

Es existieren einzelne abgegrenzte Bereiche, bei denen die Photoaktivität bei sehr unterschiedlichen Potentialen, die sich um bis zu 0,5 V unterscheiden können, einsetzt. Dieses Phänomen wurde bei keinem anderen Material in dieser Ausprägung beobachtet.

Da dieses Material zuvor fälschlich als p-leitend angenommen wurde, wurde es wie die meisten Probenmaterialien mit Platinleitkleber rückkontaktiert. Es ist eine einem Schottky-Kontakt entsprechende, nicht-ohmsche Spannungscharakteristik des Rückkontaktes zu erwarten, die das Meßergebnis beeinflussen kann.

Trotzdem kann wegen der ausgeprägten Anisotropie der Photoaktivität der nicht-ohmsche Rückkontakt nicht allein die Ursache dieser Beobachtungen sein.

Da es sich um eine natürliche Materialprobe handelt, sind lokale Unterschiede in Zusammensetzung und Stärke der Dotierung als wahrscheinliche Ursache anzusehen. Auch zwischengelagerte Bereiche anderer Struktur, die den Ladungsträgertransfer zwischen den Schichten behindern, kämen möglicherweise als Mitursache in Frage.

Von ergänzenden Experimenten an diesem Material wurde daher im weiteren abgesehen.

Ergebnis

Ortsaufgelöste Photostrommessungen einer natürlichen n- MoS_2 -Kristallprobe zeigen eine starke potentialabhängige Anisotropie der Photoaktivität, die anhand der mikroskopischen Videoaufnahme der Probe nicht erklärt werden können. Neben einem nicht-ohmschen Rückkontakt werden hauptsächlich lokale Schwankungen der Ladungsträgerkonzentration und der Zusammensetzung als Ursache angenommen.

9.9 Hohe Photostromdichten durch hemisphärische Diffusion analog zu Ultramikroelektroden

Bei einer Vielzahl von ortsaufgelösten Photostrommessungen unter Belichtung mit kleinen Laserspots ($\varnothing \leq 100 \mu\text{m}$) wurden unerwartet hohe kathodische Photostromdichten bis über 17 mA/cm^2 gemessen. Die Quantenausbeuten betragen unter Belichtung mit 100 mW/cm^2 He/Ne-Laserlicht bei 17 mA/cm^2 rund 33 %. Beispiele dafür sind Abb.9.10 (S.113), Abb.9.9 (S.111) und Abb.9.18 (S.126).

Die gemessenen hohen Photostromdichten übertreffen die berechnete Diffusionsgrenzstromdichte (siehe S.105) der kathodischen Triiodidreduktion in der verwendeten Elektrolytlösung ($0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$) von $4,17 \text{ mA/cm}^2$ (siehe S.105) um ein Mehrfaches. Für die Berechnung der Grenzstromdichte wurde eine planare Diffusion bei einer durch Konvektion eingestellten Diffusionsschichtdicke von $250 \mu\text{m}$ angenommen.

Auch bei der anodischen Oxidation von Iodid an einer n-leitenden Probe (Abb.9.13, S.117) wurden hohe Stromdichten von bis zu 19 mA/cm^2 beobachtet. In diesem Fall ist die Höhe der Stromdichte allerdings weniger verwunderlich, da die berechnete Grenzstromdichte hier beim verwendeten Elektrolyten ($0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$) mit $79,1 \text{ mA/cm}^2$ (siehe S.105) immer noch beträchtlich darüber liegt.

Eine Erklärung für die unerwartet hohen Photostromdichten, die bei kathodischer Triiodidreduktion gemessen wurden, kann in der Analogie der kleinen Photoreaktionszone im Laserspotbereich zu Ultramikroelektroden (UME) [164] gefunden werden.

Dabei wird angenommen, daß sich die kleinen, durch einen Laserspot belichteten Bereiche einer Halbleiterelektrode, an der die Minoritätsladungsträger nur lokal generiert werden, ähnlich wie Ultramikroelektroden verhalten. An diesen werden wegen der eng begrenzten Elektrodenfläche und der daraus veränderten Diffusion besonders hohe Stromdichten beobachtet.

