

Abb. 9.20: Kennlinien einer für 36 h ganzflächig mit 0,5 M EDTA behandelten p-WSe₂-Kristallprobe:

- a) Photostromkennlinie mit Anstieg der kathodischen Photostromdichte im Sättigungsbereich. Als Ursache sind wegen Punktbeleuchtung lokale Photoaktivitätsunterschiede nicht auszuschließen. ($I_{\text{Licht}} 102 \text{ mW/cm}^2$, $\lambda 632,8 \text{ nm}$, $\varnothing_{\text{spot}} 96 \mu\text{m}$)
- b) Dunkelstromkennlinie mit deutlichem Rückgang des kathodischen Dunkelstroms. (Probe ab025; p-WSe₂ (abm005); A 5,6 mm²; 0,05 M I₂ / 1 M I⁻; Pt-Kontakt.)

Effekt auch von lokalen Photoaktivitätsunterschieden der Probe herrühren. Vor der EDTA-Behandlung und der Zerstörung der Probe aufgenommene Photostromaufnahmen zeigen auch eine anisotrope Verteilung der Photoaktivität bei dieser Probe.

Aussagekräftiger sind dagegen die Dunkelstrommessungen in Abb.9.20 b, in denen ein Rückgang des gemessenen kathodischen Dunkelstroms um ca. 23% nach der EDTA-Behandlung festzustellen ist.

9.11 Bildgebende Messungen mit μm -Auflösung an Kristallstufen einer p-WSe₂-Probe vor und nach EDTA-Behandlung

Aufgrund in der Literatur beschriebener Messungen [11, 93, 94, 139] konnte davon ausgegangen werden, daß Kristallstufen als Rekombinationszentren wirken. Sie sollten sich daher in orts aufgelösten Messungen mit dem SMSC als Bereiche geringerer Photostromdichte abbilden lassen.

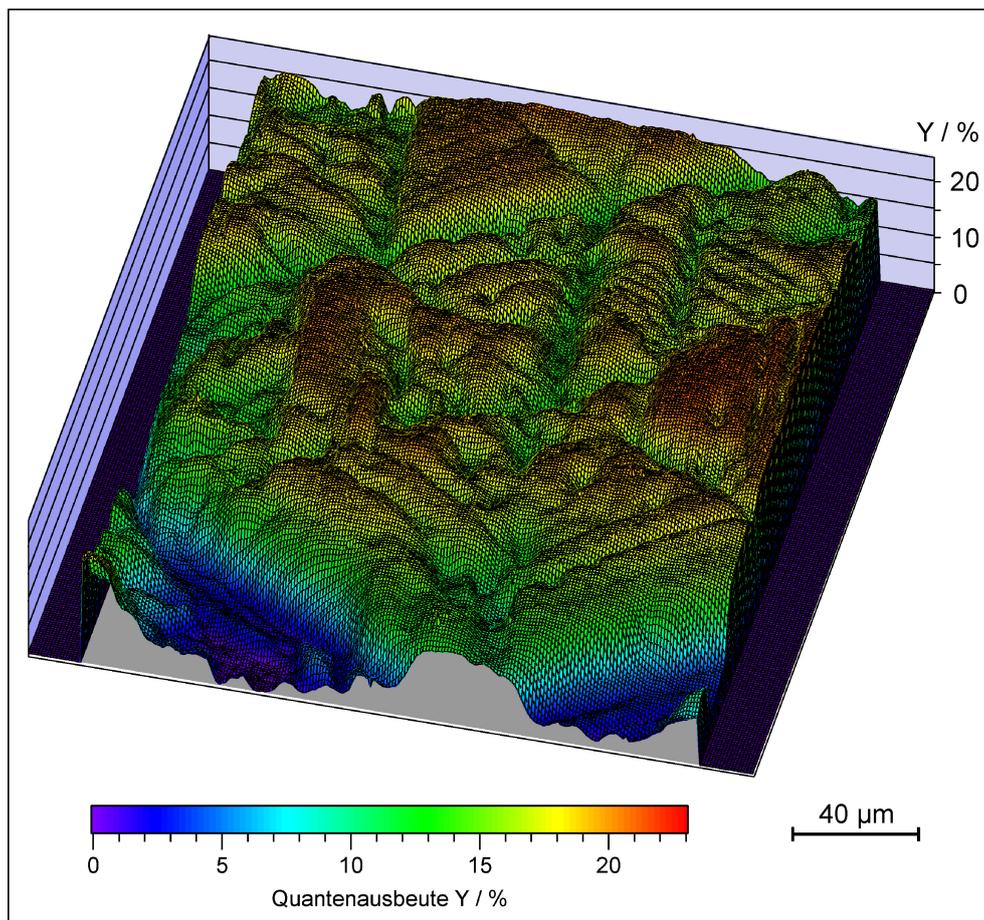


Abb. 9.21: Hochauflösende Photostromaufnahme eines p-WSe_2 -Kristallites mit Kristallstufen und erkennbarer hexagonaler Symmetrie auf ungespaltener, gewachsener Kristalloberfläche. Am Meßpotential von 250 mV vs. SCE ist der Kontrast der Photostromsignale maximal. Darstellung in Einheiten der Quantenausbeute. (Probe ab001; p-WSe_2 (abm001); I_{Licht} 2,1 W/cm²; λ 632,8 nm; $\varnothing_{\text{spot}}$ 2 μm ; l_{step} 1 μm ; 0,05 M I₂ / 1 M I⁻; Pt-Kontakt.)

9.11.1 Messungen vor der EDTA-Behandlung

Das Resultat der kontrastreichsten hochaufgelösten Messung mit einer Auflösung von $1\ \mu\text{m}$ aus einer Serie von Messungen bei verschiedenen Potentialen ist in Abb.9.21 gezeigt. Die hexagonale Symmetrie des Kristallites und die verminderte Quantenausbeute im Bereich der Kristallstufen sind in der Photostrommessung deutlich zu erkennen.

