit der Wachstumsbedingungen eine Rot- bzw. Grünfärbung, bei Dünnschichten in den Systemen Ru-S, Co-S und Mn-O war die Gegenwart von elektronisch aktiven Störstellen durch eine Abweichung der Schichtfärbung von einer definierten Bandlückenenergie im Durchlicht erkennbar. Als Ursachen für die Intrabandzustände bzw. Bandausläufer werden Fehlstellen, vor allem Punktdefekte im Kristallgitter [130, 200] des Materials angenommen. Diese Annahme beruht auf Messungen des Seebeck-Koeffizienten, der eine deutliche n-Leitung (CoS₂, γ -MnS, Mn-O Phasen) bzw. p-Leitung (RuS₂, α -MnS) für die ÜMCs aufzeigt. Da die Schichten idealerweise einen möglichst intrinsischen Charakter haben sollten, deutet dies auf eine Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung bei den gesputterten Filmen hin, was im Fall von RuS₂ zudem durch RBS-Messungen bestätigt werden konnte. Die hohe Zahl an Defekten im Material drückt sich ebenfalls in den elektrischen Leitfähigkeiten der ÜMCs aus, die mit Ausnahme von MnS (isolierend) einen halbleitenden bis metallischen Charakter besitzen.

Als Ursache für die Fehlstellenbildung (Defekte) werden die hohen Energien beim Ionen-Bombardement des Substrats im Magnetron-Plasma während des Sputterprozesses vermutet.

Prinzipiell sind die in dieser Arbeit abgeschiedenen Verbindungen für die lichtinduzierte Wasseroxidation geeignet. Auf Grund der hohen Fehlstellendichte (Defekte), mit der eine hohe Zahl von Zuständen in der Bandlücke verbunden ist, waren jedoch unter den gewählten Herstellungsbedingungen keine Photoeffekte nachweisbar. Defekte in den Filmen agieren hierbei als elektronische Fallen bzw. Rekombinationszentren von optisch angeregten Elektronen-Lochpaaren, was zu einem vollständigen Verlust an photovoltaischer und photokatalytischer Aktivität führte [46].

Als selbst für eine Dunkelkatalyse ungeeignet erwiesen sich die Co-S-Phasen, da sie sich bereits innerhalb der ersten beiden voltammetrischen Zyklen im wässrigen Elektrolyten auflösten oder

sich in ein Oxid/Hydroxid umwandelten. An MnS-Filmen konnten auf Grund ihrer hohen spezifischen Widerstände keine elektrochemischen Messungen durchgeführt werden.

RuS₂-Schichten erwiesen sich hingegen als gute Dunkelkatalysatoren bei der Wasseroxidation, wobei erstmalig eine Abhängigkeit des elektrochemischen Verhaltens von der kristallographischen Orientierung der Schichten (Struktur-Funktions-Beziehung) dokumentiert werden konnte [59]. Dies äußerte sich mit steigender [100]-Vorzugsorientierung in einer höheren Aktivität bei der O₂-Entwicklung sowie geringeren Überspannungen. Andererseits konnte ebenfalls gezeigt werden, dass RuS₂, anders als bisher behauptet [21 - 23], sich elektrochemisch instabil verhält und sich sukzessive zersetzt [59]. Bezüglich dessen könnte das Aufbringen eines dünnen, leitfähigen, transparenten und nicht korrodierenden Films (z. B. PEDOT:PSS [221]) zur Erhöhung der Stabilität diskutiert werden. Es ist jedoch zu beachten, dass bei dieser Konfiguration die katalytisch aktive Oberfläche verloren gehen würde.

Als besonders vielversprechende Dunkelkatalysatoren für die Elektrolyse von Wasser erwiesen sich Manganoxidphasen. Insbesondere α -Mn₂O₃-Schichten mit einer erhöhten Sauerstoff-Fehlstellendichte im Kristallgitter, worauf Seebeck- und XRD-Messungen hindeuten, zeigten die geringsten Überspannungen bei der Oxidation von Wasser sowie die höchsten Stromdichten und Stabilitäten. Die α -Mn₂O₃-Struktur bietet zudem Mn-O-Abstände im Bereich von 1,88 - 2,31 Å, sodass beim Prozess der Sauerstoffbildung eine Vielzahl von Bindungsabständen an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zur Verfügung stehen, die bei der Bildung von Zwischenprodukten energetische Reaktionsbarrieren überwinden helfen.

Bezüglich einer möglichen technischen Anwendung im Bereich der Elektrolyse stellen die erzielten Ergebnisse im System Mn-O (v. a. α -Mn₂O₃) ein großes Potential für die Zukunft dar. Bezogen auf aktuelle Publikationen zeigen sie die besten elektrochemischen Kennwerte (s. o.) und auch im Vergleich zu RuO_x, einem der effektivsten Materialien für die Wasseroxidation [151, 152], werden maximal 10% mehr an Energie benötigt, um die gleiche Menge an H₂ bei der Wasserspaltung zu erzeugen. Bezieht man die aktuellen Weltmarktpreise für Mangan und Ruthenium in die Betrachtungen mit ein, so stellen Manganoxide eine potentielle Alternative zu Edelmetalloxiden in der Wasseroxidation dar.

Um zukünftig (photo-)elektrochemisch aktive und zugleich stabile Dünnschichten als Anodenmaterialien zu entwickeln, könnten ternäre bzw. polynäre Verbindungen mit angepasster kristallographischer Struktur ein Lösungsansatz sein, deren Defektchemie besser zu kontrollieren ist. Um der geringen Leitfähigkeit und Beweglichkeit von Ladungsträgern in ÜMCs zu begegnen, könnten des Weiteren Elektroden mit Nanoarchitekturen entwickelt werden, da bei diesen die erzeugten Ladungsträger nur kurze Wege zurücklegen müssen, um eine elektrochemische Reaktion auszulösen bzw. um zu einem metallischen Rückkontakt zu gelangen. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Materialeigenschaften liegt in einer gezielten Dotierung, um die opto-elektrischen (Bandlücke, Absorptionskoeffizient, elektrische Leitfähigkeit) bzw. die (photo-)elektrochemischen Eigenschaften auf die gewünschten Anforderungen einzustellen, wie es z. B. von (P, Mo, W)-dotiertem BiVO₄ berichtet wird [222 – 224].

VII Bibliographie

A Literaturverzeichnis

- [1] N. S. Lewis und G. Crabtree: *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization.*, Office of Science, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2005.
- [2] N. S. Lewis: *MRS Bulletin*, Vol. **32** (10), S. 808, 2007.
- [3] S. Styring: *Royal Society of Chemistry, Faraday Discuss*, Vol. **155**, S. 357, 2012.
- [4] World Energy Issues Monitor Report., World Energy Council (WEC), 2013.
- [5] Renewables Global Status Report., GSR, REN21, 2013.
- [6] Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat)., Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 2013.
- [7] S. Fiechter: *Halbleitende Metallsulfide mit Pyrit-, Molybdänit- und Chalkopyritstruktur: Materialentwicklung und Aspekte einer Nutzung in Photovoltaik und Elektrokatalyse.*, Habilitationsschrift, HMI, 2004.
- [8] H. Tributsch: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. **81** (4), S. 361, 1977.
- [9] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslowski und H. Tributsch: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **132**, S. 1579, 1985.
- [10] F. Hulliger und E. Mooser: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. **26**, S. 429, 1965.
- [11] K. Sato: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, Vol. **11**, S. 109, 1985.
- [12] R. G. Burns: *Mineralogical Applications of Crystal Field Theory.*, 2. Auflage, Cambridge University Press, UK, 1993 .
- [13] P. Bogdanoff, S. Brunken, K. Ellmer, A. Kratzig und S. Fiechter: *The Electrochemical Society*, 220th ECS Meeting, Boston, USA, 2011.
- [14] S. Fiechter, P. Bogdanoff, A. Ramirez, C. Zachaeus, S. Brunken, A. Kratzig und K. Ellmer: *The Electrochemical Society*, 218th ECS Meeting, Las Vegas, USA, 2010.
- [15] S. Kötze, und S. Stucki.: *Electrochimica Acta*, Vol. **31**, S. 1311, 1986.
- [16] A. Marshall, B. Børresen, G. Hagen, M. Tsykin und R. Tunold: *Energy*, Vol. **32** (4), S. 431, 2007.
- [17] S. Songa, H. Zhanga, X. Maa, Z. Shaoa, R. T. Bakerc und B. Yia: *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol. **33**, S. 4955, 2008.
- [18] S. Trasatti: *Electrochimica Acta*, Vol. **29** (11), S. 1503, 1984.
- [19] H. Ezzaouia, R. Heindl, R. Parsons und H. Tributsch: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **145**, S. 279, 1983.

