

3 Experimentelles

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Messmethoden und experimenteller Parameter werden in den folgenden Abschnitten die allgemeinen Herstellungsmethoden, Messmethoden bzw. –prozeduren vorgestellt. Die genauen experimentellen Bedingungen sind im Diskussionsteil bei der Besprechung der einzelnen Messungen immer spezifiziert. Die genauen Angaben über Chemikalien und andere verwendete Materialien befinden sich im Anhang.

3.1 Fertigung der Messzellen, Elektrolyte und Modifikation

Kristalle: Es wurden verschiedene natürliche Kristalle verwendet. Bei diesen kamen die n-leitenden MoS₂ Einkristalle von SPI supplies meistens zum Einsatz. Diese wiesen optisch relativ zu anderen natürlichen Proben eine gute kristalline Struktur mit wenig Verunreinigungen und Verwerfungen auf. Des weiteren wurde eine n-leitende australische Charge verwendet. Bei den p-leitenden natürlichen Proben kamen zumeist eine Charge aus Norwegen zum Einsatz, sowie eine weitere aus Australien. Die natürlich gewachsenen Einkristalle wiesen alle Verunreinigungen auf, vor allem viele Verwerfungen und Kristallbruchkanten. Für die spätere Präparation wurden die teilweise sehr dicken Einkristalle (einige Millimeter) in dünnere Schichten (100 bis 500 µm) gespalten und mit heißer KOH gereinigt (s. u.), da sich unter Umständen Oxide wie MoO₃ auf der Oberfläche befanden.

Die verwendeten synthetischen Einkristalle waren zumeist von den Chargen R5, R15, R12, und C12 bei den n-Leitern und W52 bei den p-leitenden Wolframdiselenid Proben. Als Transportmittel bei der Herstellung mittels CVD wurden Halogene verwendet.

Bei mittels CVD hergestellten Kristallchargen handelte es sich vorwiegend um Kristallite und einigen dünne Einkristalle mit Dicken von zumeist weniger Mikrometer bis hin zu 100 µm. Oft waren größere Einkristalle an einem Keimpunkt

zusammengewachsen und mussten vorsichtig voneinander getrennt werden.

Präparation der photoelektrochemischen Zelle: Ein Kupferblech dient als Basis für die verwendete elektrochemische Zelle (Abb. 28 und Abb. 33). In der Mitte befindet sich eine Öffnung mit den Kantenlängen 4 und 8 mm. Über dieser Öffnung wurde der Schichtgitterkristall mittels des Rückkontaktmaterials befestigt.

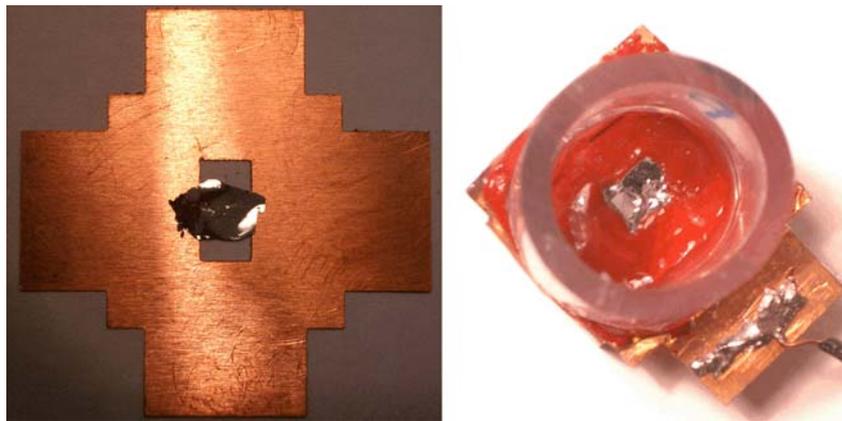


Abb. 28 links: Kristall über der Eintrittsöffnung für die Mikrowellenreflexion. rechts: fertige photoelektrochemische Zelle.

Die Dimension der Öffnung ist analog der Größe des Hohlleiters, durch den die Mikrowellenstrahlung geleitet wird. Von dem Kristall wurde, bevor der Rückkontakt hergestellt wurde, die oberste Van-der-Waals-Schicht mittels eines Klebebandes abgezogen. Dadurch erhält man eine frisch präparierte Van-der-Waals-Oberfläche, die weitgehend frei von Verunreinigungen ist. Da die natürlichen Kristalle auch an den frisch präparierten Oberflächen zum Teil noch starke Verunreinigungen aufwiesen, wurde hier noch ein zusätzlicher Reinigungsprozess durchgeführt. Da es sich hier bei den Verunreinigungen hauptsächlich um bräunliche Oxide von Molybdän handelte, wurden diese mit heißer 1 M Kalilauge (50 °C) abgewaschen [42]. Anschließend wurde der Kristall ausgiebig mit milli-Q Wasser (elektrischer Widerstand >18.2 MΩcm) gespült. Für die Rückkontakte wurden drei verschiedene Kontaktmaterialien verwendet, Silberepoxyd, ein Indium-Gallium-Eutektikum welches am Hahn Meitner Institut selber hergestellt wurde, und ein Platinpaste. Von dem Kontaktmaterialien wurde etwas auf die zuvor aufgeraute Kupferoberfläche

gestrichen und der Kristall vorsichtig angepresst. Die mit dem Epoxydkleber und der Paste hergestellten Kontakte mussten 24 Stunden austrocknen. Der restliche Teil des Kupferblechs und der nicht durch den Kristall bedeckte Teil der Öffnung wurden mit einem normalen, nicht leitenden Epoxydkleber (Araldid Rapid) oder einem Silicon (Scrintec) isoliert. Anschließend wurde ein Stück PVC Schlauch auf dieser inerten Oberfläche ebenfalls mittels des Silikons fixiert, um später den Elektrolyten zu halten,. Die Zelle wurde am Kupferblech kontaktiert⁵. Die verbleibenden freien Teile des Kupferkontaktes (Unterseite und Laschen) wurden mit nichtleitenden Klarlack isoliert, um zu verhindern, dass später ein Kontakt zwischen Hohlleiter und der Messzelle entsteht.