Ein wichtiger Unterschied zwischen einer Ultramikroelektrode und der auf einer kleinen Fläche belichteten Halbleiterelektrode ist bei letzterer die Möglichkeit des Auftretens eines Dunkelstroms in Sperrichtung, der das Diffusionsgeschehen beeinflussen und die gegenüber der UME erreichbaren Diffusionsgrenzströme herabsetzen kann. Die Analogie von kleinflächig beleuchteter Halbleiterelektrode und Ultramikroelektrode gilt somit genau genommen nur bei vernachlässigbaren Sperrströmen.

Als weiterer Faktor könnte die Ladungsträgerdiffusion aus dem Laserspotbereich heraus einen Einfluß ausüben. In diesem Fall würde gegenüber der Laserspotfläche eine größere tatsächliche Reaktionsfläche vorliegen, auf die der gemessene Photostrom zur Berechnung der Stromdichte zu beziehen wäre. Somit wäre die dann bestimmte Photostromdichte kleiner als die nur auf die Laserspotfläche bezogene.

Solange der Laserspotradius aber nicht auf eine der Ladungsträgerdiffusionslänge vergleichbare Größe absinkt (ca. $1\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ bei W- und Mo-Schichtgitterhalbleitern [11, 141]), sollte ihr Einfluß relativ unbedeutend bleiben. Außerdem würde sich ein starker Einfluß der Ladungsträgerdiffusion auch in einer potentialabhängigen Veränderung des Kontrastes in Photostrombildern zeigen, wie sie nur bei sehr hoher Auflösung und kleinem Laserspotdurchmesser beobachtet wird. Auf diesen Punkt wird später eingegangen.

Als Ultramikroelektroden werden Elektroden verschiedener Form bezeichnet, wenn wenigstens eine Dimension der dem Elektrolyten ausgesetzten Fläche kleiner als $20\ \mu\text{m}$ ist. Gegenüber normalen makroskopischen Elektroden, bei denen eine planare Diffusion vorherrscht, wird bei Ultramikroelektroden schon nach kurzer Zeit eine überwiegend hemisphärische Diffusion beobachtet. Durch den halbkugelförmigen Stofftransport zur Elektrode werden trotz kleiner absoluter Ströme sehr hohe Stromdichten erreicht. Doch auch bei größeren Durchmessern bis ca. $300\ \mu\text{m}$ übt der hemisphärische Anteil an der Diffusion noch einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß aus.

Die Laserspotflächen bei orts aufgelösten Messungen ($\varnothing\ 2\ \mu\text{m}$ bis $200\ \mu\text{m}$), an denen die Photoreaktionen ablaufen, wenn die zusätzliche Ladungsträgerdiffusion unberücksichtigt bleiben kann, sind in ihren Abmessungen vergleichbar mit den Flächen von Ultramikroelektroden bzw. Mikroelektroden. Während bei Ultramikroelektroden die Elektrodenabmessungen für eine Begrenzung der Reaktionsfläche sorgen, ist es bei der Laserspotbeleuchtung der kleine begrenzte Bereich, in denen die Minoritätsladungsträger generiert werden.

Bei Ultramikroelektroden wird die Diffusion aufgrund des hemisphärischen Anteils nach einer relativ kurzen Zeit stationär. Dagegen wird die planare Diffusion