Vor der Durchführung der ersten Messungen an der ungespaltenen, gewachsenen p- WSe_2 -Kristallschicht wurden unter dem Mikroskop kleine hexagonale Kristallite mit Durchmessern von ca. $200\ \mu\text{m}$ aufgefunden. Wie mit differentiellm Interferenzkontrast beobachtet werden konnte, wuchsen die Kristallite aus einem mehr oder weniger ebenen Bereich der Probe wie kleine Stufenpyramiden heraus. Dabei bildeten die von oben zu erkennenden Flächen die van der Waals Ebenen und die Kanten der Sechsecke die Kristallstufen. Ohne Interferenzkontrast waren die Stufen kaum zu erkennen.

In der Literatur werden gerade bei Schichtgitterhalbleitern auch schraubenartige Anordnungen der Flächen, sogenannte Wachstumsspiralen beschrieben. Bei der untersuchten Probe konnte dies wegen der begrenzten Auflösung des Mikroskops nicht sicher festgestellt werden. Auch nach Ätzung wurden in der Literatur besonders bei n-leitenden Kristallen ähnliche Strukturen, sogenannte „etch-pits“, beschrieben, die aber stufenpyramidenförmige Löcher in der Kristallschicht bilden.

Für hochauflösende Messungen wird eine besonders reine Kristalloberfläche benötigt. Da dies bei der gewachsenen Oberfläche nicht durch Spalten des Kristalls zu erreichen war, wurde die Probe für zwei Stunden ohne Belichtung im Elektrolytgefäß in verdünntes Königswasser ($0,1\ \text{M HCl} / 0,3\ \text{M HNO}_3$) eingehängt, wonach zuvor noch mikroskopisch beobachtbare Staubteilchen verschwunden waren. Weitere Änderungen in der Beschaffenheit der Oberfläche wurden nicht beobachtet.

Nach mehrmaligem Spülen mit destilliertem Wasser wurde die Iod/Iodid-Elektrolytlösung ($0,05\ \text{M I}_2 / 1\ \text{M I}^-$) eingefüllt.

Schon in den ersten Voruntersuchungen unter punktförmiger Laserbelichtung mit einem Durchmesser von nur $2\ \mu\text{m}$ und einer Lichtintensität von $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ zeigte sich, daß die gemessenen Photoströme erwartungsgemäß sehr klein und stark von Rauschen überlagert waren.

Verwertbare Meßsignale mit einem deutlich höheren Signal-Rauschabstand wurden erst bei einer höheren Lichtintensität von $2,1\ \text{W}/\text{cm}^2$ erhalten.

Die ersten orts aufgelösten Photostromaufnahmen (siehe Abb.9.22) wurden in einer Serie bei Potentialen von $-200\ \text{mV}$ bis $300\ \text{mV}$ vs. SCE durchgeführt. Dieses Potentialintervall entspricht etwa dem Bereich vom Einsetzen eines meßbaren kathodischen Photostroms bis zum Erreichen des Sättigungsstroms, was durch vorherige Messung einer Photostromkennlinie ermittelt wurde (siehe Abb.9.25 a auf S.139)

In der Meßreihe ist bei dem Startpotential von $-200\ \text{mV}$ vs. SCE nur die untere Ecke des hexagonalen Kristallites zu erkennen, wo er an eine Zone deutlich verminderter Photoaktivität grenzt. Details im Bereich des Kristallites, etwa die Stufen, können nicht aufgelöst werden.