- [20] H. Ezzaouia, R. Heindl, R. Parsons und H. Tributsch, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **165**, S. 155, 1984.
- [21] S. Licht, S. Ghosh, H. Tributsch und S. Fiechter, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. **70** (4), S. 471, 2002.
- [22] H.-M. Kühne und H. Tributsch: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **201** (2), S. 263, 1986.
- [23] N. Alonso-Vante, H. Colell und H. Tributsch: *Journal of Physical Chemistry*, Vol. **97** (31), S. 8261, 1993.
- [24] H. Colell, N. Alonso-Vante, C. Fischer, P. Bogdanoff, S. Fiechter und H. Tributsch: *Electrochimical Acta*, Vol. **39** (11-12), S. 1607, 1994.
- [25] H. Colell, N. Alonso-Vante und H. Tributsch, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, S. 127, 1992.
- [26] H. Dau und M. Haumann: *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. **252** (3-4) , S. 273, 2008.
- [27] M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen und P. Kurz: *Angewandte Chemie International*, Vol. **49** (12), S. 2233, 2010.
- [28] IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. [<http://www.dguv.de/ifa>].
- [29] H. H. Binder: *Lexikon der chemischen Elemente.*, S. Hirzel-Verlag, 1999.
- [30] Mineral Commodity Summaries., U.S. Geological Survey, 2013.
- [31] R. A. Haefer: *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie.*, Springer-Verlag, 1987.
- [32] H. Hofmann und J. Spindler: *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik.*, Carl Hanser-Verlag, 2010.
- [33] K. Wasa: *Handbook of Sputter Deposition Technology.*, 2. Auflage, Elsevier Inc., 2012.
- [34] K. Ellmer: *Solid State Phenomena*, Vol. **67-68**, S. 261, 1999.
- [35] G. Chedd: *Halbmetalle.*, DVA-Verlag, 1971.
- [36] E. Moeller: *Handbuch Konstruktionswerkstoffe: Auswahl, Eigenschaften, Anwendung.*, Carl Hanser-Verlag, 2007.
- [37] S. Hunklinger: *Festkörperphysik.*, Oldenbourg-Verlag, 2009.
- [38] W. Brütting und C. Adachi: *Physics of Organic Semiconductors.*, 2. Auflage, Wiley-VCH, 2012.
- [39] N. W. Ashcroft und D. N. Mermin: *Festkörperphysik.*, 3. Auflage, Oldenbourg-Verlag, 2007.
- [40] P. W. Atkins und J. de Paula: *Physikalische Chemie.*, 4. Auflage, Wiley-VCH, 2006.
- [41] S. Goßner: *Grundlagen der Elektronik.*, 8. Auflage, Shaker-Verlag, 2011.
- [42] K. Kopitzki und P. Herzog: *Einführung in die Festkörperphysik.*, 6. Auflage, Vieweg-Verlag, 2007.
- [43] C. H. Hamann und W. Vielstich: *Elektrochemie.*, 4. Auflage, Wiley-VCH, 2005.

VII Bibliographie

- [44] H. Hänsel und W. Neumann: *Physik - Band 4.*, Spektrum-Verlag, 2000.
- [45] R. Memming: *Semiconductor Electrochemistry.*, Wiley-VHC Verlag, 2001.
- [46] Y. Pleskov: *Solar Energy Conversion.*, Springer-Verlag, 1990.
- [47] W. Schmickler: *Grundlagen der Elektrochemie.*, Vieweg-Verlag, 1996.
- [48] C. A. Grimes, O. K. Varghese und S. Ranjan: *Light, Water, Hydrogen.*, Springer-Verlag, 2008.
- [49] K. H. Hattori, B. J. Cabri und M. L. Zientek: *Mineralogical Magazine*, Vol. **5**, S. 62, 2004.
- [50] F. Klockmann und P. Ramdohr: *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie.*, 16. Auflage, Enke-Verlag, 1980.
- [51] Y.-S. Huang und Y.-F. Chen: *Physical Review B*, Vol. **38**, S. 7997, 1988.
- [52] H. P. Vaterlaus, R. Bichsel, F. Levy und H. Berger: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. **18**, S. 6063, 1985.
- [53] O. Sutarno, O. Knop und K. I. G. Reid: *Canadian. Journal of Chemistry*, Vol. **45** (12), S. 1391, 1967.
- [54] J. E. Huheey: *Inorganic Chemistry.*, Harper & Row-Verlag, 1983.
- [55] S. R. Svendsen: *Acta Chemica Scandinavica*, **A33**, S. 601, 1979.
- [56] H.-M. Kühne: *Photoelektrokatalyse der Wasserspaltung mit Rutheniumdichalkogeniden.*, Dissertation, FU Berlin, 1985.
- [57] W. Jaegermann und H. Tributsch: *Progress in Surface Science*, Vol. **29**, S. 1, 1988.
- [58] N. A. Holzwarth, S. Harris und K. Liang: *Physical Review B*, Vol. **32**, S. 3745, 1985.
- [59] P. Bogdanoff, C. Zachaeus, S. Brunken, A. Kratzig, K. Ellmer und S. Fiechter: *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. **15**, S. 1452, 2013.
- [60] A. Kratzig, D. Klein, Y. Battie, A. En Naciri, A. Bikowski und S. Fiechter: *Study of Ruthenium disulfide layers deposited by magnetron sputtering: growing process and physical properties*, 2014 (in prep.).
- [61] S. Brunken, A. Kratzig, P. Bogdanoff, S. Fiechter und K. Ellmer: *Thin Solid Films*, Vol. **527**, S. 16, 2013.
- [62] P. F. Kerr: *American Mineralogist*, Vol. **30**, S. 483, 1945.
- [63] A. J. Criddle und C. J. Standley: *Quantitative data file for ore minerals.*, Chapman & Hall, 1993.
- [64] E. Nowack, D. Schwarzenbach und T. Hahn: *Acta Crystallographica B*, Vol. **47**, S. 650, 1991.
- [65] J. L. Pratt und P. Bayliss: *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. **150**, S. 163, 1979.
- [66] R. Caglioti: *Gazzetta Chimica Italiana*, Vol. **62**, S. 26, 1932.
- [67] N. Alsen: *Geol. Foeren. Stockholm Foerh.*, Vol. **47**, S. 19, 1925.
- [68] M. Lindquist, P. Lindquist und A. Westgren: *Sven. Kem. Tidskr.*, Vol. **48**, S. 156, 1936.

VII Bibliographie

- [69] F. Hulliger: *Helvetica Physica Acta*, Vol. **32**, S. 615, 1959.
- [70] T. A. Bither, R. J. Bouchard, W. H. Cloud, P. C. Donohue und W. J. Siemons: *Inorganic Chemistry*, Vol. **7** (11), S. 2208, 1968.
- [71] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh und M. C. Nichols: *Handbook of Mineralogy - Vol. I.*, Mineral Data Publishing, 2001.
- [72] P. Korbel und M. Novák: *Mineralien Enzyklopädie.*, Nebel-Verlag GmbH, 2002.
- [73] D. B. Wellbeloved, P. M. Craven und J. W. Waudby: *Manganese and Manganese Alloys.*, Wiley-VCH, 2005.
- [74] T. Chattopadhyay, H. von Schnering, R. Stansfield und G. McIntyre: *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. **199**, S. 13, 1992.
- [75] F. Offner: *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. **89**, S. 182, 1934.
- [76] H. Ott: *Zeitschrift für Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, Vol. **63**, S. 222, 1926.
- [77] J. M. Hastings, N. Elliott und L. M. Corliss: *Physical Review*, Vol. **115** (13), S. 112, 1959.
- [78] M. P. B. Kalinowski: *GFF*, Vol. **118**, S. 53, 1996.
- [79] A. M. Bystroem: *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. **3**, S. 163, 1949.
- [80] Y. D. Kondrashev und A. I. Zaslavsky: *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, Vol. **15**, S. 179, 1951.
- [81] A. F. Holleman und N. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie.*, 102. Auflage, De Gruyter, 2007.
- [82] C. Palache, H. Berman und C. Frondel: *Dana's system of mineralogy.*, 7. Auflage, John Wiley & Sons, 1944.
- [83] B. Lanson, V. A. Drits, E. Silvester und A. Manceau: *American Mineralogist*, Vol. **85**, S. 826, 2000.
- [84] D. M. Sherman: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. **69**, S. 3249, 2005.
- [85] B. A. Pinaud, Z. Chen, D. N. Abram und T. F. Jaramillo: *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **115**, S. 11830, 2011.
- [86] S. L. Penfield und H. W. Foote: *American Journal of Science*, Vol. **154**, S. 105, 1897.
- [87] H. Strunz und E. H. Nickel: *Strunz Mineralogical Tables. Chemical-structural Mineral Classification System.*, 9. Auflage, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 2001.
- [88] S. Geller: *Acta Crystallographica B*, Vol. **27**, S. 821, 1971.
- [89] S. V. Ovsyannikov, A. M. Abakumov, A. A. Tsirlin, W. Schnelle, R. Egoavil, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K. V. Glazyrin, M. Hanfland und L. Dubrovinsky: *Angewandte Chemie*, Vol. **125** (5), S. 1534, 2013.
- [90] G. Aminoff: *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. **64** (1), S. 475, 1926.