Probenpräparation für den Rückkontakttest: Für diese Messungen, wurden die Kristalle in einer Metall/Halbleiter/Metall Anordnung vermessen (Abb. 29). Kontakt 1 wurde meist mit Silberleitkleber hergestellt. Die Fläche von Kontakt 2 sollte klein gegenüber der Fläche von Kontakt 1 sein. Dadurch wird die Strom/Spannungscharakteristik von Kontakt 2 bestimmend.

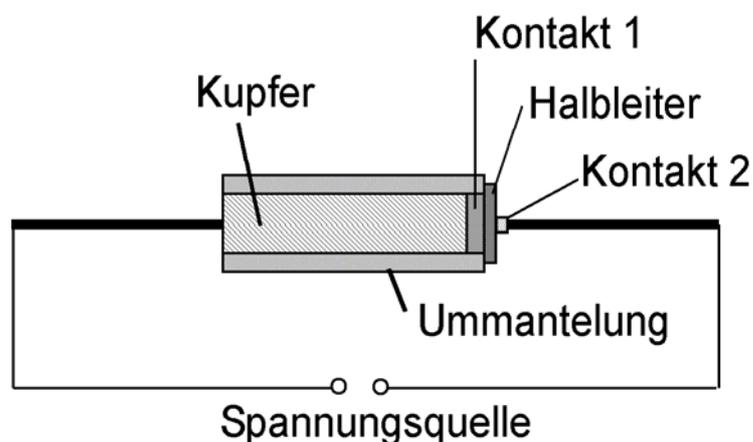


Abb. 29 Messanordnung für den Rückkontakttest. Kontakt 1 sollte mit einem Material hergestellt werden, b

⁵ Beim Lötten des Kontaktes wurde die Hitze über die Kupferbasis auch an den Rückkontakt des Kristalls kurzzeitig übertragen, was der Kontaktbildung durchaus förderlich ist.

Elektrolyte: Für die Herstellung der wässrigen Elektrolyte und für alle anderen Anwendungen von H₂O wurde ausnahmslos milli-Q Wasser verwendet (elektrischer Widerstand >18.2 MΩcm). Für die Messung in redoxsystemfreien Elektrolyt wurde eine 0,5 M Kaliumsulfatlösung hergestellt (auf pH=6,6 bis 7 eingestellt). Kaliumsulfat diente als Leitsalz. Bei der Durchtrittsreaktion findet ein heterogener Ladungstransfer von Elektronen oder Löchern durch die Phasengrenze Metall/Lösung (also die Helmholtzschicht) statt. Wird von außen eine Spannung an die Elektrode angelegt, bildet sich zwischen Elektrode und Lösung eine Potentialdifferenz. Der Zustand des elektrochemischen Gleichgewichts ist dann nicht mehr gegeben. Die Zugabe eines gut leitenden elektrochemisch inerten Fremdelektrolyten (*Leitsalz*) in möglichst hohen Konzentrationen kompensiert lokale Konzentrationsänderungen an der Elektrode wenigstens so weit, dass die Aktivitätskoeffizienten und somit auch das chemische Potential der gelösten Substanzen praktisch konstant bleiben. Das Leitsalz verhindert außerdem Migrationseffekte. Innerhalb eines schlecht leitenden Elektrolyten herrscht ein hoher Potentialgradient, der Einfluss des elektrischen Feldes auf den Transportvorgang der Ladungsträger ist groß. Eine Elektrolytlösung hoher Leitfähigkeit hat im Lösungsinnen fast keinen Potentialgradienten und Migrationseffekte können deshalb vernachlässigt werden.

Für die Messungen mit Redoxelektrolyten wurde das Redoxsystem in einer 0,5 M Kaliumsulfatlösung gelöst. Als Redoxsystem kamen in dieser Arbeit Hexacyanoferrat ($K_3[Fe^{(III)}(CN)_6]/K_4[Fe^{(II)}(CN)_6]$ $E_0=0,4$ V), Iod/Iodid (I_2/I_3^- , $E_0=0,53$ V) und Chinone/Hydrochinone⁶ (Abb. 30) zum Einsatz.

⁶ Das Redoxpotential des Chinone/Hydrochinone ist stark pH abhängig. $E = E_0 - 0.1984 \cdot pH$ mit $E_0 = 699$ mV.

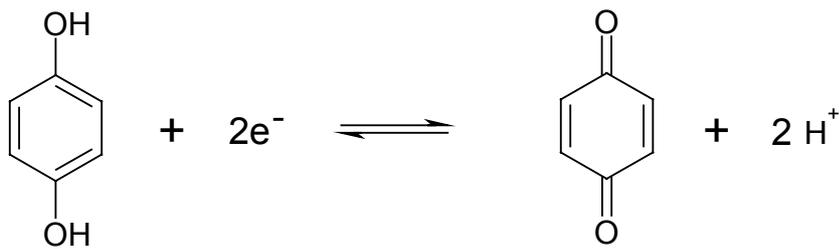


Abb. 30 Das Hydrochinone/ Chinone Redoxsystem.

Das System Eisen(II)/ Eisen(III) ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) wurden nicht mit 0,5 M Kaliumsulfatlösung sondern mit schwefelsaurer Lösung (0,05 und 0,5 M Schwefelsäure) hergestellt ($E_0=0,679$ V in 0,5 M Schwefelsäure), um die Oxidation an Luft zu unterbinden.

Für nichtwässrige Elektrolytsysteme wurde Acetonitril⁷ als aprotisches, polares Lösungsmittel verwendet. In diesem Lösungsmittel diente Tetra-n-Butylammoniumperchlorat als Leitsalz in Konzentrationen von 0,2 bis 0,25 M. Als nichtwässrige Redoxpaare wurden Iod/ Iodid und Ferrocen (Dicyclopentadienyleisen) in dieser Leitsalzlösung verwendet.