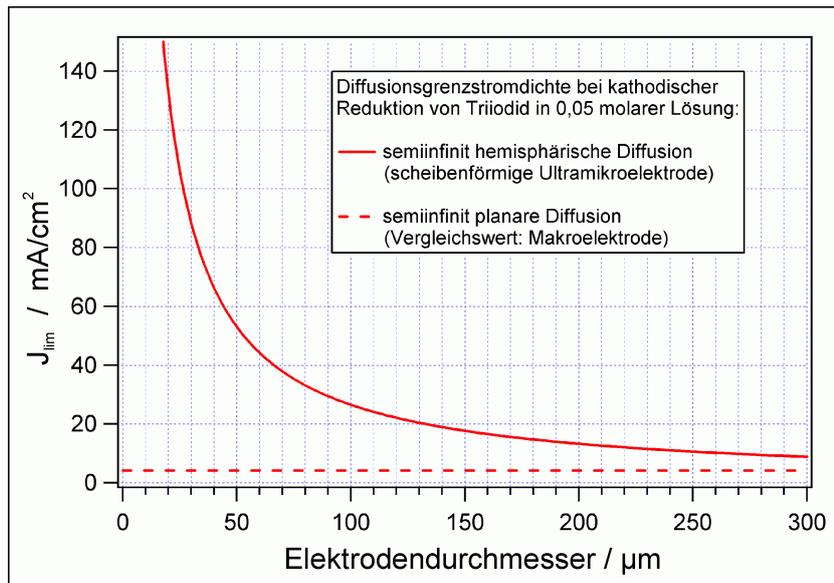


Abb. 9.14: Stationäre Diffusionsgrenzstromdichten an kreisscheibenförmigen Ultramikroelektroden ($\varnothing = d$) bei kathodischer Reduktion von Triiodid in 0,05 M I_3^- -Lösung, berechnet nach G.9.11. Zum Vergleich ist die Diffusionsgrenzstromdichte einer Makroelektrode bei einer Diffusionsschichtdicke von 250 μm eingezeichnet.

an einer Makroelektrode nur bei einer konstanten Diffusionsschichtdicke, etwa durch Konvektion, stationär.

Die Diffusionsgrenzstromdichte J_{lim} an kreisscheibenförmigen Ultramikroelektroden in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser d , kann bei bekannter Diffusionskonstante D des diffundierenden Ions, der Zahl übertragener Elektronen n und der Anfangskonzentration in der Lösung c^0 berechnet werden (verändert nach [164]):

$$J_{lim} = \frac{8 n F D c^0}{\pi d} . \quad (9.11)$$

Die aus Gl.9.11 folgenden Diffusionsgrenzströme in Abhängigkeit vom Durchmesser der Ultramikroelektroden wurden in Abb.9.14 für die kathodische Triiodidreduktion aufgetragen ($n = 2$; $D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $c^0 = 0,05 \text{ M } I_3^-$). Zum Vergleich ist die Diffusionsgrenzstromdichte bei planarer Diffusion eingezeichnet, wie sie bei makroskopischen Elektroden beobachtet wird.

Bei kleinen Elektroden- bzw. Laserspotdurchmessern würden von Seiten des Stofftransportes sehr hohe Stromdichten möglich. Bei einem Durchmesser von 2 μm könnten theoretisch 1,33 A/cm² erreicht werden, bei 5 μm noch 530 mA/cm² und bei 10 μm 265 mA/cm². Im weiteren Verlauf nimmt der Anteil der hemisphärischen Diffusion ab, aber die erreichbaren Stromdichten liegen mit 133 mA/cm² bei einem Durchmesser von 20 μm , von 53 mA/cm² bei 50 μm und 26,5 mA/cm² bei 100 μm immer noch deutlich über der Grenzstromdichte bei planarer Diffusion von 4,17 mA/cm².