- [91] C. Fontana: *Gazzetta Chimica Italiana*, Vol. **56**, S. 396, 1926.
- [92] H. R. Oswald und M. J. Wampetich: *Helvetica Chimica Acta*, Vol. **50** (7), S. 2023, 1967.
- [93] Q. Javed, F. P. Wang, M. Y. Rafique, A. M. Toufiq, Q. S. Li, H. Mahmood und W. Khan: *Nanotechnology*, Vol. **23** (41), S. 415, 2012.
- [94] S. Gnanam und V. Rajendran: *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. **58**, S. 62, 2011.
- [95] K. Mette, A. Bergmann, J.-P. Tessonnier, M. Hävecker, L. Yao, T. Ressler, R. Schlögl, P. Strasser und M. Behrens: *ChemCatChem*, Vol. **4** (6), S. 851, 2012.
- [96] R.G. Compton: *Comprehensive Chemical Kinetics*., Elsevier-Verlag, 1987.
- [97] P. Gawlitza, S. Braun, A. Leson, L. S. und M. Nestler: *Vakuum in Forschung und Praxis*, Vol. **19**, S. 37, 2007.
- [98] O. Kappertz: *Atomistic effects in reactive direct current sputter deposition*., Dissertation, RWTH Aachen, 2003.
- [99] C. Salinga, O. Kappertz und M. Wuttig: *Thin Solid Films*, Vol. **515**, S. 2760, 2006.
- [100] D. Depla und S. Mahieu: *Reactive sputter deposition*., Springer-Verlag, 2008.
- [101] S. Seeger: *Herstellung und Charakterisierung der Schichtgittersulfide MoS₂ und WS₂ für photovoltaische Anwendungen*., Dissertation, TU Berlin, 2006.
- [102] V. Weiss, W. Bohne, J. Röhrich, E. Strub, U. Bloeck, I. Sieber und K. Ellmer: *Journal of Applied Physics*, Vol. **95**, 2004.
- [103] C. Zachaeus: *Herstellung und Charakterisierung gesputterter RuS₂ - Schichten für die Elektrooxidation von Wasser*., Bachelorarbeit, FU Berlin, 2010.
- [104] K. Schulz: *Entwicklung von RuS₂-Schichten über Sputtertechniken für die Photooxidation von Wasser*., Bachelorarbeit, FU Berlin, 2010.
- [105] E. Hornbogen, G. Eggler und E. Werner: *Werkstoffe*., 10. Auflage, Springer-Verlag, 2012.
- [106] A. Ennaoui und H. Tributsch: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **204**, S. 185, 1986.
- [107] J. Ferret und C. Sanchez: *Solid State Communications*, Vol. **81** (5), S. 371, 1992.
- [108] A. Ennaoui, S. Fiechter, W. Jaegermann und H. Tributsch: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **133** (1), S. 97, 1986.
- [109] W. Jaegermann und H. Tributsch: *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. **13**, S. 743, 1983.
- [110] N. Alonso-Vante, G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, N. Mgoduka, I. Poullos, H. Tributsch: *Solar Energy Materials*, Vol. **18**, S. 9, 1988.
- [111] A. Ennaoui, S. Fiechter, Ch. Pettenkofer, N. Alonso-Vante, K. Büker, M. Bronold, Ch. Höpfner, H. Tributsch: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. **29**, S. 289, 1993.

VII Bibliographie

- [112] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt und P. Schmidt: *Chemische Transportreaktionen.*, De Gruyter, 2011.
- [113] R. Schieck, A. Hartmann, S. Fiechter, R. Könenkamp und H. Wetzel: *Journal of Materials Research*, Vol. **5** (7), S. 1567, 1990.
- [114] P. Bogdanoff, P. Hillebrand, A. Kratzig, A. Ramírez-Caro, K. Ellmer, R. van de Krol und S. Fiechter: The *Electrochemical Society*, 224th ECS Meeting, San Francisco, USA, 2013.
- [115] A. Ramirez, P. Bogdanoff, D. Friedrich und S. Fiechter: *Nano Energy*, Vol. **1** (2), S. 282, 2012.
- [116] G. Kienel und K. Röhl: *Vakuumbeschichtung: Band 2 Verfahren und Anlagen.*, Springer-Verlag, 1997.
- [117] M. Birkholz, P. F. Fewster und C. Genzel: *Thin film analysis by X-ray scattering.*, Wiley-VCH, 2006.
- [118] H. Krischner und B. Kopperlhuber-Bitschnau: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode.*, Vieweg Verlag, 1994.
- [119] U. F. Kocks, C. N. Tomé und H.-R. Wenk: *Texture and Anisotropy.*, Cambridge University Press, 1998.
- [120] C. Genzel: *Advances in X-ray Analysis*, Vol. **44**, S. 2471, 2001.
- [121] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber: *Physical Review Letter.*, Vol. **56** (9), S. 930, 1986.
- [122] W. Gottwald und K. H. Heinrich: *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender.*, Wiley-VCH, 1998.
- [123] C. Thomsen und E.-H. Gumlich: *Ein Jahr für die Physik.*, Wissenschaft & Technik Verlag, 2008.
- [124] J. Heinze: *Angewandte Chemie*, Vol. **96** (11), S. 823, 1984.
- [125] P. Bogdanoff und N. Alonso-Vante: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. **97** (7), S. 940, 1993.
- [126] P. Bogdanoff und N. Alonso-Vante: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **379** (1-2), S. 415, 1994.
- [127] L. Hassel und M. M. Lohrengel: *Electrochimica Acta*, Vol. **42** (20-22), S. 3327, 1997.
- [128] M. M. Lohrengel, A. Moehring und M. Pilaski: *Fresenius Journal of Analytic Chemistry*, Vol. **367** (4), S. 334, 2000.
- [129] M. M. Lohrengel, A. Moehring und M. Pilaski: *Electrochimica Acta*, Vol. **47** (1-2), S. 137, 2001.
- [130] S. Fiechter: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. **83** (4), S. 459, 2004.
- [131] A. Kratzig: *Photokatalyse von Wasser an Zn-dotierten Rutheniumdisulfid-Einkristalloberflächen: Einkristallzüchtung und photoelektrochemisches Verhalten.*, Diplomarbeit, TU Berlin, 2008.
- [132] [<http://aluminium.matter.org.uk>].
- [133] R. Szweda: *Physica B+C*, Vol. **129** (1-3), S. 435, 1985.
- [134] H.-M. Kühne, W. Jaegermann und H. Tributsch: *Chemical Physics Letters*, Vol. **112** (2), S. 160, 1984.

VII Bibliographie

- [135] S. Piazza, H.-M. Kühne und H. Tributsch: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **196** (1), S. 53, 1985.
- [136] K. K. Mishra und K. Osseo-Asare: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **135** (10), S. 2502, 1988.
- [137] A. M. Abd El-Halim, N. Alonso-Vante und H. Tributsch: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **399** (1-2), S. 29, 1995.
- [138] W. Seeliger, G. L. Troughton, N. Alonso-Vante und H. Tributsch: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **142** (9), S. 166, 1995.
- [139] A. M. Chaparro, N. Alonso-Vante, P. Salvador und H. Tributsch: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **144** (9), S. 2991, 1997.
- [140] Y. Tamm, R. Schieck, K. Ellmer und S. Fiechter: *Journal of Crystal Growth*, Vol. **146** (1-4), S. 271, 1995.
- [141] N. Alonso-Vante, P. Bogdanoff und H. Tributsch: *Journal of Catalysis*, Vol. **190** (2), S. 240, 2000.
- [142] S. G. Bratsch: *Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K.*, Southwest State University, USA, 1988.
- [143] A. Ennaoui, S. Fiechter, H. Goslowky und H. Tributsch: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **132** (7), S. 1579, 1985.
- [144] G. Chatzitheodorou, S. Fiechter, M. Kunst, J. Luck und H. Tributsch: *Materials Research Bulletin*, Vol. **23** (9), S. 1261, 1988.
- [145] H. Tributsch, S. Fiechter, D. Jockisch, J. Rojas-Chapana und K. Ellmer: *Origins of life and evolution of the biosphere*, Vol. **33** (2), S. 129, 2003.
- [146] P. Scherrer: *Göttinger Nachrichten*, Vol. **2**, S. 98, 1918.
- [147] A. Patterson: *Physical Review*, Vol. **56** (10), S. 978, 1939.
- [148] J. Tauc: *Materials Research Bulletin*, Vol. **3** (1), S. 37, 1968.
- [149] H. Priller: *Hochanregungsspektroskopie an Zinkoxid.*, Cuvillier-Verlag, 2005.
- [150] H. Jacobi und R. Stahl: *Naturwissenschaften*, Vol. **55** (6), S. 272, 1968.
- [151] P. Raybaud, J. Hafner, G. Kresse und H. Toulhoat: *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. **9** (50), S. 11085, 1997.
- [152] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat und M. Breyse: *Catalysis*, Vol. **120** (2), S. 473, 1989.
- [153] S. G. Bratsch: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. **18** (1), S. 1, 1989.
- [154] E. Fatas, R. Duo, P. Herrasti, F. Arjona und E. Garcia-Camarero : *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **131** (10), S. 2243, 1984.
- [155] A. Kratzig: *Strukturelle und physikalisch-chemische Eigenschaften von Übergangsmetallchalkogeniden als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung.*, Dissertation, TU Berlin, 2014.