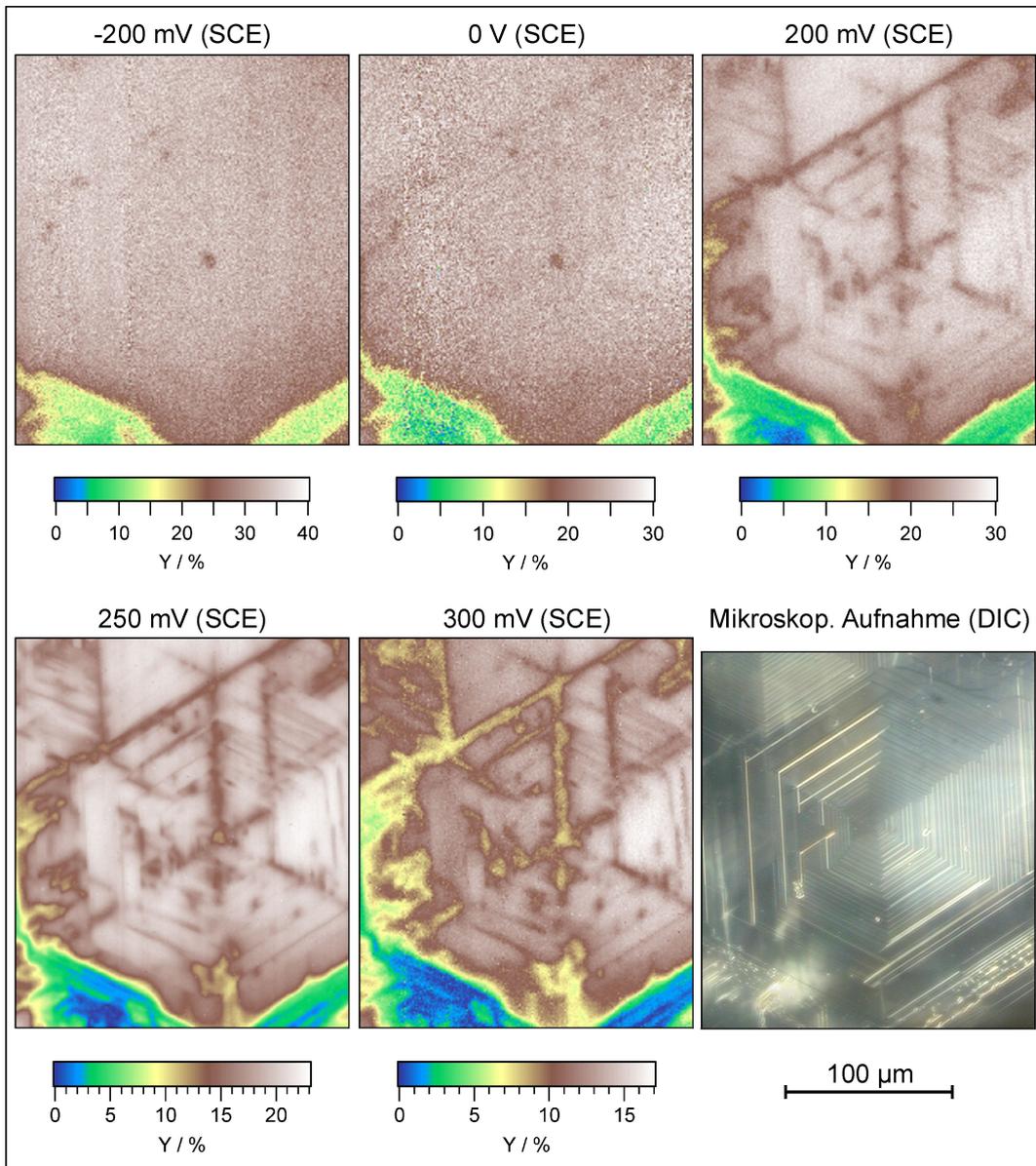


Abb. 9.22: Erhöhung des Kontrastes hochauflösender Photostromaufnahmen eines $p\text{-WSe}_2$ -Kristallites mit zunehmend positivem Meßpotential. Kristallstufen und die hexagonale Symmetrie der ungespaltenen, gewachsenen Kristalloberfläche sind in den Photostromaufnahmen und der mikroskopische Vergleichsaufnahme mit differentiell Interferenzkontrast (DIC) zu erkennen. Die Photoströme wurden in Quantausbeuten Y umgerechnet. (Probe ab001; $p\text{-WSe}_2$ (abm001); $I_{\text{Licht}} 2,1 \text{ W/cm}^2$; $\lambda 632,8 \text{ nm}$; $\varnothing_{\text{spot}} 2 \mu\text{m}$; $l_{\text{step}} 1 \mu\text{m}$; $0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$; Pt-Kontakt.)

Erst mit zunehmend positivem Potential steigt der Kontrast in den Meßaufnahmen soweit an, daß die Stufen und Kristallitgrenzen klar erkannt werden können, wie der Vergleich mit der mikroskopischen Videoaufnahme unter Verwendung des differentiellen Interferenzkontrastes in Abb.9.22 zeigt.

Der optimale Kontrast liegt im Bereich zwischen 250 mV und 300 mV vs. SCE, darüber steigt der Rauschanteil des Meßsignals durch die abnehmende Photoaktivität.

Bei den Messungen unter Belichtung durch einen kleinen Laserspot mit einem Durchmesser von nur $2\ \mu\text{m}$ wurden hohe Photostromdichten erhalten, die im Prinzip mit hemisphärischer Diffusion der Triiodidionen zum Reaktionsbereich am Laserspot erklärt werden könnten. Die über den Bereich des Kristallites (siehe Abb.9.22) gemittelten mittleren Photoströme, auf die Laserspotfläche bezogenen mittleren Stromdichten und die Quantenausbeuten Y der in Abb.9.22 gezeigten Messungen sind in Tab.9.5 zusammengefaßt.

E vs. SCE	$-\bar{I}_{ph}$	A_{spot}	$-\bar{J}_{ph}$	Y
-200 mV	11,0 nA	$3,14\ \mu\text{m}^2$	$350\ \text{mA}/\text{cm}^2$	32,7 %
0 mV	8,17 nA	$3,14\ \mu\text{m}^2$	$260\ \text{mA}/\text{cm}^2$	24,3 %
200 mV	8,17 nA	$3,14\ \mu\text{m}^2$	$260\ \text{mA}/\text{cm}^2$	24,3 %
250 mV	6,28 nA	$3,14\ \mu\text{m}^2$	$200\ \text{mA}/\text{cm}^2$	18,7 %
300 mV	4,08 nA	$3,14\ \mu\text{m}^2$	$130\ \text{mA}/\text{cm}^2$	12,1 %

Tab. 9.5: Ergebnisse der hochaufgelösten Messungen aus Abb.9.22: Meßpotential E , über den Bereich des Kristallites gemittelter Photostrom \bar{I}_{ph} , auf die Laserspotfläche A_{spot} bezogene mittlere Stromdichte \bar{J}_{ph} und Quantenausbeute Y .

Da in Analogie zu Ultramikroelektroden die Diffusionsgrenzströme bei derart kleinen Reaktionsflächen sehr groß sein können (bei $\varnothing = 2\ \mu\text{m}$ bis zu $1,33\ \text{A}/\text{cm}^2$, bei $\varnothing = 10\ \mu\text{m}$ bis zu $265\ \text{mA}/\text{cm}^2$), könnte bei weit überwiegender hemisphärischer Diffusion trotz der hohen gemessenen Photostromdichten keine Begrenzung des Stofftransportes durch Triiodiddiffusion vorgelegen haben (siehe Abschnitt 9.9, S.118).

