

Die Diffusionsstromdichte  $j$  [Teilchen/Fläche sek] von Teilchen mit der Diffusionskonstanten  $D$  entlang eines Konzentrationsgradienten wird durch das erste Ficksche Gesetz bestimmt. Für die elektrische Stromdichte  $J = nFj$  folgt daraus:

$$J = n F D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) . \quad (9.8)$$

Mit einer zeitlich konstanten Diffusionsschichtdicke  $\delta$  und einem Konzentrationsgefälle von  $c^0$  in der Lösung nach  $c^s$  an der Elektrodenoberfläche läßt sich  $J$  darstellen als:

$$J = n F D \left( \frac{c^0 - c^s}{\delta} \right) . \quad (9.9)$$

Bei steigenden Stromdichten strebt die Konzentration  $c^s$  der Eduktteilchen an der Elektrodenoberfläche gegen Null. Als Grenzwert für die Diffusionsstromdichte wird die Diffusionsgrenzstromdichte  $J_{lim}$  erhalten:

$$J_{lim} = n F D \frac{c^0}{\delta} . \quad (9.10)$$

Bei Störung des Konzentrationsprofils nur durch thermische Konvektion werden für die Diffusionsschichtdicke  $\delta_{therm}$  Werte von 0,025 - 0,05 cm angegeben [29].

Bei Iodid ist die Zahl der Ladungen  $n = 1$ , die Diffusionskonstante  $D = 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , und die Konzentration im verwendeten Elektrolyten  $c^0 = 1 \text{ mol/l}$ . Für  $\delta_{therm}$  wird ein Wert von 0,025 cm angenommen. Durch Einsetzen der Werte in Gl.9.10 wird die anodische Grenzstromdichte  $J_{lim}(I^-)$  errechnet:

$$J_{lim}(I^-) = 1 \cdot 96487 \text{ C/mol} \cdot 2,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \frac{1 \text{ M}}{0,025 \text{ cm}} = 79,1 \text{ mA/cm}^2.$$

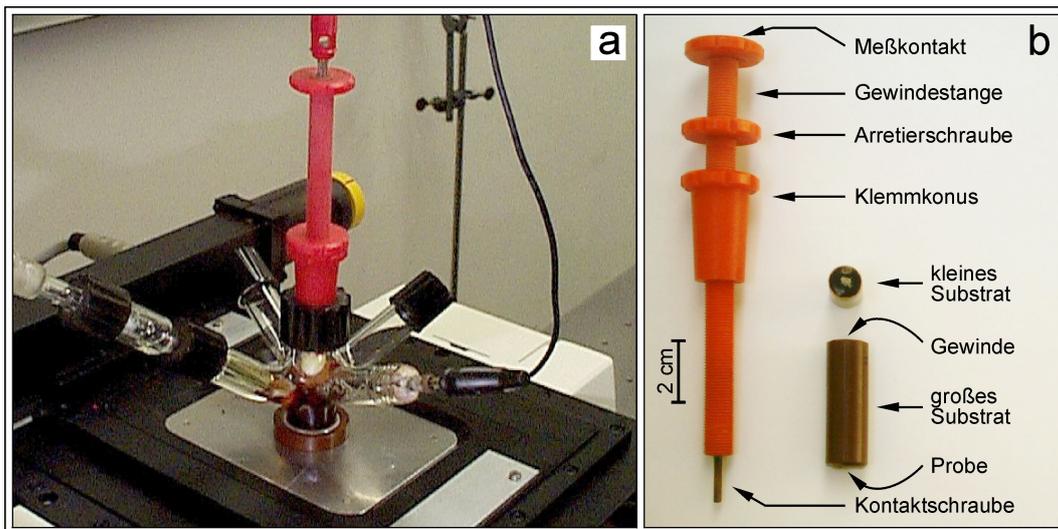
Analog wird für Triiodid mit  $n = 2$ ,  $D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $c^0 = 0,05 \text{ mol/l}$  bei  $\delta = 0,025 \text{ cm}$  folgende kathodische Diffusionsgrenzstromdichte errechnet:

$$J_{lim}(I_3^-) = 2 \cdot 96487 \text{ C/mol} \cdot 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \frac{0,05 \text{ M}}{0,025 \text{ cm}} = 4,17 \text{ mA/cm}^2.$$

## 9.7 Probenpräparation

Von früheren Arbeiten über orts aufgelöste Platinabscheidungen an p-Indiumphosphid [48–50] waren dazu noch einige Substrate, eine passende Positioniervorrichtung und ein Elektrolytgefäß vorhanden, die in Abb.9.6 gezeigt sind.

Die Substrate bestehen aus einem isolierenden Mantel aus Vespel, einem chemisch besonders stabilen Kunststoff, mit einem axialen, durchgehenden Messingkern mit Innengewinde und planer Frontfläche.