VII Bibliographie

- [156] I. Herrmann-Geppert, P. Bogdanoff, L. Hepperle und S. Fiechter: *ECS Transaction*, Vol. **41** (33), S. 201, 2012.
- [157] I. Herrmann-Geppert, P. Bogdanoff, S. Fengler, T. Dittrich und S. Fiechter: *ECS Transaction*, Vol. **45** (20), S. 137, 2013.
- [158] C. Gümüş, C. Ulutas und Y. Ufuktepe: *Optical Materials*, Vol. **29** (9), S. 1183, 2007.
- [159] C. Gümüş, C. Ulutas, R. Esen, O. M. Özkendir und Y. Ufuktepe: *Thin Solid Films*, Vol. **492** (1-2), S. 1, 2005.
- [160] I. Oidor-Juarez, P. García-Jiménez, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, B. S. Chao, S. Jiménez-Sandoval: *Material Research Bulletin*, Vol. **37** (10), S. 1749, 2002.
- [161] S. A. Mayén-Hernández, S. Jiménez-Sandoval, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, B. S. Chao, O. Jiménez-Sandoval: *Journal of Crystal Growth*, Vol. **256** (1-2), S. 12, 2003.
- [162] H. Küppers: *Das Grundgesetz der Farbenlehre.*, DuMont, 2004.
- [163] C. D. Lokhande, A. Ennaoui, P.S. Patil, M. Giersig, M. Muller, K. Diesner und H. Tributsch: *Thin Solid Films*, Vol. **330** (2), S. 70, 1998.
- [164] D. Fan, H. Wang, Y. Zhang, J. Cheng, B. Wang und H. Yan: *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **80** (1), S. 44, 2003.
- [165] C. D. Lokhande und K. M. Kadave: *Turkish Journal of Physics*, Vol. **18**, S. 83, 1994.
- [166] M. Okajima und T. Tohda: *Journal of Crystal Growth*, Vol. **117** (1-4), S. 810, 1992.
- [167] D. R. Huffman und R. L. Wild: *Physical Review*, Vol. **156** (3), S. 989, 1967.
- [168] H. Terasawa, T. Kambara, K. I. Gondaira, T. Teranishi and K. Sato: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. **13** (30), S. 5615, 1980.
- [169] Y. Zhang, Z. Zhang, S. Wang, X. Ma und Y. Qian: *Materials Chemistry and Physics*, Vol. **97** (2-3), S. 365, 2006.
- [170] P. Pramanik, M. A. Akhter und P. K. Basu: *Thin Solid Films*, Vol. **158** (2), S. 271, 1988.
- [171] P. Merchant, R. Collins, R. Kershaw, K. Dwight und A. Wold: *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. **27** (3), S. 307, 1979.
- [172] J. Glasscock, P. R. F. Barnes, I. C. Plumb, A. Bendavid und P. J. Martin: *Thin Solid Films*, Vol. **516** (8), S. 1716, 2008.
- [173] . W. Lee, H. Z. Twu, C. C. Chen und C. H. Chen: *Applied Physics Letters*, Vol. **79** (22), S. 3693, 2001.
- [174] M. Otto: *Analytische Chemie.*, Wiley-VCH Verlag, 2011.
- [175] D. M. Eagles: *Physical Review*, Vol. **130**, S. 1381, 1963.

VII Bibliographie

- [176] F. S. Goucher, G. L. Pearson, M. Sparks, G. K. Teal und W. Shockley: *Physical Review*, Vol. **81** (4), S. 637, 1951.
- [177] M. Fekete, R. K. Hocking, S. L. Y. Chang, C. Italiano, A. F. Patti, F. Arena und L. Spiccia: *Energy & Environmental Science*, Vol. **6** (7), S. 2222, 2013.
- [178] A. Ramírez, P. Hillebrand, D. Stellmach, M. M. May, P. Bogdanoff und S. Fiechter: *Journal of Physical Chemistry C*, 2014 (accep.).
- [179] Y. Gorlin und T. F. Jaramillo: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **132** (39), S. 13612, 2010.
- [180] W. Ostwald: *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. **34**, S. 495, 1900.
- [181] F. Urbach: *Physical Review*, Vol. **92** (5), S. 1324, 1953.
- [182] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang, und D. A. Drabold: *Physical Review letters*, Vol. **100**, S. 206, 2008.
- [183] V. Sa-Yakanit und H. R. Glyde: *Comments Condensed Matter Physics*, Vol. **13** (1), S. 35, 1987.
- [184] S. Zaynobidinov, R. G. Ikramov und R. M. Jalamov: *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. **78** (2), S. 223, 2011.
- [185] S. John, C. Soukoulis, M. H. Cohen und E. N. Economou: *Physical Review Letters*, Vol. **57** (14), S. 1777, 1986.
- [186] E. Ivers-Tiffée und W. von Münch: *Werkstoffe der Elektrotechnik*, 10. Auflage, Teubner-Verlag, 2007.
- [187] P. Drude: *Annalen der Physik*, Vol. **306** (3), S. 566, 1900.
- [188] P. Drude: *Physikalische Zeitschrift*, Vol. **1**, S. 161, 1900.
- [189] A. Sommerfeld und H. Bethe: *Handbuch der Physik*, Springer-Verlag, 1933.
- [190] F. Bloch: *Zeitschrift für Physik A*, Vol. **52**, S. 555, 1929.
- [191] J. Caulde, K. G. Summer und F. L. Tye: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, Vol. **69**, S. 876, 1973.
- [192] H. Tributsch: *Studies in Inorganic Chemistry*, Vol. **5**, S. 277, 1984.
- [193] M. S. El-Deab, M. I. Awad, A. M. Mohammad und T. Ohsaka: *Electrochemistry Communications*, Vol. **9** (8), S. 2082, 2007.
- [194] M. M. Morita, C. Iwakura und H. Tamura: *Electrochimica Acta*, Vol. **24** (4), S. 357, 1979.
- [195] M. Siemer: *Lokale Entropieproduktionsraten in der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität der Bundeswehr (HSU), 2007.
- [196] R. M. Valletta und W. A. Pliskin: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **114** (9), S. 944, 1967.
- [197] L. D. Locker, R. W. Landorf, C. L. Naegele und F. Vratny: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **119** (2), S. 183, 1972.

VII Bibliographie

- [198] R. W. Landorf und S. J. Licht: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **119** (4), S. 430, 1972.
- [199] A. Kratzig, D. Thomas, S. Brunken, P. Bogdanoff und S. Fiechter: *Physica Status Solidi A*, **209** (9) 2014.
- [200] W. Borchard-Ott: *Kristallographie.*, Springer-Verlag, 2009.
- [201] D. Klein, A. Kratzig, A. Bikowski und M. Kunst: *Journal of Applied Physics*, 2014 (subm.).
- [202] A. Kratzig, D. Klein, Y. Battie, A. En Naciri, A. Bikowski und S. Fiechter: *Study of Ruthenium disulfide layers deposited by magnetron sputtering: growing process and physical properties.*, 2014 (in prep.).
- [203] H. Gerischer: *Topics in Applied Physics*, Vol. **31**, S. 115, 1979.
- [204] H. J. Lewerenz, S. Stucki und R. Kötz: *Surface Science*, Vol. **126**, S. 463, 1983.
- [205] H.-M. Kühne und H. Tributsch: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, Vol. **88**, S. 10, 1984.
- [206] P. M. Natishan, H. S. Isaacs, M. Janik-Czachor und V. Macagnound: *Passivity and its Breakdown.*, The Electrochemical Society, 1998.
- [207] G. H. Kelsall, Q. Yin, D. J. Vaughan und K. E. R. England: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **96** (69), S. 131, 1996.
- [208] T. Biegler: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **70** (3), S. 265, 1976.
- [209] K. K. Mishra und K. Osseo-Asare: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **135** (8), S. 1898, 1988.
- [210] E. Riedel: *Anorganische Chemie.*, 8. Auflage, De Gruyter, 2011.
- [211] J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson und X. Liu: *Journal of Power Sources*, Vol. **177** (2), S. 376, 2008.
- [212] A. T. Stewart und B. N. Brockhouse: *Reviews of Modern Physics*, Vol. **30**, S. 250, 1958.
- [213] J. Wu, C. D. Johnson, Y. Jiang, R. S. Gemmen und X. Liu: *Electrochimica Acta*, Vol. **54** (2), S. 793, 2008.
- [214] T. E. Lister, Y. Chu, W. Cullen, H. You, R. M. Yonco, J. F. Mitchell und Z. Nagy: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. **524**, S. 201, 2002.
- [215] J. Jirkovsky, H. Hoffmannová, M. Klementová und P. Krtíl: *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. **153** (6), S. 111, 2006.
- [216] D. K. Zhong, M. Cornuz, K. Sivula, M. Grätzel und D. R. Gamelin: *Energy & Environmental Science*, Vol. **4** (5), S. 1759, 2011.
- [217] E. R. Young, R. Costi, S. Paydavosi, D. G. Nocera und V. Bulovic: *Energy & Environmental Science*, Vol. **4** (6), S. 2058, 2011.
- [218] J. J. H. Pijpers, M. T. Winkler, Y. Surendrnath, T. Buonassisi und D. G. Nocera: *PNAS*, Vol. **108** (25), S. 10056, 2011.
- [219] H. Cao und S. L. Suib: *Journal of the American Chemical Society*, Vol. **116** (12), S. 5334, 1994.