Sicher ist bei einem Laserspotdurchmesser von $2\ \mu\text{m}$ auch die Diffusion der lichtinduziert gebildeten Elektronen nicht mehr vernachlässigbar. Ihre Diffusionslängen sollten nach Literaturangaben im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $5\ \mu\text{m}$ liegen [11, 141]. Da die Ladungsträgerlebensdauer τ gerade in Oberflächennähe stark von der Dichte der Rekombinationszentren abhängt, kann für die nach $L = \sqrt{D\tau}$ von Lebensdauer τ und Diffusionskonstante D der Ladungsträger abhängende Diffusionslänge L ohne entsprechende Messung keine gesicherte Aussage gemacht werden.

Aber selbst wenn bei einer mittleren Diffusionslänge von $5\ \mu\text{m}$ ein effektiver Durchmesser des Reaktionsbereichs von $10\ \mu\text{m}$ vorliegen würde, würde die dann vorliegende Stromdichte (z.B. $140\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bei $11\ \text{nA}$) wieder unter der Diffusionsgrenzstromdichte ($265\ \text{mA}/\text{cm}^2$ bei $\varnothing = 10\ \mu\text{m}$) liegen.

Aufgrund dieser durch die Ladungsträgerdiffusion bedingten Unsicherheiten der Photostromdichte wurden die Meßergebnisse der hochaufgelösten Messungen in Einheiten der Quantenausbeute dargestellt.

Bei negativen Potentialen unterhalb 0 V wurde eine starke Verminderung des Kontrastes in den Photostromaufnahmen beobachtet (siehe dazu Abschnitt 9.11.3 auf S.141). Sie kann mit einer verstärkten Ladungsträgerdiffusion an der Oberfläche erklärt werden, deren Ursache ein Überschreiten der Kapazität der Rekombination an den jeweils benachbarten Rekombinationszentren oder eine Begrenzung des Ladungstransfers zum Redoxelektrolyten durch die Diffusion des Triiodids sein kann. Gegen die letzte Möglichkeit sprechen die in Analogie zu Ultramikroelektroden noch höheren Diffusionsgrenzstromdichten.

Wegen der in den Messungen beobachteten nicht zu vernachlässigenden kathodischen Dunkelströme von bis zu 1,6 mA/cm² (siehe Abb.9.25 b auf S.139), die mit dem Photostrom um Triiodid konkurrieren und das Diffusionsverhalten vom hemisphärischen der Ultramikroelektrode abweichen lassen können, wird die Begrenzung durch die Triiodiddiffusion aber doch als die wahrscheinlichere Ursache für den Kontrastverlust angesehen.

Ergebnis

An einer p-WSe₂-Kristallprobe mit einzelnen gewachsenen, stufenpyramidenförmigen Kristalliten konnten die einzelnen Kristallstufen in einer Photostromabbildung der Kristallitfläche mit einer Auflösung von 1 μm abgebildet werden.

Die dabei gemessenen hohen Photostromdichten lagen weit jenseits der theoretischen Diffusionsgrenzstromdichte für Triiodid im verwendeten Elektrolyten. Sie konnten mit der Annahme wenigstens zum Teil hemisphärischer Diffusion analog zu Ultramikroelektroden erklärt werden. Auch die Diffusion der Minoritätsladungsträger (Elektronen) kann dabei einen Einfluß ausüben, aber die hohen Stromdichten nicht allein erklären.

Ein bei Potentialen ab 0 V vs. SCE beobachteter Kontrastverlust in der Photostromabbildung der Probenoberfläche wurde auf die verstärkte Diffusion der Minoritätsladungsträger in Oberflächennähe durch eine Lebensdauererlängerung aufgrund einer Begrenzung des Ladungstransfers zum Redoxelektrolyten zurückgeführt. Diese wird von einer Limitierung der Diffusion des Triiodids zur Elektrode, bzw. einem Erreichen der Diffusionsgrenzstromdichte des Triiodids hervorgerufen.

9.11.2 Messungen nach der EDTA-Behandlung

Nach Abschluß der vorrausgehenden Messungen im Iod/Iodid-Elektrolyten (siehe Abb.9.22, S.133) wurde der gesamte Scantischeinsatz mit der im Elektrolytgefäß festgeklemmten Probe vom Scantisch entnommen. Um den kleinen zuvor vermessenen Probenbereich zur erneuten Messung ortsaufgelöster Photostromaufnahmen wieder auffinden zu können, durfte die Lage der Probe im Gefäß nicht verändert werden.

Nach dem Ausgießen der Elektrolytlösung wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und eine 0,1 M EDTA-Lösung²⁴ eingefüllt. Die Probe wurde in dieser Lösung für die nächsten drei Tage (75 h) abgedunkelt gelagert.

Nach erneutem mehrmaligen Spülen mit destilliertem Wasser wurde der Redoxelektrolyt (0,05 M I_2 / 1 M I^-) eingefüllt und der Scantischeinsatz wieder vorsichtig auf dem Scantisch befestigt. Lage und Orientierung der Probe waren praktisch unverändert, so daß der zu vermessende Bereich leicht nach Eingabe der Koordinaten der vorherigen Messung aufgefunden werden konnte.

Da aufgrund von entsprechenden Literaturangaben [138] mit einer langsamen Desorption adsorbierter EDTA über mehr als 100 h zu rechnen war, und die vorhergehenden Messungen aus Abb.9.22 (S.133) über jeweils 8,5 h gemessen wurden, wurde die Meßreihe nach der EDTA-Behandlung gleich bei einem Meßpotential von 250 mV vs. SCE begonnen, um einen möglichst maximalen Effekt festzustellen. Unterhalb dieses Potentials wäre auch, wie bei den vorhergehenden Messungen, mit einem schlechten Kontrast zu rechnen gewesen.

Zwei dieser Aufnahmen nach der EDTA-Behandlung, bei 250 mV und bei 300 mV vs. SCE, sind zusammen mit einer mikroskopischen Vergleichsaufnahme mit differentiellem Interferenzkontrast (DIC) in Abb.9.23 gezeigt.