Modifikation: Die Modifikationen der Halbleiteroberfläche wurden im allgemeinen durch wässrige Lösungen der zu adsorbierenden Substanzen durchgeführt. Von den Aminosäuren Cystein und Methionin wurden 0,08 molare Lösungen angefertigt. Von den Komplexmierungsmittel EDTA (EthylenDiaminTetraAcetat) und NTA (NitriloTriAcetat) bzw. deren Salze wurden 0,1 molare Lösungen angefertigt und von den verwendeten Verbindungen der Tween Klasse wurde eine 5 %(wt) Lösung angefertigt. Aufgrund der Unlöslichkeit von 1-Octanthiol in Wasser wurde 0,1 molare Lösung in n-Pentan hergestellt. Die Modifikationslösung wurde anstatt Elektrolyt in die Messzelle eingefüllt, abgedeckt und dort für 10 bis 20 h Stunden belassen. Da Thiole an Luft leicht zu Disulfiden oxidieren (Cystein zu Cystin) wurden diese Modifikationslösungen zusätzlich mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Probe mit milli-Q Wasser gespült und sofort für die Messung verwendet. Im Falle der Modifikation mit Tweenverbindungen musste sehr lange gespült werden. Erst wenn

⁷ Getrocknet über Molekularsieb (4 Å).

sich kein Schaum mehr an der Oberfläche des Spülwassers befanden, konnten diese modifizierten Proben weiteruntersucht werden.

3.2 zyklische Voltammetrie und DEMS (Differential Electrochemical Mass Spectroscopy)

Die Kenntnis der Zersetzungsprodukte eines Solarzellenmaterials ist wichtig, um eventuell auftretende Probleme bei der Langzeitstabilität einer photoelektrochemischen Solarzelle oder eines Solarmoduls zu verstehen. Dabei stellen elektrochemische Verfahren weitreichende und grundlegende Informationen zur Verfügung, z. B. bezüglich Zersetzungsprodukten, Reaktionsgeschwindigkeit und –mechanismen, die an der Phasengrenze Elektrolyt/Elektrode ablaufen. Es handelt sich bei diesen Prozessen also um einen heterogenen Elektronentransfer. Die zyklische Voltammetrie zählt zu den quasi-stationären elektrochemischen Methoden. Sie wird auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet. Bei dem zu untersuchenden System wird ein zeitlich linear variables Potential an eine Arbeitselektrode angelegt (dreieckförmiger Potential-Zeit-Verlauf). In wässrigen Elektrolyten liegt der Potentialbereich an der Arbeitselektrode häufig zwischen den Potentialen bei denen O_2 - und H_2 -Entwicklung ($E_0 = 1,23$ und $-0,82$ V vs. NHE) stattfinden. Die Messungen werden dabei in einem Dreielektrodenaufbau durchgeführt. Dieser Aufbau besteht aus einer Arbeitselektrode (hier der Schichtgitterhalbleiter), einer Platin Gegenelektrode und einer Referenzelektrode. Letztere dient der genauen Bestimmung des Potentialabfall zwischen Arbeitselektrode und der Lösung in Abhängigkeit vom elektrischen Stromes. Da sich unter Stromfluss die Potentiale an Arbeits- und Gegenelektrode beide ständig ändern und bei Messung der Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode stets auch der Potentialabfall der Gegenelektrode bezüglich der Lösung mitgemessen wird, benötigt man eine Referenzelektrode, die hochohmig an die Regelschaltung angeschlossen ist und ihr Potential gegenüber der Lösung nicht verändert. Als Standard wird in den Messungen meist eine gesättigte Kalomel Elektrode (SCE) verwendet. Sie besteht aus einem $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ System, welche ein Potential von

theoretisch 241 mV gegenüber der NHE besitzt. Die in fast allen Messungen verwendete Referenzelektrode besaß ein Potential von 230 mV gegen NHE. Diese wird über eine Salzbrücke, die gesättigte Kaliumchloridlösung enthält, mit der elektrochemischen Zelle verbunden. Dadurch können Verunreinigungen und somit eine Änderung des Referenzpotential minimiert werden. Messungen in wasserfreien Elektrolyten wurden mit einer Ag/AgNO₃ Referenzelektrode in Acetonitril (0,1 M in Acetonitril mit 0,32 V vs. SCE) oder einer Pseudoreferenzelektrode (Platindraht) gemessen. Übersichtsartikel und eine Einführung über die historische Entwicklung der zyklische Voltammetrie geben [87-89] und [90].

Die zyklische Voltammetrie dient in dieser Arbeit nicht zur Untersuchung von reversiblen Elektrodenprozessen und kinetischen Studien. Die Betrachtungen dienen bei Aufnahme der Dunkelstromkurven der Identifizierung von Zersetzungsprodukten, die sich nach einigen durchlaufenen Zyklen in den Messkurven bei bestimmten Potential zeigen konnten sowie der Beobachtung, wie sich diese Strom/Spannungskurven durch Änderungen an der Oberfläche veränderten. Trotzdem werden zum besseren Verständnis dieser Methode noch einmal kurz die Grundlagen der zyklischen Voltammetrie vorgestellt.

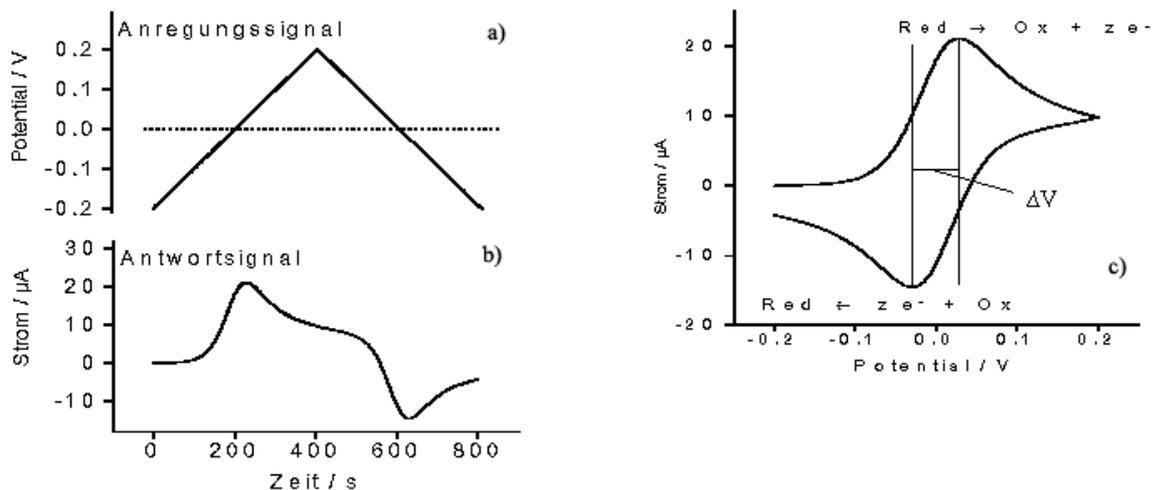


Abb. 31 Eine typische CV Kurve mit a) Potentialänderung, b) Antwortsignal gegen die Zeit und c) Antwortsignal gegen das angelegte Potential.