- [220] S. Geller, *Acta Crystallographica*, Vol. **15**, S. 1195, 1962.
- [221] D. Stellmach, P. Bogdanoff, O. Gabriel, B. Stannowski, R. Schlatmann, R. van de Krol und S. Fiechter: *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments.*, Formatex Research Center S. 880, 2013.
- [222] W. J. Jo, J.-W. Jang, K.-J. Kong, H. J. Kang, J. Y. Kim, H. Jun, K. P. S. Parmar und J. S. Lee: *Angewandte Chemie*, Vol. **51** (13), S. 3147, 2012.
- [223] W. Luo, Z. Yang, Z. Li, J. Zhang, J. Liu, Z. Zhao, Z. Wang, S. Yan, T. Yu und Z. Zou: *Energy & Environmental Science*, Vol. **4** (11), S. 4046, 2011.
- [224] Y. Liang, T. Tsubota, L. P. A. Mooij, R. van de Krol: *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. **115** (35), S. 17594, 2011.

B Abbildungsverzeichnis

Abbildung	Beschreibung	Seite
2.1.1	Bandstrukturdiagramm einer direkten Bandlücke (a) und eines indirekten Bandübergangs (b). Bei der direkten Bandlücke liegen Maximum des.....	- 8 -
2.1.2	Schematischer Aufbau einer Raumladungszone (RLZ) im p-n-Übergang. a) Grundzustand eines ungeladenen dotierten Halbleiters mit p-n-Übergang. b) Halbleiter.....	- 9 -
2.2.1	Grenzfläche mit Leitungs- (LB) und Valenzband (VB) bei einem n-Typ-Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt. Es ist die Bandverbiegung und Ausbildung einer.....	- 11 -
2.2.2	Potentialverlauf durch die elektrische Doppelschicht nach [44]. Auf der linken Bildseite ist die starre Doppelschicht (Helmholtz-Schicht), die aus den Ladungen.....	- 13 -
2.2.3	Darstellung der energetischen Relationen für den Ladungstransfer über eine n-Typ-Halbleiter/ Elektrolyt-Grenzfläche. Neben den Bandkanten des Halbleiters.....	- 14 -
2.2.4	Schematische Darstellung der Reaktionsschritte bei der lichtinduzierten Sauerstoffentwicklung an der anodische Elektrode. Das Subskript „ad“ bezieht sich auf.....	- 14 -
2.2.5	Energiediagramm mit Auftragung der bei der Wasserspaltung auftretenden Überspannungen als Funktion der Stromdichte. Mit zunehmender Stromdichte ist.....	- 16 -
2.3.1	Elementarzelle von RuS ₂ mit $a_0 = 5,6095 \text{ \AA}$ als Gitterparameter [54]. Die violetten Kugeln stellen Ru-Atome und die gelben S-Atome dar.	- 18 -
2.3.2	Schematische Darstellung der Zustandsdichte von Verbindungen mit Pyrit-Struktur, am Beispiel des FeS ₂ [59].	- 19 -
3.1.1	Schematischer Aufbau einer Magnetron-Sputteranlage mit Zufuhr für Reaktivgase, modifiziert nach [107].	- 25 -
3.1.2	Fließbild zu den einzelnen Prozessschritten während der Probenpräparation der epitaktisch gewachsenen RuS ₂ -Dünnschichten auf FeS ₂ -Einkristall-Substraten.	- 27 -
3.4.1	Zyklisches Voltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion mit Start in anodischer Richtung nach Vielstich [134]. Es ist die Stromdichte j gegen das Potential ϕ bei.....	- 38 -
3.4.2	Aufbau der für diese Arbeit verwendeten elektrochemischen Messzelle. Die Messungen wurden in einer 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt, die aus.....	- 39 -
3.4.3	Aufbau der in dieser Arbeit benutzen elektrochemischen Tropfenzelle des Fachbereichs der Analytischen Chemie der Ruhr-Universität Bochum. Das linke Bild.....	- 40 -
4.1.1	Röntgendiffraktogramme der unter Variation der Substrattemperatur mittels reaktivem Magnetron-Sputtern abgeschiedenen RuS ₂ -Schichten. Im unteren.....	- 42 -
4.1.2	Darstellung der absoluten Intensitäten (schwarze Symbole) der dominierenden Röntgenreflexe (111) und (200) der unter Variation der Substrattemperatur.....	- 43 -
4.1.3	Darstellung der mittleren Kristallitgröße in den RuS ₂ -Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur. Die Kristallgrößen wurden an Hand der dominant auftretenden...	- 44 -
4.1.4	REM-Aufnahmen (SE-Modus) einer repräsentativen RuS ₂ -Schicht, abgeschieden unter $P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,3 \text{ Pa}$, $\text{H}_2\text{S:Ar} = 3:1$, $T = 280^\circ\text{C}$. (a) Bruchkante der	- 45 -
4.1.5	Röntgendiffraktogramme von [111]- (links) bzw. [100]-orientierten (rechts) Proben. Jeweils in der Bildmitte ist das Diffraktogramm des unbesputterten FeS ₂ -Substrats...	- 46 -
4.1.6	(a) REM-Aufnahme (SE-Modus) in der Aufsicht auf die Oberfläche einer RuS ₂ -Schicht, abgeschieden auf einem [111]-orientierten FeS ₂ -Substrat. Die.....	- 47 -
4.1.7	TEM-Aufnahme (Hellfeld) des Grenzflächenbereichs zwischen dem [111]-orientierten FeS ₂ -Substrat und der gesputterten RuS ₂ -Dünnschicht. RuS ₂ zeigt.....	- 49 -
4.1.8	TEM-Aufnahme (Hellfeld) des oberen Abschnitts einer epitaktisch aufgewachsenen RuS ₂ -Dünnschicht. Es ist deutlich das säulenartige Wachstum der Kristallite und.....	- 50 -
4.1.9	TEM-Aufnahme (Hellfeld) der Grenzfläche zwischen Substrat (FeS ₂) und gesputterter Dünnschicht (RuS ₂). Es ist gut erkennbar, dass die Netzebenen.....	- 50 -
4.1.10	Polfiguren eines (111)-orientierten FeS ₂ -Einkristallsubstrats (links) und der darauf abgeschiedenen RuS ₂ -Dünnschicht (rechts). In der Bildmitte ist zur.....	- 51 -
4.1.11	Polfiguren eines (100)-orientierten FeS ₂ -Einkristallsubstrats (links) und der darauf abgeschiedenen RuS ₂ -Dünnschicht (rechts). In der Bildmitte ist zur.....	- 51 -
4.1.12	Inverse Polfiguren von RuS ₂ -Dünnschichten, abgeschieden auf einem [111]-orientierten (links) bzw. [100]-orientierten (rechts) FeS ₂ -Einkristallsubstrat.....	- 52 -
4.1.13	AFM-Aufnahme (Tapping-Modus) einer RuS ₂ -Dünnschicht. Es sind vereinzelt „Pin-Holes“ (dunkel) und morphologische Erhöhungen (hell) erkennbar,	- 53 -