Auf den ersten Blick gleichen die Photostromabbildungen den bei gleichen Potentialen vor der EDTA-Behandlung gemessenen. Bei genauerer Betrachtung fällt aber auf, daß die Unterschiede der Quantenausbeute im Bereich des hexagonalen Kristallites weniger stark ausgeprägt sind als zuvor. Das bedeutet, daß im Verhältnis zur aktiveren Fläche die Stufen jetzt weniger stark als Rekombinationszonen wirken. Allerdings nimmt auch die maximal gemessene Photostromdichte bzw. die Quantenausbeute im Bereich des Kristallites um 17,5 % bei 250 mV vs. SCE bzw. um 29,4 % bei 300 mV vs. SCE ab. Auch wenn über die Quantenausbeuten im Bereich des Kristallites gemittelt wird, ergeben sich mit 15 % und 23 % ähnlich hohe Abnahmen nach der EDTA-Behandlung. In kleineren Bereichen mit deutlich niedrigerer Photoaktivität, etwa links unten am Rand des Kristallites, steigt die Quantenausbeute aber merklich an.

Auch unter der Einwirkung des Iod/Iodid-Elektrolyten über lange Zeiträume (vier Wochen) wurde an einer p- WSe_2 -Probe und bei einem Potential von 100 mV vs. SCE eine mit im Mittel 23 % ähnlich starke Abnahme der Photoaktivität festgestellt (siehe Abb.9.11 auf S.114). Wie hier betraf die Abnahme bevorzugt die zuvor aktiveren Bereiche, was ebenfalls zu einer Nivellierung führte.

Besser lassen sich diese Befunde in Abb.9.24 erkennen, worin jeweils drei Schnitte aus den bei 250 mV vs. SCE gemessenen Photostromaufnahmen vor und nach der EDTA-Behandlung dargestellt sind.

Die Schnitte wurden aus den genannten Photostromaufnahmen jeweils senkrecht zu den Kristallstufen ausgelesen und in Einheiten der Quantenausbeute eingezeichnet. Die Lage dieser Quantenausbeuteprofile relativ zur Kristallitfläche ist aus den jeweils in die Einzelabbildungen eingefügten Photostrombildern zu entnehmen.

²⁴EDTA-Dinatriumsalz, Titriplex III; Merck KGaA, Darmstadt.

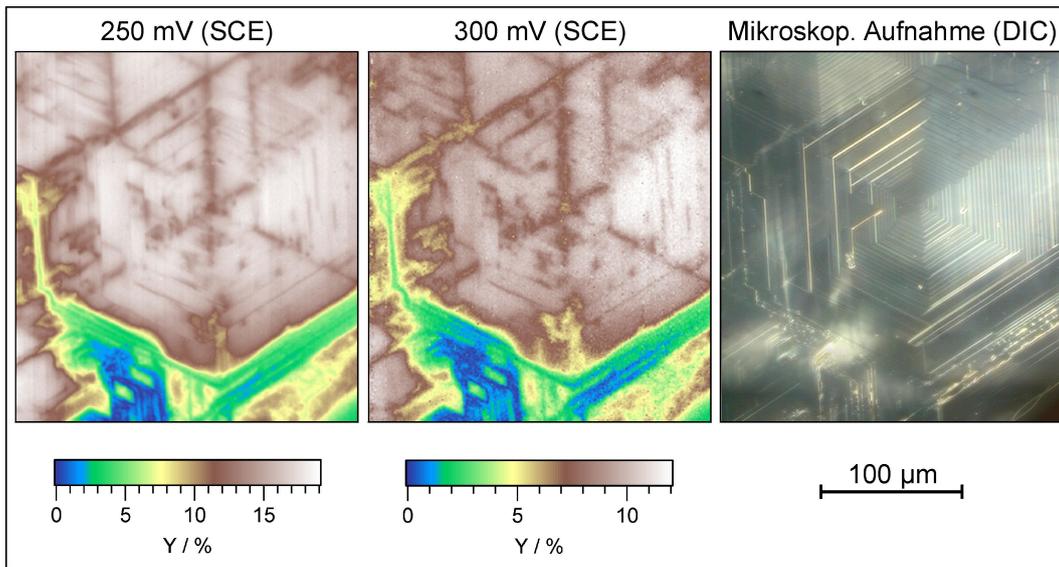


Abb. 9.23: Hochauflösende Photostromaufnahmen des Kristalliten auf gewachsener Oberfläche nach dreitägiger Behandlung (75 h) mit 0,1 M EDTA Lösung zeigen eine Nivellierung der Quantenausbeute Y an Kristallflächen und Stufen. Abnahme der Quantenausbeute an den aktiveren Flächen verbunden mit weniger starker Abnahme an den Stufen. Messungen unter den gleichen Bedingungen der vorherigen Messungen dieses Probenbereichs. Zum Vergleich ist eine mikroskopische Aufnahme mit DIC eingezeichnet. (Probe ab001; $p\text{-WSe}_2$ (abm001); I_{Licht} 2,1 W/cm²; λ 632,8 nm; $\varnothing_{\text{spot}}$ 2 μm ; l_{step} 1 μm ; 0,05 M I₂ / 1 M I⁻; Pt-Kontakt.)

Bei allen Schnittpositionen ist deutlich die Abnahme der Quantenausbeute nach der EDTA-Behandlung zu erkennen. Nur in Abb.9.24 a kann ganz links, bei ca. 15 μm bis 40 μm auf dem Schnittprofil in einem wenig photoaktiven Bereich eine deutliche Zunahme der Quantenausbeute gefunden werden.