**Abb. 9.6:** Ältere Probenhalterung bei orts aufgelösten Messungen mit dem SMSC:  
 a) Elektrolytgefäß mit roter Klemmhalterung für die Probe (Arbeitselektrode), Referenzelektrode und Gegenelektrode auf dem Scantisch des SMSC montiert.  
 b) Aufbau der Klemmhalterung mit zwei passenden Probensubstrattypen.

Zur Probenpräparation werden die Halbleiterkristalle mit einem für ohmsche Kontakte geeigneten Klebematerial, wie Silber<sup>14</sup>, Platin<sup>15</sup>, Gold<sup>16</sup> oder Graphitleitkleber<sup>17</sup> oder einer Indium-Galliumlegierung<sup>18</sup> auf der Messingfläche des Substrats aufgeklebt und die freiliegenden Metallränder mit schnellhärtendem Epoxidharz<sup>19</sup> abgedeckt.

Die zylindrischen Substrate werden mit der Probenoberfläche nach unten zeigend auf das Messinggewinde einer Positionierhalterung aus einer Kunststoffgewindestange mit innerer Messinggewindestange aufgeschraubt. Der Messingkern dient zur elektrischen Kontaktierung über ein am oberen Ende angeschlossenes Meßkabel. Auf der Kunststoffgewindestange sitzt ein Klemmkonus, der in eine Bohrung im Kunststoffdeckel des Elektrolytgefäßes geklemmt wird. Die Höhenverstellbarkeit des Konus ermöglicht das Einstellen eines geringen Abstandes der Probe zum Bodenglas des Elektrolytgefäßes. Durch Kippen des Klemmkonus in der Bohrung läßt sich eine annähernd parallele Ausrichtung der Probe in der Bewegungsebene während des Scanvorganges, die auch der Fläche des Bodenglases entspricht, einstellen.

An die seitlichen Öffnungen des Elektrolytgefäßes werden die Referenzelektrode (SCE, gesättigte Kalomelektrode) und die Gegenelektrode (Platindrahtspirale)

<sup>14</sup>Leitsilber L100; Reichelt Elektronik GmbH, Sande.

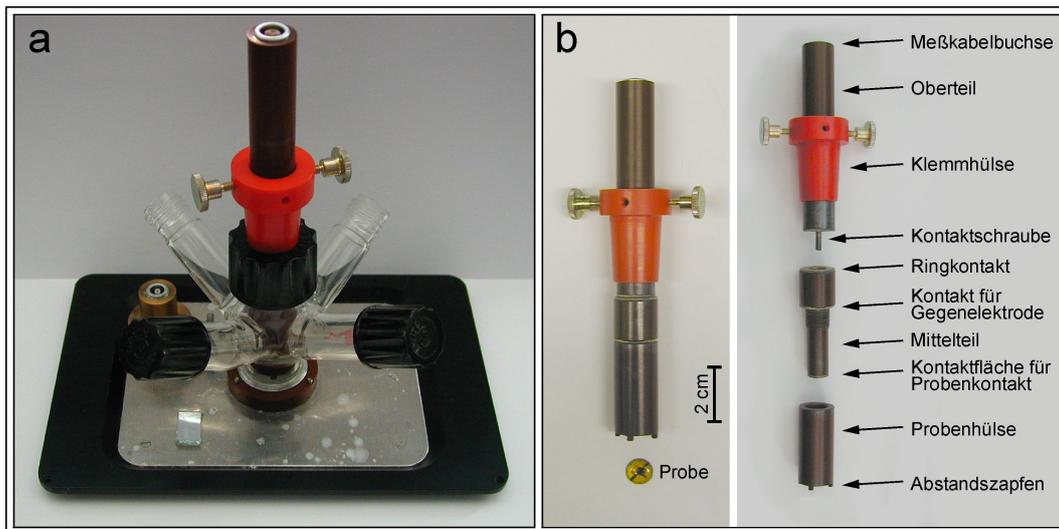
<sup>15</sup>Leitplatin 308A; Demetron GmbH; Hanau.

<sup>16</sup>Leitgold M8001; Demetron GmbH, Hanau.

<sup>17</sup>Graphit33; Kontakt Chemie, CRC Industries Deutschland GmbH, Iffezheim.

<sup>18</sup>Am HMI hergestellte eutektische Mischung.

<sup>19</sup>UHU plus sofortfest; UHU GmbH, Bühl.