VII Bibliographie

Abbildung	Beschreibung	Seite
4.1.14	(a) AFM-Nahaufnahme (Tapping-Modus) zweier miteinander vergesellschafteter „Pin-Holes“ (dunkel) und einer topographischen Erhebung (hell) auf der.....	- 53 -
4.1.15	Tauc-Plot der optischen Spektren von gesputterten RuS ₂ -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Die Energie der direkten Bandlücke nimmt....	- 55 -
4.1.16	Absorptionskoeffizient α der gesputterten RuS ₂ -Schichten bei einer Photonenenergie von 2,5 eV, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur.....	- 55 -
4.1.17	Graphische Darstellung des spezifischen Widerstandes (schwarze Symbole) und des Seebeck-Koeffizienten (rote Symbole) von polykristallinen RuS ₂ -Schichten als.....	- 56 -
4.1.18	Zyklovoltammogramm einer RuS ₂ -Schicht, abgeschieden (P = 100 W(DC), p = 1,3 Pa, H ₂ S:Ar = 3:1) auf einem Ti-Blech bei 420°C. Die Messungen wurden in.....	- 58 -
4.1.19	Gesputterte graufarbene RuS ₂ -Schichten (~100 nm) auf Ti-Substrat, abgeschieden bei P = 100 W(DC), p = 1,3 Pa, H ₂ S:Ar = 3:1 sowie T = 350°C. Die Probe im linken.....	- 59 -
4.1.20	Simultan aufgenommene Signale der I-U-Kennlinien (a) und des O ₂ -Massensignals (O ₂ -Aktivität) von RuS ₂ -Schichten, abgeschieden bei unterschiedlichen.....	- 60 -
4.1.21	Darstellung der Stromdichte j (a) und des O ₂ -Massensignals (O ₂ -Aktivität) (b) bei U = 1,5 V/RHE sowie deren Verhältnis O ₂ / j (c) in Abhängigkeit der Substrattemperatur..	- 61 -
4.1.22	I-U-Kennlinien von 100- (links) und 111-orientierten (rechts) RuS ₂ -Dünnschichten. Die elektrochemischen Messungen wurden bei unterschiedlichen pH-Werten.....	- 64 -
4.1.23	RuS ₂ -Dünnschicht (cyanfarben) auf (111)-orientiertem FeS ₂ -Einkristall. Am linken und rechten Bildrand sind die Kontaktierungen mit leitfähigem messingfarbenem....	- 65 -
4.1.24	REM-Aufnahmen eines elektrochemischen Messflecks auf der Oberfläche einer RuS ₂ -Dünnschicht auf einem [111]-orientierten FeS ₂ -Substrat. (a) REM-Aufnahme....	- 65 -
4.1.25	Darstellung der Bandlückenenergie (schwarze Symbole) und des Absorptionskoeffizienten (bei E _{PH} = 2,5 eV; rote Symbole) sowie des Intensitätsverhältnisses.....	- 67 -
4.1.26	Darstellung des Verhältnisses aus O ₂ -Aktivität zu Stromdichte, das auch als Effizienz bezüglich der Wasseroxidation bezeichnet wird, und des Intensitätsverhältnisses.....	- 68 -
4.1.27	RuS ₂ -Elementarzelle mit Schnittfläche entlang einer {111}-Fläche. Hierdurch wird sichtbar, dass {100}-Flächen gemischt durch Ru und S besetzt sind, während.....	- 69 -
4.2.1	Röntgendiffraktogramme von Co _x S _y -Schichten, hergestellt bei unterschiedlichen Sulfurisierungsbedingungen. Im unteren Bildabschnitt sind zusätzlich die.....	- 71 -
4.2.2	REM-Aufnahme (SE-Modus) in der Aufsicht einer mittels PDV-Prozess bei 25°C abgeschiedenen Co-Dünnschicht (a) und einer CoS ₂ -Schicht,	- 72 -
4.2.3	CoS ₂ -Schichten nach der Sulfurisierung von Co-Schichten in evakuierten Quarzglasampullen (725°C, 30 min). Durch die Phasenumwandlung (Co + 2S → CoS ₂) und...	- 73 -
4.2.4	Darstellung der gesputterten Co _x S _y -Phasen (P = 100 W(DC), p = 1,25 Pa) in Abhängigkeit der Substrattemperatur und der Zusammensetzung der.....	- 73 -
4.2.5	Röntgendiffraktogramme der bei Variation der Substrattemperatur gesputterten (P = 100 W(DC), p = 1,25 Pa, H ₂ S:Ar = 3:1) Co _x S _y -Phasen sowie des FTO-Substrats.....	- 74 -
4.2.6	Schichtdicke (durchgezogene Linie) und Oberflächenrauigkeit (weißer Säulenanteil) der gesputterten Co _x S _y -Phasen (P = 100 W(DC), H ₂ S:Ar = 3:1, p = 1,25 Pa) bei.....	- 76 -
4.2.7	REM-Aufsicht (SE-Modus) in der Aufsicht auf Co _x S _y -Schichten, gesputtert auf FTO-Substraten: CoS ₂ (links), CoS (mittig) und Co ₉ S ₈ (rechts). Die Dünnschichten.....	- 77 -
4.2.8	Tauc-Plot optischer Spektren von gesputterten (P = 100 W (DC), p = 1,25 Pa) Co _x S _y -Schichten auf Quarzglas, abgeschieden bei 25°C bzw. 175°C sowie unter Variation..	- 79 -
4.2.9	Tauc-Plot der optischen Spektren der gesputterten (P = 100 W (DC), H ₂ S:Ar = 3:1, p = 1,25 Pa) Co _x S _y -Schichten, abgeschieden auf Quarzglas unter Variation der.....	- 80 -
4.2.10	Co _x S _y -Schichten auf FTO, abgeschieden (P = 100W (DC), H ₂ S:Ar = 3:1, p = 1.25 Pa) unter Variation der Substrattemperatur. Mit steigender Temperatur ist eine.....	- 81 -
4.2.11	Graphische Darstellung des spezifischen Widerstands (schwarz) und des Seebeck-Koeffizienten (rot) der gesputterten (P = 100 W(DC), H ₂ S:Ar = 3:1, p = 1,25 Pa)	- 83 -
4.2.12	I-U-Kennlinien der Co _x S _y -Phasen: CoS ₂ (oben), CoS (mittig), Co ₉ S ₈ (unten). Die Dünnschichten wurden mittels Reaktivem Magnetron-Sputtern (P = 100 W(DC), ...	- 86 -
4.2.13	I-U-Kennlinien der Co _x S _y -Phasen: CoS ₂ (oben), CoS (mittig), Co ₉ S ₈ (unten). Die Dünnschichten wurden mittels Reaktivem Magnetron-Sputtern (P = 100 W(DC), ...	- 88 -
4.2.14	I-U-Kennlinien der Co _x S _y -Phasen: CoS ₂ (oben), CoS (mittig), Co ₉ S ₈ (unten). Die Dünnschichten wurden mittels Reaktivem Magnetron-Sputtern (P = 100 W(DC), ...	- 89 -

VII Bibliographie

Abbildung	Beschreibung	Seite
4.2.15	Gesputterte ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1,25 \text{ Pa}$, $T = 175^\circ\text{C}$) Co_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Gaszusammensetzung: CoS_2 (links), CoS (mittig)...	- 90 -
4.2.16	Repräsentative REM-Aufnahmen (SE-Modus) in der Aufsicht von Co_xS_y -Schichten mit Teilausschnitt des Messflecks, in dem elektrochemische Untersuchungen.....	- 91 -
4.3.1	Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$) Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation des Gesamtdruckes in der.....	- 93 -
4.3.2	Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ Pa}$) Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Gaszusammensetzung in der.....	- 94 -
4.3.3	Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar} = 1:1$, $p = 1 \text{ Pa}$) Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Im unteren..	- 95 -
4.3.4	Mittlere Kristallitgröße der gesputterten Mn_xS_y -Schichten als Funktion des Gesamtdruckes in der Sputterkammer bzw. von der Gaszusammensetzung $\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$	- 96 -
4.3.5	Röntgendiffraktogramme von unbehandelten und nachbehandelten Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden bei 25°C (schwarze Diffraktogramme) bzw. 345°C	- 97 -
4.3.6	Optische Spektren von Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation des Gesamtdruckes in der Sputterkammer. Unabhängig vom Druck zeigen die Dünnschichten ...	- 99 -
4.3.7	Optische Spektren von Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Zusammensetzung der Gasatmosphäre ($\text{H}_2\text{S}:\text{Ar}$). Unabhängig von der Gaszusammensetzung	- 100 -
4.3.8	Optische Spektren von Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Es ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie....	- 101 -
4.3.9	Mn_xS_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Mit steigender Temperatur (v.l.n.r.) ist für die Dünnschichten ein gradueller Übergang....	- 101 -
4.3.10	Graphische Darstellung des spezifischen Widerstands (schwarze Symbole) und des Seebeck-Koeffizienten (rote Symbole) als Funktion des Gesamtdrucks p	- 103 -
4.3.11	Graphische Darstellung des spezifischen Widerstandes (schwarze Symbole) und des Seebeck-Koeffizienten (rote Symbole) als Funktion der Substrattemperatur.....	- 104 -
4.3.12	Bändermodelle der sich beim Sputterprozess bildenden Mn_xS_y -Phasen, $\alpha\text{-MnS}$ (links) und $\gamma\text{-MnS}$ (rechts). Es sind die fundamentale Bandlücke E_g mit Fermi-Niveau.....	- 106 -
4.3.13	I-U-Kennlinien von $\gamma\text{-MnS}$ - bzw. $\alpha\text{-MnS}$ -Schichten, aufgenommen vor (grüne Kurven) und nach der thermischen Nachbehandlung (rote Kurven).....	- 107 -
4.4.1	Röntgendiffraktogramme von gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) Mn_xO_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Abscheidungstemperatur.	- 109 -
4.4.2	Mittlere Kristallitgröße (KG) der gesputterten Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der Substrattemperatur. Die Berechnung der KG erfolgte für $\beta\text{-MnO}_2$	- 111 -
4.4.3	REM-Aufnahmen (SE-Modus) in der Aufsicht auf $\beta\text{-MnO}_2$ - bzw. $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schichten, abgeschieden auf FTO-Substraten. Die Dünnschichten wurden mittels.....	- 112 -
4.4.4	TEM-Querschnittsaufnahmen (Hellfeld) einer bei $T = 350^\circ\text{C}$ abgeschiedenen ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ -Schicht auf FTO. (a) Abfolge von.....	- 113 -
4.4.5	Tauc-Plot der optischen Spektren der gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$, $p = 1 \text{ Pa}$) Mn_xO_y -Schichten, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur.....	- 115 -
4.4.6:	Zustandsdichte-Energie-Diagramm eines halbleitenden Materials. Es sind neben dem Band-Band-Übergang (Bandlückenenergie; roter Pfeil) die drei möglichen.....	- 116 -
4.4.7	Schematische Darstellung des Verlaufs der Energie (Bindungspotential) als Funktion des mittleren Atomabstands r im Kristallgitter. Mit zunehmender Temperatur	- 117 -
4.4.8	Mn_xO_y -Schichten auf Quarzglas, abgeschieden unter Variation der Substrattemperatur. Die $\beta\text{-MnO}_2$ -Schichten zeigen einen orangebräunlichen Farbton..	- 118 -
4.4.9	Spezifischer Widerstand (schwarze Symbole) und Seebeck-Koeffizient (rote Symbole) der gesputterten Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der.....	- 119 -
4.4.10	Banddiagramme von $\beta\text{-MnO}_2$ (links) und $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (rechts). Es sind die fundamentale Bandlücke zwischen Leitungsband (LB) und Valenzband (VB) mit dem	- 120 -
4.4.11	I-U-Kennlinien der unter Variation der Substrattemperatur gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen	- 122 -
4.4.12	I-U-Kennlinien der unter Variation der Abscheidungstemperatur gesputterten ($P = 100 \text{ W(DC)}$, $p = 1 \text{ Pa}$, $\text{O}_2:\text{Ar} = 1:1$) Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen	- 123 -
4.4.13	Graphische Darstellung des Einsatzpotentials ρ des signifikanten Stromanstiegs der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten. Die.....	- 124 -