Aber neben der generellen Abnahme der Quantenausbeute im Bereich des Kristallites ist auch die weniger starke Abnahme an den Kristallstufen nach der EDTA-Behandlung festzustellen. Deutlicher ist dieser Effekt zu erkennen, nachdem die drei Quantenausbeuteprofile nach der EDTA-Behandlung so skaliert wurden, daß ihr Maximum nun dem der jeweiligen Kurve vor der Oberflächenbehandlung entspricht.

Eine mögliche Erklärung für diese Nivellierung der Quantenausbeute könnte darin bestehen, daß die EDTA-Moleküle, wenn sie an den Stufen adsorbieren, nicht nur die dortige Rekombinationsrate senken, sondern auch den Ladungstransfer von der Elektrode zum Triiodid des Redoxelektrolyten behindern. Außerdem könnte es auch an mikroskopisch nicht auflösbaren Stufen oder Inhomogenitäten adsorbieren, die zwar nur schwach als Rekombinationszentren wirken, aber auch ein Ort des bevorzugten Elektronenübergangs zum Elektrolyten sein könnten, der durch die EDTA-Adsorption behindert wäre.

In schwach photoaktiven Bereichen, in denen die Ladungsträgerrekombination

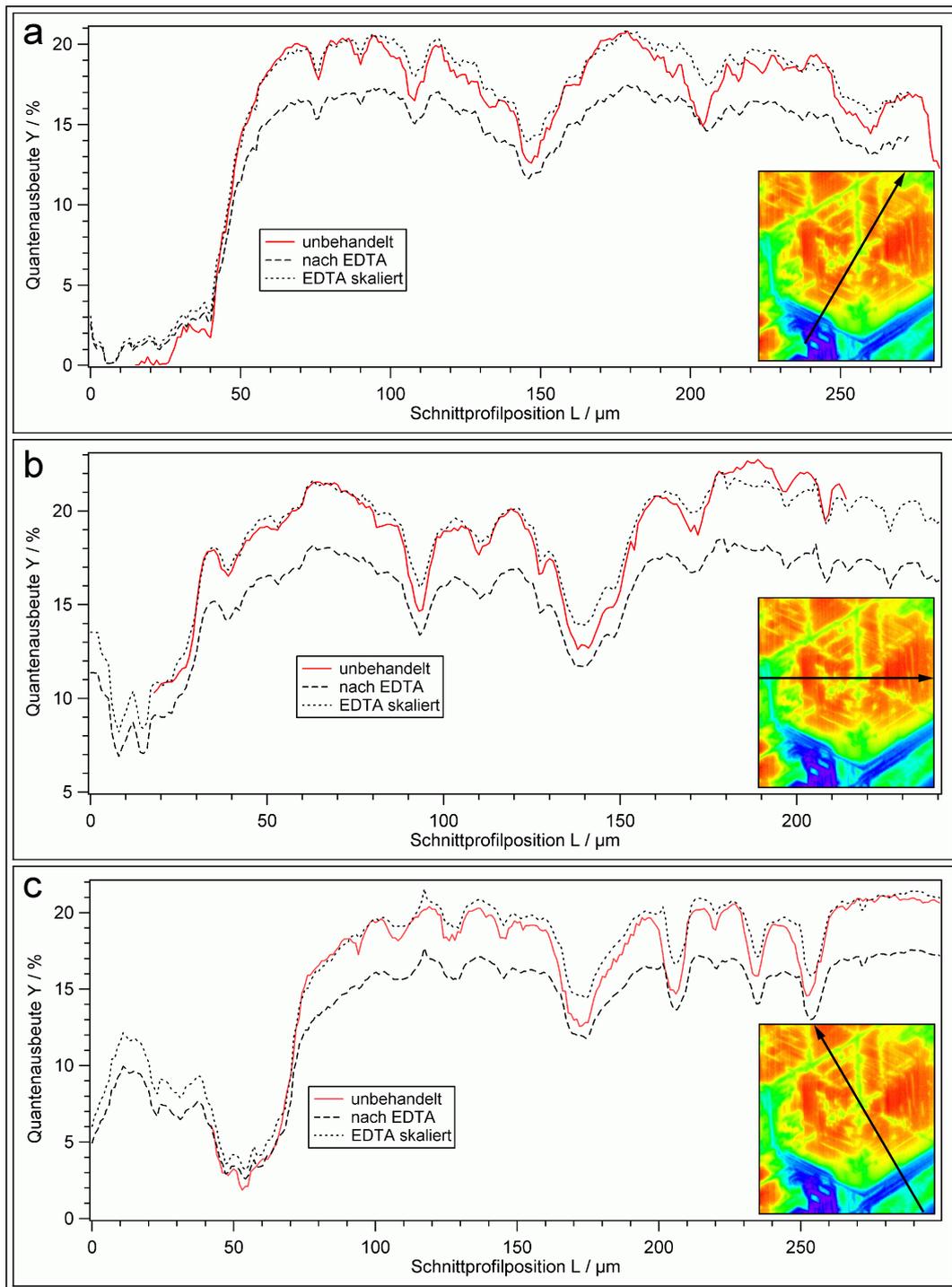


Abb. 9.24: p - WSe_2 vor und nach EDTA-Behandlung: Quantenausbeuteprofile, ausgelesen aus Abb.9.22 und Abb.9.23 bei 250 mV vs. SCE, zeigen deutlich die Nivellierung der Quantenausbeuteunterschiede zwischen aktiveren Kristallflächen und Stufen nach EDTA-Behandlung (72 h). Profilpositionen entlang der Pfeile in den Aufnahmen bei 250 mV vs. SCE nach EDTA-Behandlung. Außerdem deutliche Erhöhung der Quantenausbeute in inaktivsten (a) und Abnahme um ca. 20 % in den aktivsten Bereichen. Die skalierte Kurve wurde an die maximalen Quantenausbeuten vor der Behandlung angepaßt.

gegenüber der Reaktion mit dem Redoxelektrolyten weit überwiegen würde, könnte dagegen die Adsorption von EDTA die Quantenausbeute durch eine Hemmung der Rekombination steigern, ohne den Ladungstransfer zum Elektrolyten merklich zu behindern.