Allgemein sieht eine CV-Kurve wie in Abb. 31 aus. Stromdichte j wird durch den Stoffumsatz pro Zeiteinheit beschrieben:

$$j = qk_{ct}c \quad (III.1)$$

mit q als Elementarladung, k_{ct} als Ladungstransferkonstante und c der Konzentration des Akzeptors oder Donors, je nach Polarisierung der Arbeitselektrode. Durch Anlegen einer Überspannung η (Abweichung vom Gleichgewichtspotential) kann eine elektrochemische Reaktion beschleunigt und höhere Reaktionsraten erreicht werden. Bei Abwesenheit von Stofftransporthemmung wird der Stromfluss durch die Butler-Volmer-Gleichung beschrieben:

$$j = j_0 \left(\left(\frac{c_{red}^s}{c_{red}} e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \right) - \left(\frac{c_{ox}^s}{c_{ox}} e^{\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}} \right) \right) \quad (III.2)$$

mit n als Anzahl der Elektronen pro Ladungsübergang, α als Durchtrittsfaktor mit Werten zwischen 0 und 1, mit der Faraday Konstante F , der allgemeinen Gaskonstante R und Temperatur T in Kelvin. $c_{red/ox}^s$ und $c_{red/ox}$ sind die Konzentration der reduzierten oder oxidierten Spezies an der Oberfläche bzw. in der Lösung. j_0 ist die Austauschstromdichte:

$$j_0 = nFk_{ct}c_{ox}^\alpha c_{red}^{(1-\alpha)} \quad (III.3)$$

Zur Bestimmung der kinetischen Daten wird der Potentialvorschub v variiert. Für vollständig reversible Systeme ist der Zusammenhang zwischen dem Peakstrom i_p

und Potentialvorschub $v = \frac{dV}{dt}$ gegeben durch:

$$i_p = 0,4463nFA\sqrt{D}\sqrt{c}\sqrt{v}\sqrt{\frac{nF}{RT}} \quad (III.4)$$

mit D als Diffusionskonstante der oxidierten oder reduzierten Spezies, n einer ganzen Zahl, F der Faradykonstante und A als Elektrodenoberfläche. Aus der Auftragung der Peakströme als Funktion von \sqrt{v} lässt sich der Durchtrittsfaktor bestimmen. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ct} lässt sich aus der Differenz ΔV der Peakpotentiale des Vor- und Rücklaufs bestimmen (Abb. 31c).

Wird die Elektrodenoberfläche durch eine Behandlung verändert (z. B. durch

Adsorbate oder Ätzprozesse), so können sich diese Veränderungen auch in der Strom/Spannungskurve widerspiegeln. Da bei MoS_2 die Zersetzungsreaktion stark mit der Anzahl an Oberflächenzuständen verbunden ist, lassen sich durch gezielte Veränderungen das frühe Einsatzpotential der Zersetzungsreaktionen verschieben.

Mittels Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS) können gasförmige Zersetzungsprodukte erkannt werden. Sie stellt eine Kombination aus zyklischer Voltammetrie und Massenspektrometrie dar. Für diese Methode wird eine elektrochemische Zelle verwendet, die in Abb. 32 dargestellt ist.

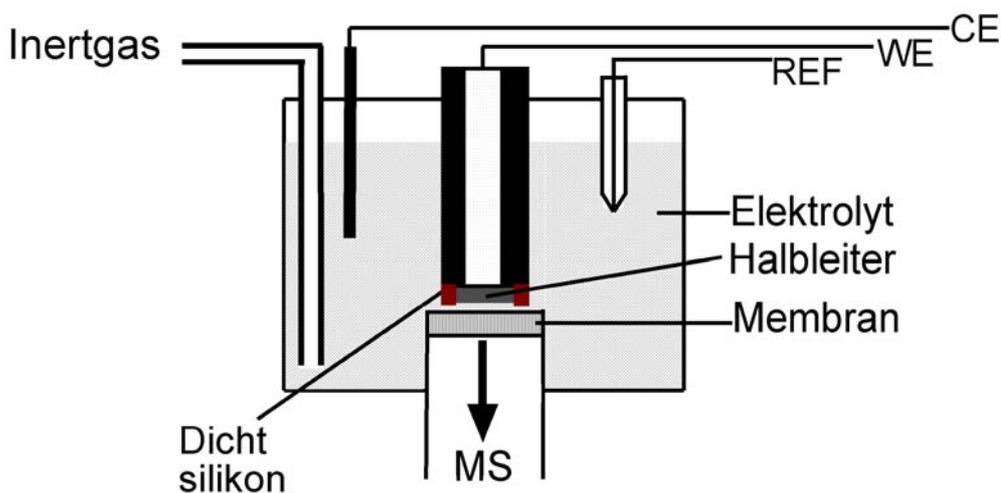


Abb. 32 Schematischer Aufbau einer DEMS Messzelle, mit Arbeitselektrode (WE), Gegenelektrode (CE), Referenzelektrode (REF) und Massenspektrometer (MS).

Die flüssige Phase des Elektrolyten wird von der Vakuumseite des Massenspektrometers durch eine poröse und hydrophobe Membran getrennt (Scimat 60, Porengröße $0,2 \mu\text{m}$). Die Arbeitselektrode wird nah an dieser montiert, um einen kurzen Weg der Produkte zu gewährleisten. Sie diffundieren durch die Membran und können aufgrund der charakteristischen Massenverhältnisse m/z bestimmt werden. Die Intensitäten der charakteristischen Massenverhältnisse werden parallel zum durch den Potentiostaten angelegten Potential und gemessenem Dunkelstrom aufgezeichnet. Man kann durch diese Messtechnik also die Bildung von gasförmigen Produkten potentialabhängig beobachten.