VII Bibliographie

Abbildung	Beschreibung	Seite
4.4.14	Graphische Darstellung der Stromdichte j ($U = 1,7$ V/RHE) der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen Mn_xO_y -Schichten. Die elektrochemischen.....	- 124 -
4.4.15	Austauschstromdichte j_0 (schwarze Dreiecke) und Durchtrittsfaktor α (rote Dreiecke) der gesputterten Mn_xO_y -Schichten, dargestellt als Funktion der	- 125 -
4.4.16	Stromdichte $j_{(U = 1,7 \text{ V/RHE})}$ (schwarze Dreiecke) und Seebeck-Koeffizient (rote Dreiecke), als Maß für die Sauerstoff-Fehlstellendichte, der Mn_xO_y -Schichten.....	- 128 -
4.4.17	Einsatzpotential des signifikanten Stromes ρ_{Einsatz} (schwarze Dreiecke) und Seebeck-Koeffizient (rote Dreiecke), als Maß für die Sauerstoff-Fehlstellendichte.....	- 128 -
5.1	Atombesetzungen eines halbleitenden Übergangsmetallchalkogenids (MeS_2) mit Pyritstruktur. Die Verbindung setzt sich aus Metall- (Me) und Chalkogenid-Ionen,....	- 131 -
5.2	Bänderdiagramme für RuS_2 , abgeschieden bei 70°C (links) bzw. 420°C (rechts). Während bei der Tieftemperaturphase eine hohe Konzentration an tief in der	- 133 -
5.3	Bänderdiagramme von amorphem (links) bzw. kristallinem (rechts) CoS_2 , abgeschieden bei 25°C bzw. 175°C . Durch ein zusätzliches Elektron im.....	- 133 -
5.4	Bänderdiagramme für γ - MnS (links) sowie der Hochtemperaturphase α - MnS . Beide MnS -Modifikationen besitzen tiefliegende Intrabandzustände, die bei γ - MnS als.....	- 133 -
5.5	Bänderdiagramme von β - MnO_2 (links) und der Hochtemperaturphase α - Mn_2O_3 . Beide Mn_xO_y -Phasen besitzen hohe negative Seebeck-Koeffizienten, was mit.....	- 133 -
5.6	Theoretische Modelle der Zustandsdichte $N(E)$ für MnS_2 , RuS_2 und CoS_2 in Abhängigkeit der Energie E nach Sato [11] (linke Spalte) bzw. Ergebnissen.....	- 135 -
5.7	Energiediagramme einer bei 70°C (links) bzw. 420°C (rechts) abgeschiedenen RuS_2 -Schicht im Kontakt mit $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (pH 0) als Elektrolyt. In Abhängigkeit des.....	- 137 -
5.8	Energiediagramme von CoS_2 im Kontakt mit unterschiedlichen Elektrolyten bei anodisch angelegtem Potential. In Abhängigkeit des Elektrolyten variiert.....	- 137 -
5.9	Energiediagramme von β - MnO_2 (links) und α - Mn_2O_3 (rechts) im Kontakt mit 1 M KOH (pH 14) als Elektrolyten bei anodisch angelegtem Potential. Da das.....	- 138 -

C Tabellenverzeichnis

Tabelle	Beschreibung	Seite
1.2.1	Strukturelle und opto-elektrische Eigenschaften der in dieser Arbeit betrachteten Übergangsmetallchalkogenide.	- 4 -
1.2.2	Übersicht relevanter ökonomisch-ökologischer Daten für die in dieser Arbeit vorgesehenen Übergangsmetalle für die Dünnschichtabscheidung.	- 5 -
3.1.1	Übersicht der verwendeten Sputterparameter für die Herstellung der polykristallinen (links) und heteroepitaktisch gewachsenen (rechts) RuS ₂ -Dünnschichten.	- 27 -
3.1.2	Übersicht zu den Bedingungen während der Dünnschichtabscheidung mittels reaktivem Magnetron-Sputtern bei den Systemen Co-S, Mn-S und Mn-O.	- 29 -
4.1.1	Millersche Indizes (hkl) von FeS ₂ (71-2219) und RuS ₂ (80-0669) mit ihren dazugehörigen 2 θ -Werten [°] nach JCPDS.	- 47 -
4.1.2	Elementgehalte [Atom%] von Schwefel (S) und Ruthenium (Ru) aus EDX-Punktmessungen an RuS ₂ -Dünnschichten mit unterschiedlichen kristallographischen.....	- 48 -
4.1.3	Netzebenenabstände von RuS ₂ in Abhängigkeit ihrer kristallographischen Orientierung.	- 49 -
4.1.4	Bandlückenenergien E _g [eV] und Absorptionskoeffizienten α [10 ⁵ · cm ⁻¹] der unter Variation der Substrattemperatur abgeschiedenen polykristallinen RuS ₂ -Schicht.	- 54 -
4.2.1	Co _x S _y -Phasen, abgeschieden unter P = 100 W(DC), p = 1,25 Pa, H ₂ S:Ar = 3:1 sowie Variation der Substrattemperatur, mit ihren charakteristischen Röntgenreflexen und.....	- 75 -
4.3.1	Tabellarische Darstellung der fundamentalen Bandlücke und der Intrabandzustände der unter Variation der Substrattemperatur gesputterten Mn _x S _y -Phasen. Charakteristisch.....	- 102 -
4.4.1	Millersche Indizes (hkl) der dominant auftretenden Röntgenreflexe von β -MnO ₂ (24-0735) und α -Mn ₂ O ₃ (41-1442) mit den dazugehörigen 2 θ -Werten [°] nach JCPDS.	- 110 -
4.4.2	Gegenüberstellung der Ergebnisse der elektrochemischen Messungen dieser Arbeit mit aktuellen Veröffentlichungen in chronologischer Abfolge (neueste Publikationen oben)....	- 129 -
5.3.1	Abstände zwischen Zentralatom (Übergangsmetall (Me)) und Ligand (Schwefel (L)) in oktaedrischer Koordination für unterschiedliche Übergangsmetallsulfide. Für Co ₃ S ₄	- 132 -

D Symbole und Abkürzungen

Symbol	Beschreibung	Einheit
a	Aktivität	
a, b, c	Gitterkonstante/-parameter	Å
d	Partikelgröße, Schichtdicke, Netzebenenabstand	Å, nm
e ⁻	Elektronen (Ladungsträger)	eV
h ⁺	Defektelektronen/Löcher (Ladungsträger)	eV
h	Planck'sches Wirkungsquantum	J·s, eV·s
j	Stromdichte	mA/cm ²
j ₀	Austauschstromdichte	µA/cm ²
m	Gewicht	kg, t
n	Brechungsindex	
n _e	Anzahl der übertragenen Elektronen	
p	Druck	mbar, Pa
t	Zeit	s, min, h
u	Atomkoordinaten	
C	Kapazität	F, A·s·V ⁻¹
D	Abscheidungsrate	nm/s
E	Energie	eV, J
E _F	Fermie-Energie	eV
E _g	Bandlückenenergie	eV
E _{ph}	Photonenenergie	eV
E _U	Urbach-Energie	eV
F	Faraday-Konstante	A·s·mol ⁻¹
G	Gibbs-Energie (Freie Reaktionsenthalpie)	J, W·s
I	Strom	A
M	Molare Masse	kg·mol ⁻¹
P	Leistung	W
R	Elektrischer Widerstand	Ω
	Universelle Gaskonstante	J·(mol·K) ⁻¹
T	Temperatur	°C, K
U	Spannung	V
U _{ΔT}	Seebeck-Koeffizient	µV/K
Q	Gasvolumen pro Zeiteinheit (Standardkubikzentimeter pro Minute)	sccm
α	Durchtrittsfaktor	
	Absorptionskoeffizient	cm ⁻¹
η	Überspannung	V
θ	Braggwinkel	°
λ	Wellenlänge	Å, nm
ν	Frequenz	Hz, s ⁻¹
ρ	Spezifischer Widerstand	Ωcm
φ	Potential	V
	Azimuthwinkel	°
χ	Dicke der diffusen Doppelschicht	nm
ψ	Verkipfungswinkel	°