Abschließend wurden Photostrom- und Dunkelstromkennlinien der mit EDTA behandelten Probe gemessen und zum Vergleich mit den entsprechenden Kennlinien vor der Behandlung in Abb.9.25 eingezeichnet.

Bei den Photostromkennlinienmessungen (Abb.9.25 a) wurde die gesamte Probe belichtet, nicht nur der bisher in den Photostromaufnahmen gezeigte kleine Ausschnitt.

Im Vergleich der beiden Photokennlinien vor und nach der EDTA-Behandlung fällt der steilere Verlauf bei der behandelten Probe auf. Damit ist einerseits ein späteres Einsetzen des Photostroms erst bei einem ca. 100 mV negativeren Potential, aber auch ab -50 mV vs. SCE zunehmend höherer Photostrom (24 % bei -0,5 V vs. SCE) verbunden.

Die Abnahme des gemessenen Photostroms bei Potentialen oberhalb 0 V vs.SCE nach der Behandlung deckt sich mit den Ergebnissen der ortsaufgelösten Messungen bei 250 mV und 300 mV, die ebenfalls nicht unerhebliche Abnahmen gerade in den photoaktivsten Bereichen aufwiesen.

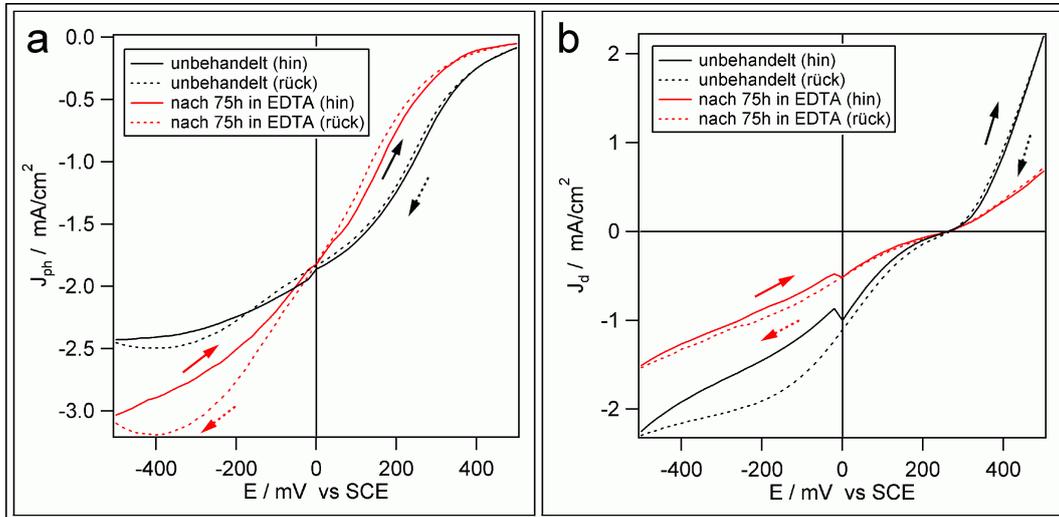


Abb. 9.25: Kennlinien der $p\text{-WSe}_2$ -Kristallprobe, die für hochauflösende Messungen verwendet wurde (siehe Abb.9.21, Abb.9.22 und Abb.9.23):

a) Photostromkennlinien vor und nach EDTA-Behandlung: Abnahme der Photostromdichte oberhalb und Zunahme unterhalb 0 V vs. SCE (ganzflächige Beleuchtung I_{Licht} 51 mW/cm², Elektrolytaborption unberücksichtigt).

b) Dunkelstromkennlinie: generelle Abnahme des Dunkelstroms nach Behandlung. (Probe ab001; $p\text{-WSe}_2$ (abm001); 0,05 M I₂ / 1 M I⁻; A 2,5 mm²; Pt-Kontakt.)

Wegen der geringen Signalstärke und des fehlenden Kontrastes bei Potentialen unterhalb 200 mV vs. SCE konnte der Potentialbereich in dem ein photostromverstärkender Effekt der EDTA-Behandlung möglicherweise auch lokal, etwa an den Kristallstufen zu beobachten sein könnte, mit dem SMSC nicht vermessen werden.

Die oben angestellten Überlegungen zur Entwicklung des Bildkontrastes bei hochauflösenden bildgebenden Photostrommessungen (Abschnitt 9.11.3, S.141) würden eine Steigerung des Kontrastes auch durch Senkung der Laserlichtintensität erwarten lassen, wodurch u.U. auch bei deutlich negativerem Potential mit dem SMSC gemessen werden könnte. Wegen der geringen Signalstärke und dem hohen Rauschanteil müßten dabei allerdings größere Zeitkonstanten des lock-in-Verstärkers und damit noch längere Meßzeiten in Kauf genommen werden.

Auch bei der Dunkelstromkennlinie (Abb.9.25 b) zeigt sich ein deutlicher Einfluß der EDTA-Behandlung, die zu einer starken Abnahme (ca. 30 %) der Photostromdichte sowohl bei kathodischem, als auch bei anodischem Dunkelstrom führt. Dabei bleiben die Dunkelströmdichten auch nach der Behandlung im kathodischen Bereich, in dem bei einem p-Halbleiter im Idealfall kein Stromfluß zu beobachten sein sollte, noch immer verhältnismäßig hoch und liegen im mA/cm^2 -Bereich.

Die Abnahme des Dunkelstroms nach der Behandlung könnte auch den gerade im kathodischen Bereich höheren Photostrom mit verursachen, da die mit der lock-in-Technik gemessenen lichtinduziert generierten Elektronen weniger mit anderen Elektronen konkurrieren müßten.