Als isostrukturelle Vergleichsproben zu MoS_2 wurden Tantal- und Titandisulfid

untersucht. Beide Verbindungen weisen eine analoge schichtartige Struktur wie MoS_2 auf. Beim goldfarbenen TiS_2 handelt sich hier um einen entarteten Halbleiter. Im Falle des ebenfalls goldfarbenen TaS_2 handelt es sich um einen n-Halbleiter. Beide Proben wurden ebenfalls wie die anderen verwendeten synthetischen Schichtgitterverbindungen mittels CVD von Dr. Fiechter und Dr. Tomm am Hahn Meitner Institut hergestellt.

Die DEMS Messungen wurden in 0,5 M Schwefelsäure (Merck) durchgeführt. Als Rückkontakt für die verwendeten Proben diente Silberleitkleber (Elecolit). Die Arbeitselektroden wurden mit Silicon (Scriintec 901) ummantelt, bis nur noch der zu untersuchende Kristall der Elektrolytlösung exponiert ist. Die Elektrolytlösung wurde vor den Messungen mit Stickstoff gespült.

3.3 Kombination von Photostrom- und Mikrowellenreflexionsmessungen

Eine potentialabhängige Photostrommessung wird in analoger Weise zu einer Dunkelstromkurve wie bei der zyklischen Voltammetrie aufgenommen. Der halbleitende Kristall wird beleuchtet, während durch einen Potentiostaten in einem Dreielektrodenaufbau das Potential gesteuert wird. Der wesentliche Unterschied zu der Messung des Dunkelstromes liegt in der Lock-In-Verstärkung des photoinduzierten Stromes. Um sich diese Technik nutzbar zu machen, wird mit einer modulierten Beleuchtung angeregt, um so den Dunkelstrom vom Photostrom separieren zu können (Abb. 20). Um die photoinduzierte Änderung der Leitfähigkeit zu detektieren, wurde auch das Mikrowellensignal mittels eines Lock-In-Verstärkers detektiert.

Die monochromatische Beleuchtung von 875 nm und 626 nm wurde mittels LED (Light Emitting Diod) eingestrahlt. Die Intensitäten lagen bei ca. 0,5 bis 2 mW/cm^2 . Die Weißlichtanregung kam von einer Halogen Lampe (HLX Osram: 150 Watt, 15 V) in dem Lampenmodell der Firma Schott (KL 1500 LCD) mit einer maximalen Intensität ca. 8,7 mW/cm^2 oder einer Xenon Lampe (450 Watt) mit einer maximalen Intensität von 8,6 mW/cm^2 . Die Beleuchtung durch die Halogen und die Xenon

Lampe wurden durch einen Lichtleiter auf die Probe geführt.

Bei dieser Messmethode handelt es sich um eine stationäre Methode, da die periodische Anregung in für Ladungsträger langen Zeitintervallen stattfindet (10 bis 100 Hz)⁸. Um die simultane Detektion der Änderung der Photoleitfähigkeit durchführen zu können, muss diese photoelektrochemische Zelle an der Unterseite des Kristalls eine Öffnung besitzen. Die Mikrowellenstrahlung würde ansonsten durch die freien Ladungsträger des Rückkontaktmaterials absorbiert werden (Abb. 33).

⁸ Bei dieser Messmethode gehen aber z. B. Informationen über Photostromtransienten verloren.

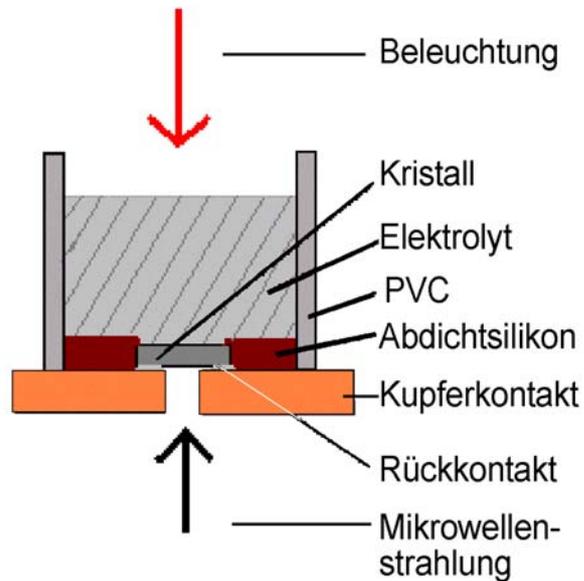


Abb. 33 Aufbau der elektrochemische Zelle für kombinierte Mikrowellenreflexions- und photoelektrochemische Messungen.