**Abb. 9.7:** Neue Probenhalterung für Messungen mit dem SMSC:

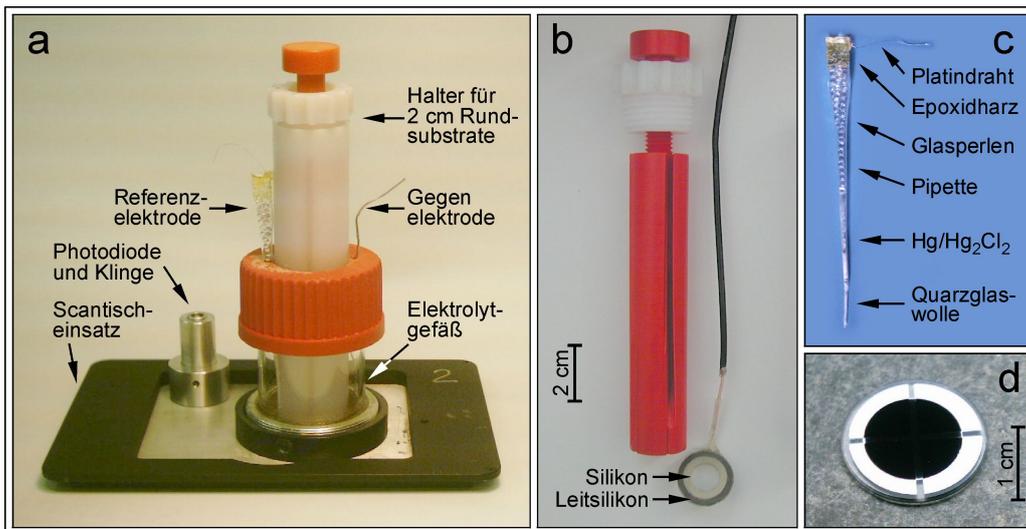
- a) Halterung im Elektrolytgefäß auf dem Scantischeinsatz montiert. (unten links: Frontflächenspiegel und Photosensor zur Messung von Durchmesser und Intensität des Laserspots mit der Klingenscan- und Videospotmethode);
- b) Aufbau der neuen Halterung mit passender runder Probensubstratscheibe aus metallbeschichtetem Epoxid;

angeschlossen.

Im Verlauf der Untersuchungen der ersten zwanzig Proben wurden einige schwerwiegende Nachteile festgestellt, die neue Substrate und eine andere Positioniereinrichtung wünschenswert machten. So mußten die Substrate einzeln und zeitraubend in der HMI-eigenen Werkstatt gefertigt werden. Die Wiederverwendung machte die Zerstörung potentiell noch interessanter Proben und häufig die Beschädigung der Substrate notwendig. Neben dem nicht reproduzierbaren Abstand der Probe vom Glasboden und der damit immer unterschiedlichen Elektrolytschichtdicke war auch die genau parallele Ausrichtung der Proben schwierig. Zudem konnten wegen des kleinen Durchmessers der Messingkernfrontfläche des Substrates ( $\varnothing$  bis 5 mm) nur kleine Proben aufgeklebt werden.

Mit der neuentwickelten Halterung (siehe Abb.9.7) werden runde Epoxidscheiben ( $\varnothing$  10 mm) mit vier Metallkontakten auf beiden Seiten, die jeweils durchkontaktiert sind, verwendet. Diese Substrate können preiswert in großer Menge bei Leiterplattenherstellern in Auftrag gegeben werden.

Es handelt sich dabei um die auch bei den Hall- und Leitfähigkeitsmessungen verwendeten Substrate, so daß nach Isolierung der Metallflächen bis über die Halbleiterränder mit Epoxidharz auch diese Proben verwendet werden können. Bei Proben mit guter Leitfähigkeit wurden keine negativen Folgen der punktförmigen Kontaktierung am Probenrand beobachtet. Es können aber auch einfache Messingscheiben



**Abb. 9.8:** Halterung für große Proben und Substratscheiben mit  $\varnothing$  20 mm:  
 a) Halter mit Teflonhülse im großen Elektrolytgefäß auf dem Scantischeinsatz;  
 b) Federnder Stempelsatz zum Einklemmen der Probe in der Teflonhülse mit leitendem und dichtendem Silikonring zum Anschluß am Probenrückkontakt;  
 c) Miniaturreferenzelektrode aus einer Pasteurpipette;  
 d) Glassubstrat mit magnetrongesputterter  $MoS_2$ -Schicht auf Molybdän.

verwendet werden, bei denen die Probenrückseite in jedem Fall ganzflächig mit dem Leitkleber kontaktiert wird. Ein weiterer Vorteil der Epoxidsubstrate ist, daß vor der Messung kontrolliert werden kann, ob ohmsche Kontakte erhalten wurden.