Symbol	Beschreibung
A	Akzeptor
Abb.	Abbildung
AE	Arbeitselektrode
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl.: <u>A</u> tomic <u>f</u> orce <u>m</u> icroscope)
ATSD	Austauschstromdichte
CBD	Chemische Badabscheidung (engl.: <u>C</u> hemical <u>b</u> ath <u>d</u> eposition)
CV	Zyklovoltammetrie (engl.: <u>C</u> yclic <u>v</u> oltammetry)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl.: <u>C</u> hemical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition)
CVT	Chemischer Gasphasentransport (engl.: <u>C</u> hemical <u>v</u> apour <u>t</u> ransport)
D	Donator
DC	Gleichstrom (engl.: <u>D</u> irect <u>c</u> urrent)
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <u>E</u> nergy <u>d</u> ispersive <u>X</u> -ray spectroscopy)
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: <u>F</u> ull <u>w</u> idth at <u>h</u> alf <u>m</u> aximum)
GE	Gegenelektrode
GIXRD	Röntgenbeugung mit streifendem Einfall (engl.: <u>G</u> razing <u>i</u> ncidence <u>X</u> -ray <u>d</u> iffraction)
H ⁺	Proton
HL	Halbleiter
hkl	Miller'sche Indizes
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <u>H</u> igh <u>r</u> esolution <u>t</u> ransmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy)
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Kap.	Kapitel
KG	Kristallitgröße
LB	Leitungsband
LFSE	Ligandenfeldstabilisierungsenergie
Me	Metall
NHE	Normalwasserstoffelektrode (engl.: <u>N</u> ormal <u>h</u> ydrogen <u>e</u> lectrode)
NIR	Nahes Infrarot
n-leitend	negativ leitend (Elektronen als Majoritätsladung)
OH ⁻	Hydroxidion
OER	Oxygen evolution reaction
PS	Photosystem
PV	Photovoltaik
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl.: <u>P</u> hysical <u>v</u> apour <u>d</u> eposition)
p-leitend	positiv leitend (Löcher als Majoritätsladung)
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (engl.: Rutherford <u>b</u> ackscattering spectroscopy)
RE	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RF	Hochfrequenz (engl.: <u>R</u> adio <u>f</u> requency)
RLZ	Raumladungszone
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl.: <u>R</u> eversible <u>h</u> ydrogen <u>e</u> lectrode)
RT	Raumtemperatur
SDC	Elektrochemische Tropfenzelle (engl.: <u>S</u> canning <u>d</u> roplet <u>c</u> ell)
SE	Sekundärelektronen
Tab.	Tabelle
UV/Vis	Spektrum des ultravioletten bis sichtbaren Lichts (engl.: <u>U</u> ltraviolet- <u>V</u> isible)
VB	Valenzband
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: <u>X</u> -ray <u>p</u> hotoelectron spectroscopy)
Z	Ordnungszahl

VIII Anhang

Curriculum Vitae

Persönliche Angaben:

Geburtstag und -ort: 16.11.1980 Berlin
Familienstatus: Ledig
e-Mail: andreas.kratzig@helmholtz-berlin.de

Schulausbildung/Studium:

07/2008 - 12/2008 Diplomarbeit am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB), Institut „Solare Energetics“: „Photokatalyse von Wasser an Zn-dotierten RuS₂-Einkristalloberflächen: Einkristallzüchtung und photoelektrisches Verhalten“
10/2002 - 12/2008 Studium im Fachbereich der Mineralogie an der Technischen Universität Berlin im Institut für Angewandte Geowissenschaften
10/2001 - 09/2002 Lehramt-Studium an der Freien Universität Berlin
2000 - 2001 Zivildienst im Wilhelm-Griesinger-Krankenhaus, Berlin
1993 - 2000 Karl-Schiller-Oberschule (Gymnasium), Berlin
1987 - 1993 Grundschule, Berlin

Arbeitserfahrung:

07/2010 - 07/2014 Promotion am HZB im Institut „Solar Fuels“, in Kooperation mit der TU Berlin, Fachbereich Mineralogie: „Strukturelle und physikalisch-chemische Eigenschaften von Übergangsmetallchalkogeniden als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffentwicklung“.
04/2009 - 12/2009 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am HZB im Institut „Solar Fuels“: Entwicklung, Herstellung und Charakterisierung von Verbindungshalbleitern für die Photoelektrolyse und photovoltaische Anwendungen.
06/2005 - 12/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Tell - Halaf Projekt des Pergamon-Museums Berlin (www.tell-halaf-projekt.de)

Die vorliegende Arbeit wurde im Helmholtz-Zentrum Berlin unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Sebastian Fiechter angefertigt. Die Arbeit wurde selbständig und ohne Benutzung anderer als den angegebenen Hilfsmitteln erstellt. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Teile der Arbeit wurden bereits in Artikeln und auf Konferenzen veröffentlicht. Ein Publikationsverzeichnis ist dieser Arbeit beigelegt.

Berlin, 15. Juli 2014

Andreas Kratzig

Publikationen^(*) und Konferenzbeiträge^(#)

- * Kratzig, A., Thomas, D., Brunken, S., Bogdanoff, P., Fiechter, S.: *RuS₂ thin films as oxygen evolving electrocatalyst - highly oriented growth on single crystal FeS₂ substrates and on its properties compared to polycrystalline layers*. Physica Status Solidi A, **209** (9), 2014.
- * Kratzig, A., Klein, D., Battie, Y., En Naciri, A., Bikowski, A., Fiechter, S.: *Study of Ruthenium disulfide layers deposited by magnetron sputtering: growing process and physical properties*. 2014. (in prep.)
- * Kratzig, A., de Raadt, B., Bogdanoff, P. und Fiechter, S.: *Thin films of manganese oxides by reactive magnetron sputtering as catalyst for water oxidation*. 2014. (in prep.)
- * Brunken, S., Kratzig, A., Bogdanoff, P., Fiechter, S., und Ellmer, K.: *Structural, optical and electrical properties of RuS_{2±x} films, prepared by reactive magnetron sputtering*. Thin Solid Films, **527**, S. 16-20, 2013.
- * Bogdanoff, P., Zachaeus, C., Brunken, S., Kratzig, A., Ellmer, K., und Fiechter, S.: *Ruthenium sulphide thin layers as catalysts for the electrooxidation of water*. Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, S. 1452-1459, 2013.
- * Klein, D., Kratzig, A., Bikowski, A. und Kunst., M.: *Study of excess charge carrier kinetic in RuS₂ layer by microwave reflection measurements*. Journ. Appl. Phys., 2014. (subm.)

- # Fiechter, S., Kratzig, A., Bogdanoff, P., Dorbandt, I., Zehl, G., Ellmer, K., Brunken, S., Neuschulz, B.: *Doped RuS₂-single crystals and polycrystalline layers for light-induced water oxidation*. Internat. Conf. on Molecular Science for Solar Fuel, Sigtuna, Schweden, 2009.
- # Fiechter, S., Tomm, Y., Schoor, S., Kratzig, A.: *Sensible developments of novel photovoltaic materials: crystal growth and properties of the defect adamantines CuGaGeX₄ and CuGaSnX₄ (X = S, Se)*. EUROMAT, Glasgow, UK, 2009.
- # Fiechter, S., Bogdanoff, P., Ramírez, A., Zachaeus, C., Brunken, S., Kratzig, A., Ellmer, K.: *Electrochemical Behaviour of Nanocrystalline Transition Metal Sulfide and Oxide Electrodes for Light-Induced Oxygen Evolution from Water*. 218th ECS Meeting, Las Vegas, USA, 2010.
- # Kratzig, A., Brunken S., Bogdanoff P., Ellmer K., Fiechter S.: *Thin films of transition metal disulfide RuS₂ for the light induced oxygen evolution reaction of water*. E-MRS, Nizza, Frankreich, 2011.
- # Kratzig, A., Brunken, S., Bogdanoff, P., Ellmer, K., Fiechter, S.: *Thin films of transition metal disulfide RuS₂ for the light induced oxygen evolution reaction of water*. EUROMAT, Montpellier, Frankreich, 2011.
- # Brunken, S., Kratzig, A., Ellmer, K.: *Strukturelle und elektrische Eigenschaften von gesputterten RuS₂-Schichten für die Photokatalyse*. XVIII. Erfahrungsaustausch Oberflächentechnologie mit Plasma- und Ionenstrahlprozessen, Mühlleithen, Deutschland, 2011.
- # Brunken, S., Kratzig, A., Bogdanoff, P., Fiechter, S., Ellmer, K.: *RuS₂ thin films for the oxygen evolution reaction prepared by reactive magnetron sputtering*. ISACS, Boston, USA, 2011.

- # Zehl, G., Kratzig, A., Dorbandt, I., Kanis, M., Lublow, M., Fiechter, S.: XAFS-investigation of chalcogen-modified ruthenium as electrocatalyst for oxygen reduction in acidic media. HASYLAB User Meeting, 2011.
- # Bogdanoff, P., Zachaeus, C., Brunken, S., Ellmer, K., Kratzig, A., Fiechter, S.: Ruthenium disulphide as catalysts for the oxygen evolution reaction. 220th ECS Meeting, Boston, USA, 2011.
- # Bogdanoff, P., Brunken, S., Ellmer, K., Kratzig, A., Fiechter, S.: Sputtered ruthenium disulphide thin layers for the oxygen evolution reaction . Gordon Conference, Renewable Energy: Solar Fuels, Ventura, USA, 2011.
- # Bogdanoff, P., Hillebrand, P., Kratzig, A., Ramírez-Caro, A., Ellmer, K., van de Krol, R., und Fiechter, S.: Electrochemical deposited Manganese- and Cobalt-Oxides as catalysts for water oxidation. 224th ECS Meeting, San Francisco, USA, 2013.