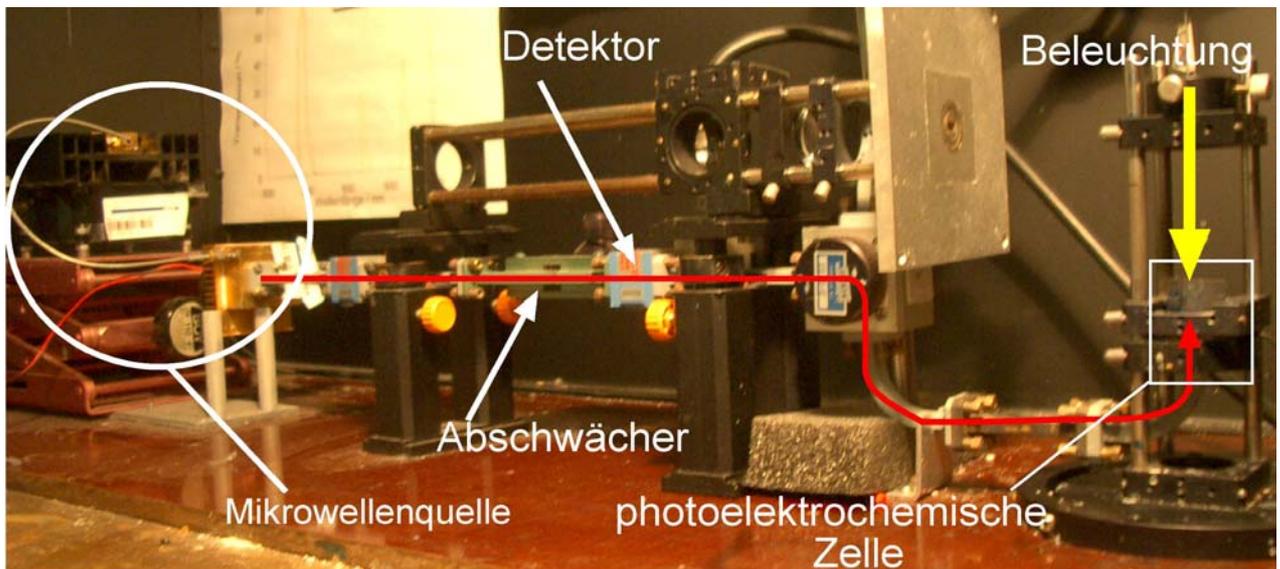


Abb. 34 Apparativer Aufbau für die kombinatorische Messung von Photostrom und Mikrowellenreflexion. Der Strahlengang der Mikrowellenstrahlung ist rot eingezeichnet.

Die gesamte Apparatur ist in Abb. 34 dargestellt. Von der Mikrowellenquelle gelangt die Strahlung über ein Hohlleitersystem durch einen Abschwächer und den

Reflexionsdetektor auf die Unterseite der Probe. Über der photoelektrochemischen Zelle der Probe befindet sich die LED oder der Lichtleiter der Weisslichtanregung.

Als Potentiostat diente ein Bank POS 73. Der Photostrom wurde mittels eines EG&G 5205 Lock-In und die Mikrowellenreflexion durch einen SR 830 DSP zwei Phasen Lock-In detektiert. Diese Signale wurden über einen A/D Wandler an einen Computer übergeben.

Ein typischer Messdurchlauf verlief nach folgendem Schema:

- Entfernen der obersten Van-der-Waals-Oberfläche.
- Einfüllen des Elektrolyten, Durchlauf einiger Potentialzyklen ohne Beleuchtung bis keine Veränderungen mehr Auftreten und anschließende Aufnahme der Dunkelstromkurve.
- Simultane Aufnahme der Photostromkurve und der Mikrowellenreflexion.
- Veränderung der experimentellen Parameter (Konzentration, Wellenlänge) und erneute Aufnahme des Photostromes und der Mikrowellenreflexion.
- Wurde eine Modifikation der Kristalloberfläche durchgeführt, wurde nach obigen Messungen die photoelektrochemische Zelle mit Wasser gereinigt und anschließend die Modifikationslösung eingefüllt, abgedeckt und bei Bedarf mit Stickstoff gespült.
- Nach der Modifikation wurde die Zelle erneut mit milli-Q Wasser gespült und die Dunkelstromkurve aufgenommen.
- Aufnahme der Photostrom- und Mikrowellenreflexionscharakteristik nach der Modifikation.

3.4 XRD (X-ray Diffraction Analysis)

Die Röntgenbeugung stellt neben den klassischen spektroskopischen Methoden ein weiteres leistungsstarkes Hilfsmittel zur Identifizierung und Strukturaufklärung

unbekannter Substanzen dar. Der größte Anwendungsbereich dieses Verfahrens liegt in der Aufklärung von Kristallstrukturen und der damit verbundenen Ermittlung von Bindungslängen und -winkeln. Weitere Einsatzbereiche sind z. B. Spurenanalyse, Messung der Elektronendichteverteilung, Schichtdickenbestimmung und Untersuchungen von Kristallbaufehlern.

Aufgrund der Wellennatur und der Übereinstimmung der Wellenlänge des Röntgenlichts mit den Abständen von Atomen in Kristallen, zeigen sich die für Wellen typischen Phänomene wie Reflexion, Beugung, Interferenz und Polarisation.

Von grundlegender Bedeutung ist hierbei die Bragg'sche Bedingung, die die konstruktive Interferenz bei der Reflexion an den Netzebenen des Kristalls beschreibt:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{III.5})$$

bei der n die Beugungsordnung in ganzen Zahlen, λ die eingestrahlte Wellenlänge, d_{hkl} der Netzebenenabstand und θ der Beugungswinkel ist (Abb. 35).

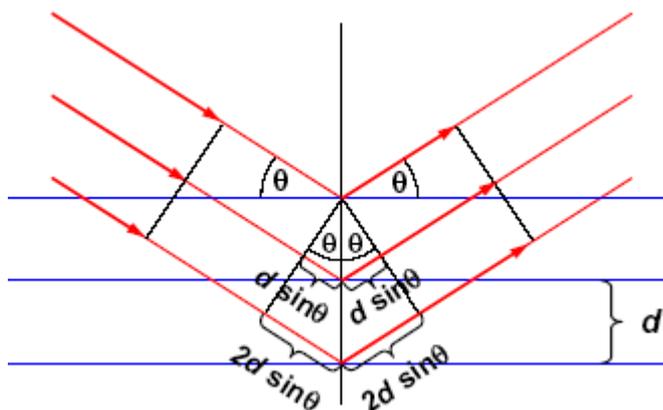


Abb. 35 Herleitung der Bragg Bedingung.

Sind die kristallinen Proben klein, tritt eine Verbreiterung der Reflexe ein. Mit Hilfe der Halbwertsbreite der Intensität der Reflexe kann die Größe der Kristallite näherungsweise bestimmt werden. Ähnlich wie bei der Bestimmung des Gewichtsanteils einer Substanz in einer mehrkomponentigen Probe (dabei ist die Intensität der Reflexe proportional der Konzentration) muss dafür eine Referenzmessung durchgeführt werden. Bei Kristalliten kann insbesondere bei Schichtgitterverbindungen Intercalation zwischen den Schichten durch diese Technik

nachgewiesen werden. Bei Messungen vor und nach der Intercalation kann eine Aufweitung des Netzebenenabstandes zwischen den Van-der-Waals-Flächen bestimmt werden [64].