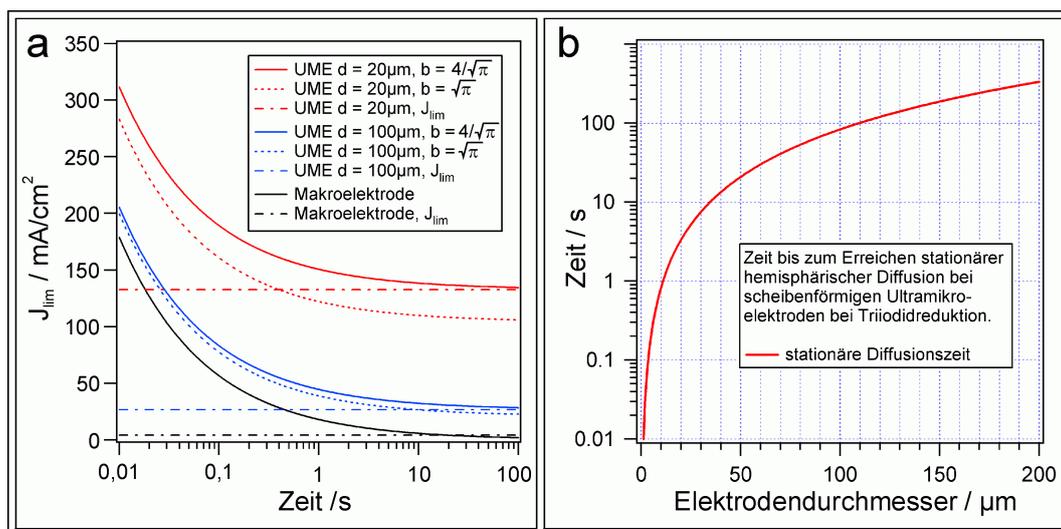


Abb. 9.15: Diffusionsgrenzstromdichten an scheibenförmigen Ultramikroelektroden ($\varnothing = d$) bei kathodischer Reduktion von Triiodid in $0,05 \text{ M I}_3^-$ -Lösung:
 a) Zeitlicher Verlauf der Diffusionsgrenzstromdichten bei zwei Scheibenelektroden mit $\varnothing = 20 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$, berechnet nach Gl.9.13. Realer Verlauf im Anfangsbereich zwischen beiden Kurven, später übergehend in die Kurve mit $b = 4/\sqrt{\pi}$. Zum Vergleich: Diffusionsgrenzstromdichte einer Makroelektrode (Diffusionsschichtdicke $250 \mu\text{m}$) und die drei jeweiligen Diffusionsgrenzstromdichten.
 b) Dauer bis zum Erreichen stationärer Diffusion bei Mikroelektroden mit verschiedenem Durchmesser, berechnet nach Gl.9.14.

Der zeitliche Verlauf der Diffusionsstromdichte bei planarer Diffusion an einer Makroelektrode wird von der Cottrell-Gleichung beschrieben (nach [164, 165]):

$$J = n F D c^0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} . \quad (9.12)$$

Bei einer Ultramikroelektrode (UME) muß eine modifizierte Cottrell-Gleichung verwendet werden, die den Übergang von planarer zu im Verlauf dominierender hemisphärischer Diffusion berücksichtigt. Für eine kreisscheibenförmige UME lautet die entsprechende Gleichung (nach [164, 165]):

$$J = n F D c^0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \cdot \left(1 + b \sqrt{\frac{4 D t}{d^2}} \right) \quad \text{mit} \quad \sqrt{\pi} \leq b \leq \frac{4}{\sqrt{\pi}} . \quad (9.13)$$

Der Faktor b beschreibt den Übergangsbereich von planarer zu hemisphärischer Diffusion. Mit zunehmend hemisphärischer Diffusion nähert er sich $4/\sqrt{\pi}$.

Der zeitliche Verlauf der Diffusionsgrenzstromdichten bei kathodischer Triiodidreduktion unter den Versuchsbedingungen ($n = 2$; $D = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; $c^0 = 0,05 \text{ M I}_3^-$) wurde nach Gl.9.13 für Scheibenelektroden mit Durchmessern von $20 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$

berechnet und in Abb.9.15 a über der Zeit nach Beginn der Diffusion (Potentialsprung oder Einschalten der Belichtung) aufgetragen. Zum Vergleich ist der Verlauf der Diffusionsgrenzstromdichte bei planarer Diffusion an einer Makroelektrode eingezeichnet.

Für beide Mikroelektroden wurden jeweils zwei Kurven mit unterschiedlichem b-Faktor berechnet. Dieser zeitabhängige Faktor gibt das Verhalten zu Beginn der Diffusion im Übergangsbereich von planarer zu hemisphärischer Diffusion an. Oberhalb der jeweiligen stationären Grenzstromdichte liegt der tatsächliche Verlauf der Grenzstromdichte zwischen beiden Kurven, wird im Verlauf aber mehr durch die Kurve mit $b = 4/\sqrt{\pi}$ bestimmt. Generell ist die Grenzstromdichte zu Beginn des Experiments bedeutend größer als die schließlich erreichte stationäre Grenzstromdichte. Bei größeren Elektroden ist der Unterschied bei gleicher Zeitskala stärker ausgeprägt.