Die passende Halterung besteht aus Vespel (siehe Abb.9.7). Die Epoxid-isolierten Probensubstrate werden auf die Kontaktfläche des Mittelteils gelegt und ein Silikon-dichtring über dem Substratrand plaziert. Die Probenhülse wird auf das Mittelteil geschraubt, so daß Hülse und Substrat mit dem Silikonring dicht abschließen. Zwischen dem Mittelteil und dem aufgeschraubten Oberteil kann an einem Ringkontakt die Gegenelektrode, ein zylindermantelförmig gebogenes Platinblech mit Anschlußdraht, festgeklemmt werden. Am Oberteil wird mit einem Lemo-Stecker das Meßkabel für die Arbeits- und die Gegenelektrode angeschlossen.

An der Probenhülse sind vier jeweils 1 mm lange Zapfen angebracht, die im Elektrolytgefäß auf dem Bodenglas aufliegen. Dadurch ist die Elektrolytschichtdicke bei diesem Probenhalter immer gleich (3 mm) und die Probe ist immer genau parallel zur Scanebene bei den orts aufgelösten Messungen ausgerichtet.

Außerdem ist die Zerstörung älterer Proben nicht mehr nötig, und andere runde Proben, wie sulfurierte Wolframbleche oder gepreßte Pulverproben können leichter verwendet werden.

Um an magnetrongesputterten  $MoS_2$ - und  $WS_2$ -Schichten [160] auf Glassubstraten ( $\varnothing$  20 mm) orts aufgelöste Messungen im Elektrolyten durchführen zu können, mußte ein passender Probenhalter und ein größeres Elektrolytgefäß entworfen werden (siehe

Abb.9.8).

In dieser Anordnung wird der Rückkontakt einer magnetrongesputterten Probe auf Glassubstrat auf der Probenseite (vorne) kontaktiert. Dazu wird eine doppelte Silikonscheibe verwendet, deren Innenring dichtet, während der äußere elektrisch leitende Silikonring den aufgedampften metallischen Rückkontakt der Probe leitend mit dem Meßkabel verbindet. Die Halterung besteht aus einer Teflonhülse mit einer unteren Öffnung, der Doppel-Silikonscheibe mit Meßkabel und einem roten Kunststoffstempel, der von oben in die Hülse eingeschraubt wird und mittels einer inneren Federeinrichtung die Probe schonend gegen Silikondichtungen und Hülsenunterseite preßt. Hülse und Stempel wurden freundlicherweise von Prof. J. K. Dohrmann zur Verfügung gestellt.

Ein Nachteil dieser Halterung ist, daß auf dem Substrat schlecht haftende Proben mitunter auf den Silikonscheiben haften blieben, wodurch manche Proben nach einer Messung zerstört wurden. Eine Oberflächenbehandlung der Silikonschicht mit Teflonspray könnte Abhilfe schaffen.

Die räumlichen Abmessungen des Elektrolytgefäßes, die durch die Größe des Scantischeinsatzes begrenzt werden, erlauben bei diesem Halter nicht die Verwendung herkömmlicher, käuflicher Referenzelektroden.

Daher wurden unter Anleitung von Dr. Bogdanoff (HMI) Miniaturreferenzelektroden [161] aus Pasteurpipetten hergestellt. Dazu wurde etwas Quarzglaswolle in die untere kleine Öffnung der Pipette gesteckt und dieses in der Bunsenbrennerflamme verschmolzen. Solcherart fast verschlossene Pipetten wurden in ein wassergefülltes Becherglas gestellt. Nur Pipetten, bei denen der Wasserspiegel kaum merklich über ca. eine halbe Stunde stieg, wurden zu Referenzelektroden weiterverarbeitet. Etwas Quecksilber wurde mit Kalomel ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) vermischt und in die Pipette gefüllt, worauf ein Platindraht in die Masse gesteckt und der Leerraum bis knapp unter die Oberkante mit Glasperlen aufgefüllt wurde. Nach dem Aushärten einer Epoxid-Verklebung war die Referenzelektrode fertig. Vor dem Einsatz wurde sie über Nacht in gesättigte Kaliumchloridlösung gestellt, so daß auch der Innenraum mit KCl-Lösung aufgefüllt wurde.

## 9.8 SMSC-Messungen an Kristallproben

Da die Schichtgitterhalbleiterproben nicht wie Festkörpersolarzellen mit einem festen, transparenten Frontkontakt versehen waren, mußten photoelektrochemische Messungen in einem Redoxelektrolyten durchgeführt werden. Durch die Redoxreaktion an der Halbleiteroberfläche wird der nötige Ladungstransfer gewährleistet, und durch die Bandverbiegung bei geeignetem Halbleiterelektrodenpotential die Ladungstrennung lichtinduzierter Elektron-Loch-Paare ermöglicht.

Für die orts aufgelösten Messungen sind die durch einen intensitätsmodulierten Laserspot lokal generierten Minoritätsladungsträger wesentlich, die an der Halbleiteroberfläche bei entsprechender Bandverbiegung an der Redoxreaktion beteiligt sind. Mittels der lock-in-Technik ist der durch sie induzierte Photostrom als oszillierendes