Als Proben für die XRD wurden Kristallite verwendet. Diese wurden auf einem Siliziumträger gegeben und mit einem Tropfen Ethanol gleichmäßig in der Mitte des Substrats verteilt. Als Röntgenstrahlung diente Kupfer K_{α} -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5406 Å. Für die Messungen vor und nach der Modifikation der Kristallite wurden von der selben Kristallcharge mehrere Proben entnommen. Eine Probe wurde als Vergleichssubstanz ohne Modifikation vermessen. Die anderen Proben wurden für mehrere Tage in die entsprechenden Lösungen getaucht und anschließend mit viel milli-Q Wasser gespült und vermessen.

3.5 ERDA (Electron Recoil Detection Analysis)

Bei diesem Messprinzip wird die Oberfläche des Kristalls in einem flachen Winkel mit hochenergetischen ($E_0 = 0.5 - 3 \text{ MeV/u}$) schweren Ionen M_p (z. B. ^{129}Xe) beschossen (Abb. 36). Von den aus der Oberfläche herausgeschlagenen Probenatome M_r werden Energie und Flugzeit bei fester Flugbahn bestimmt.

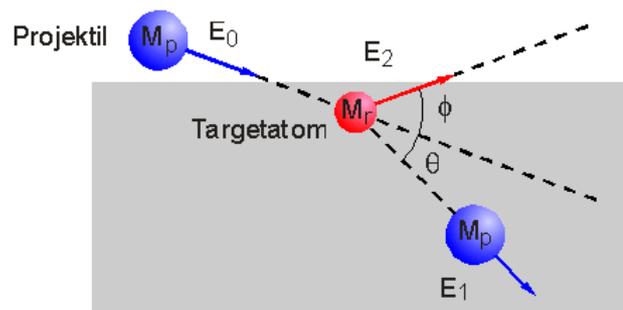


Abb. 36 Prinzip der ERDA [91].

Durch die Aufnahme dieser Werte lässt sich die Stöchiometrie der Zusammensetzung der Oberfläche bestimmen. Von der Probe kann auch ein Tiefenprofil der Zusammensetzung erstellt werden, da Lage um Lage durch das Ionenbombardement abgetragen wird. Ein großer Vorteil dieser Methode liegt in der Tatsache, dass sie eichfrei ist.

Die Konzentration eines Elements lässt sich durch die bekannte Anzahl an eingestrahlenen Projektilionen N_p ⁹ und vorwärtsgestreuten Probenatome $N_{r,all}$ sowie dem bekannten Wirkungsquerschnitt σ und dem Detektorraumwinkel $\Delta\Omega$, berechnen:

$$N_r = \frac{N_{r,all}}{\sigma \Delta\Omega N_p} \quad (III.6)$$

Für den differentiellen Rutherfordquerschnitt für die vorwärtsgestreuten Probenatome gilt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_p Z_r e^2}{E_0} \right)^2 \left(\frac{M_p + M_r}{M_r} \right)^2 \frac{1}{\cos^3 \phi} \quad (III.7)$$

An dieser Formel wird deutlich, warum diese Methode eichfrei ist. Im Rutherfordquerschnitt ist nur eine Abhängigkeit vom jeweiligen Kerngewicht M_x und -ladung Z_x zu den bereits bekannten Größen hinzugekommen [92]. Mit dieser Technik lassen sich Wasserstoff und schwere Elemente bis zu einigen ppm nachweisen. Alle anderen Elemente lassen sich bis zu 10 ppm nachweisen. Dies hängt aber von der Probenstruktur selber ab. Die Tiefenauflösung nimmt ab 10 nm ab. Die Analysetiefe selber geht bis ca. 2 μm . Als Literatur sei hier auf [92] und die Homepage des ISL (Ionen Strahl Labor) des HMI [91] verwiesen

3.6 Leitfähigkeits- und Hall-Messungen

Im Jahre 1879 wurde von dem Physiker E.H. Hall beobachtet, dass wenn man einen stromdurchflossenen Metallstreifen in ein Magnetfeld einbrachte, eine Spannung senkrecht zur Stromrichtung zu messen war. Die Hall-Spannung ist das Ergebnis eines elektrischen Feldes, dessen Ursache, die durch das Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung abgelenkten Elektronen sind. Die Grundlage des Hall-Effekts ist also

⁹ Die Anzahl der Projektilionen N_0 wird durch Restgasionisation berührungslos gemessen

die Lorenzkraft. Die bewegte Ladung q erfährt im Magnetfeld die Lorenzkraft:

$$\vec{F}_L = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (\text{III.8})$$

Diese Kraft bewirkt eine Bewegung der Ladung senkrecht zu Magnetfeld \vec{B} mit der Geschwindigkeit v . Betrachtet man einen zweidimensionalen Leiter, der vom Magnetfeld senkrecht durchdrungen wird, so entsteht durch diese Ablenkung eine Raumladung der Größe, die das Kräftegleichgewicht über die Coulombkraft $\vec{F}_{Coul} = q\vec{E}$ herstellt. Mit der Stromdichte J ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$q\vec{E} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (\text{III.9})$$

$$\vec{J} = nq\vec{v} \quad (\text{III.10})$$

$$U_{Hall} = -\frac{|\vec{B}\vec{J}|}{nqd} = R_H \frac{|\vec{B}\vec{J}|}{d} \quad (\text{III.11})$$

Im letzten Term zeigt sich die Definition des Hall-Koeffizienten, $R_H = -1/(nq)$ für Elektronen oder $R_H = 1/(pq)$ für löcherdominierte Leiter. Durch das Vorzeichen des gemessenen Koeffizienten können die Ladungsträgerdichten n oder p dem richtigen Typ zugeordnet werden.