Die Cottrellgleichung für Ultramikroelektroden (Kreisscheiben) wird kurz nach dem Potentialsprung noch durch die normale Cottrell-Gleichung beschrieben, der zweite Term in der Klammer kann dann vernachlässigt werden. Nach einiger Zeit dominiert aber dieser zweite Term, der den hemisphärischen Anteil an der Diffusion beschreibt. Wenn der Diffusionsgrenzstrom im zeitlichen Verlauf nur noch 5 % über dem Grenzfall des stationären Diffusionsgrenzstroms liegt, ist der stationäre Fall vereinbarungsgemäß erreicht. Für diesen Fall gilt der folgende, aus dem zweiten Term abgeleitete Zusammenhang [164, 165]:

$$t \geq \frac{9 d^2}{D} \quad . \quad (9.14)$$

Die aus Gl.9.14 für die Triiodidreduktion unter den Versuchsbedingungen errechnete Zeit, nach der definitionsgemäß die stationäre Diffusionsgrenzstromdichte bei Ultramikroelektroden erreicht ist, wurde in Abb.9.15 b über dem Elektrodendurchmesser aufgetragen.

Je kleiner der Elektrodendurchmesser ist, desto schneller wird die stationäre Grenzstromdichte erreicht. Bei einem Durchmesser von $2 \mu\text{m}$ werden dazu nur 30 ms benötigt, bei $5 \mu\text{m}$ schon 200 ms, bei $10 \mu\text{m}$ 0,83 s, bei $20 \mu\text{m}$ 3,3 und bei $50 \mu\text{m}$ 21 s.

Für die Messungen an Schichtgitterhalbleiterkristallen unter Laserspotbelichtung mit Spotdurchmessern unter $100 \mu\text{m}$ bedeutet dies, daß sich im Bereich der Ladungsträgergenerierung eine hemisphärische Diffusion von Triiodid zur Elektrodenoberfläche ausbildet, die die hohen gemessenen Stromdichten in allen Fällen zulassen kann. Das gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß sich eine ungestörte, der Ultramikroelektrode entsprechende Diffusion einstellen kann, was bei hohen, nicht vernachlässigbaren Dunkelströmen in Sperrichtung wahrscheinlich nicht der Fall ist.

Bei nicht mehr vernachlässigbaren kathodischen Dunkelströmen (Sperrströmen), die mit kathodischen Photoströmen um die gleichen Triiodidionen konkurrieren, überlagert eine planare Diffusion zur ganzen Elektrodenoberfläche die hemisphärische zum kleinen belichteten Bereich. Dies führt schon allein durch die veränderten Konzentrationsprofile in Nähe des belichteten Bereichs, verbunden mit einer Herabsetzung der zur hemisphärischen Diffusion zur Verfügung stehenden Ionenkonzentration (kleineres effektives c^0), zu einer schwer abschätzbaren Verminderung der Diffusionsgrenzströme.

Ergebnis

Es wurden Simulationen unter den in dieser Arbeit üblichen Bedingungen der kathodischen Photoreduktion von Triiodid mit Gleichungen durchgeführt, die das Diffusionsverhalten von Ultramikroelektroden beschreiben. Es wurde davon ausgegangen, daß die belichtete Fläche der Halbleiterelektrode mit den nur dort generierten Photoelektronen als Analogon der Ultramikroelektrode aufgefaßt werden kann, wenn die kathodischen Dunkelströme in Sperrichtung als vernachlässigbar angesehen werden können.

Die Simulationen zeigen, daß die z.T hohen, in dieser Arbeit beobachteten Photostromdichten deutlich unterhalb der theoretisch möglichen stationären Diffusionsgrenzstromdichten bleiben.

Bei Elektroden- bzw. Laserspotdurchmessern, die kleiner als $10\ \mu\text{m}$ sind, stellt sich die stationäre Diffusion in weniger als 1 s ein. Im Bereich von $10\ \mu\text{m}$ bis $300\ \mu\text{m}$ wären sogar in orts aufgelösten Messungen mit dem SMSC noch höhere Stromdichten möglich, da sich innerhalb des Zeitraums einer Einzelmessung (ca. 0,5 s) an einer Position der Halbleiteroberfläche die stationäre Diffusion noch nicht ausbildet.