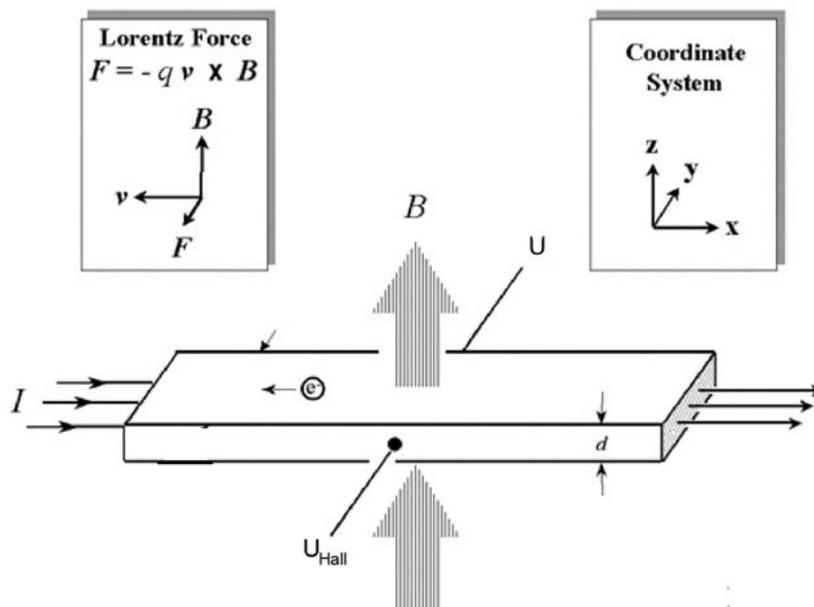


Abb. 37 Messanordnung für die Hall-Spannung.

Misst man zusätzlich noch den spezifischen Widerstand $\rho = E/J$ in $[\Omega\text{cm}]$, der den Kehrwert der Leitfähigkeit σ der Probe darstellt, so kann auch die Hall-Beweglichkeit der Majoritätsladungsträger bestimmt werden.

$$\mu_{\text{Hall}} = \frac{1}{\rho q n} = \frac{\sigma}{q n} = \frac{R_H}{\rho} \quad (\text{III.12})$$

Nach der Methode von Van der Pauw [93] können der Hall-Koeffizient, die Majoritätsladungsträgerkonzentration und die Hall-Beweglichkeit bestimmt werden. L.J. van der Pauw zeigte 1959, dass an Halbleiterproben beliebiger Form mit konstanter Dicke der spezifische Widerstand und der Hall-Koeffizient mit Hilfe von vier beliebig am Rand angebrachten punktförmigen Kontakten gemessen werden können. Die vier Kontakte werden zyklisch permutiert mit wechselnden Stromrichtungen gemessen (Abb. 38). Dadurch werden erstens Probleme mit einem Kontakt schnell offenbar und zweitens erhöht sich so die Statistik der Messungen von U_σ und U_{Hall} auf acht gegenüber der klassischen kollinearen Anordnung mit einer Messung. Für die Kontaktstellen an dem Plättchen müssen zwei Bedingungen gelten. Zum ersten müssen die Kontakte am Rand des Plättchens liegen und zum zweiten muss ihre Ausdehnung sehr klein sein.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der Probe mit der Dicke d wird durch die Messung der sich einstellenden Spannung (U_{σ}), wenn ein Strom I durch zwei benachbarte Kontakte fließt, durchgeführt.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \left(\frac{2}{R_{AB,CD} + R_{AC,DB}} \right) \frac{1}{f} \quad (\text{III.13})$$

Dabei ist z. B. $R_{AB,CD}$ als $\frac{U_{CD}}{I_{AB}}$ definiert. f stellt ein Korrekturfunktion für die Geometrie dar und ist abhängig vom Quotienten y von $R_{AB,CD}$ und $R_{AC,DB}$. Sie wird z. B. berechnet über eine Funktion 4. Grades der Form:

$$f = -1,265 * 10^{-3} y^4 + 2,046 * 10^{-2} y^3 - 9,652 * 10^{-2} y^2 + 1,574 * 10^{-3} y + 0,999 \quad (\text{III.14})$$

Durch Messen der Hall-Spannung U_{Hall} zwischen gegenüberliegenden Kontakten und für beide Magnetfeldrichtungen kann der Hall-Koeffizient R_H ermittelt werden und so Hall-Beweglichkeit μ_{Hall} und Ladungsträgerdichte der Majoritäten berechnet werden.

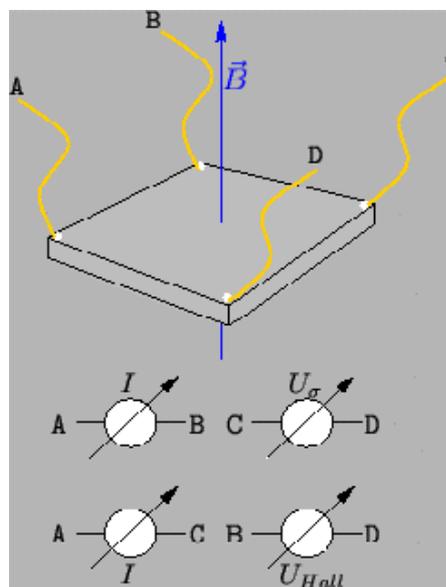


Abb. 38 Methode nach Van Der Pauw.

Für die Durchführung der Messungen wird die Probe auf einem kreisförmiges (\varnothing 10 mm) Substrat aus glasfaserverstärkten Epoxid aufgebracht. Das Substrat besitzt auf der Oberfläche vier isolierte verzinkte Kupferkontakte. Diese Kontakte werden mittels

Klarlack isoliert. An den Stellen, an denen die kleinen punktförmigen Kontakte zu dem Kristall hergestellt werden sollen, wird der Lack wieder entfernt. Auf diese vier Punkte wird ein wenig des Kontaktmaterials aufgebracht, der Kristall aufgelegt und vorsichtig angepresst. Nachdem die Kontakte getrocknet sind, wird durch eine Bestimmung des jeweiligen Kontaktwiderstandes überprüft, ob sich diese in der selben Größenordnung befinden. So können Kurzschlüsse und minderwertige Kontakte ermittelt und gegebenenfalls erneuert werden. Als nächstes wird die Strom/Spannungscharakteristik gemessen, um sicherzustellen, dass die Kontakte ohmsch sind. Ist auch dies sichergestellt, können die eigentlichen Messungen durchgeführt werden und die sich einstellende Hall-Spannung in einem Magnetfeld von einer Stärke von 0,8 T ermittelt werden.