Ergebnis

In Photostrommessungen mit Mikrometerauflösung wurde die Photoaktivität der Kristallstufen eines p- WSe_2 -Kristallites nach einer Behandlung für 72 h mit 0,1 M EDTA-Lösung abgebildet. An den als Rekombinationszonen wirkenden Stufen stieg die Photoaktivität in der kontrastreichsten Messung bei 250 mV vs. SCE um bis zu 15 % relativ zur Umgebung der Stufen. Damit ist eine Nivellierung der Photoaktivitätsunterschiede an der Kristallitoberfläche zwischen glatten van der Waalschen Flächen und den Kristallstufen nach der EDTA-Behandlung verbunden, die mit einer Adsorption an die Stufen erklärt werden könnte.

Dabei sinkt aber die Photoaktivität an der gesamten Oberfläche des Kristallites mit bis zu 26 % sogar stärker als sie im Stufenbereich steigt. Im Bereich des Kristallites bewirkt EDTA damit keine wirkliche Verbesserung der Photoaktivität.

Ein ähnlicher Effekt wurde zuvor auch bei einer anderen Probe allein durch die vierwöchige Einwirkung der Iod/Iodid-Elektrolytlösung aufgefunden.

Nur in einem sehr wenig photoaktiven Randbereich führt die EDTA-Behandlung zu einer mehrfachen Steigerung der gemessenen Quantenausbeute. Der kathodische Dunkelstrom (Sperrstrom) nimmt nach der EDTA-Einwirkung um etwa 30 % ab.

9.11.3 Der Kontrast hochauflösender Photostromabbildungen

Erst bei zunehmend positivem Potential etwa ab +200 mV vs. SCE konnten in den hochauflösten Photostromaufnahmen eines p-WSe₂-Kristallites in Abb.9.22 Details im Bereich des Kristalliten aufgelöst werden.

Dieses Phänomen der potentialabhängigen Kontrastentwicklung wurde nur bei Messungen mit besonders kleinem Laserspot ($\varnothing = 2 \mu\text{m}$) und hoher Lichtintensität beobachtet. Bei Messungen mit größeren Laserspots, etwa $\varnothing = 20 \mu\text{m}$ in den Aufnahmen von Abb.9.9 auf S.111, war der Kontrast über den gesamten Potentialbereich weitgehend unverändert. Auch bei negativeren Potentialen als bei den gezeigten hochauflösenden Messungen wurden hier die Bereiche verstärkter Rekombination gut aufgelöst.

Eine mögliche Erklärung für den Kontrastverlust ist die Diffusion der unter Belichtung generierten Minoritätsladungsträger parallel zur Oberfläche in der Halbleiterschicht.

Bei weiträumiger Ausbreitung über den unmittelbaren Bereich der Belichtung hinaus würden die generierten Ladungsträger auch in entfernteren Bereichen mit dem Elektrolyten umgesetzt werden oder an Rekombinationszentren wieder rekombinieren. Die gemessene Photostromdichte würde nicht mehr nur von der belichteten Fläche, sondern von einer weit größeren, von der mittleren Diffusionslänge der Ladungsträger abhängenden Fläche bestimmt werden. Bei einer ähnlichen Verteilung photoaktiver Bereiche und Rekombinationszonen über die Elektrodenfläche würde sich bei genügend großer Ladungsträgerdiffusionslänge ein konstanter Mittelwert ergeben, wie es in Abb.9.22 auf S.133 bei -200 mV vs. SCE beobachtet wurde.

Da die mittlere Diffusionslänge L der Ladungsträger nach $L = \sqrt{D \tau}$ mit der Diffusionskonstanten D und der Ladungsträgerlebensdauer τ zusammenhängt, ist für die Ausbreitung der Ladungsträger parallel zur Oberfläche und damit für den Kontrast ihre Lebensdauer entscheidend.

Die Ladungsträgerlebensdauer wird von einer Vielzahl verschiedener, miteinander konkurrierender Prozesse bestimmt: der Zahl der unter Lichteinstrahlung gebildeten Elektron-Loch-Paare, der Rekombination unmittelbar nach ihrem Entstehen durch schlechte Ladungsträgertrennung, der Reaktion mit dem Redoxelektrolyten, der Rekombination an einem Oberflächenrekombinationszentrum oder nach einem anderen, hier weniger wichtigen Rekombinationsmechanismen (siehe Abschnitt 1.3, S.11).

Je höher die eingestrahelte Lichtintensität ist, je stärker die Trennung der Elektron-Loch-Paare und je kleiner die Reaktionsrate mit dem Redoxelektrolyten oder die Rekombinationsrate an Oberflächenzentren oder nach einem anderen Mechanismus sind, desto größer ist die Lebensdauer der Ladungsträger und damit auch ihre Diffusionslänge.

Die Trennung der Elektron-Loch-Paare wird hier, bei einem p-Leiter, ausgehend vom Flachbandpotential mit zunehmend negativem Potential verbessert, was auf der verstärkten Bandverbiegung nach unten beruht. Dadurch bewegen sich die Elektro-

nen im Leitungsband im Bereich der sich ausbildenden Raumladungszone in Richtung der Elektrodenoberfläche am Elektrolyten, wogegen die Löcher in Richtung des Halbleiterinneren wandern. Wie auch beobachtet wurde, sinkt der Kontrast im Photostrombild bei der p-leitenden Probe mit zunehmend negativem Potential.

Auch eine Limitierung durch den Stofftransport zur Elektrode, d.h. eine gemessene Photostromdichte nahe der Diffusionsgrenzstromdichte, könnte die Minoritätsladungsträgerlebensdauer deutlich erhöhen.

Wegen der räumlich eng begrenzten Ladungsträgergenerierung im Laserspotbereich kann aber von einem hohen möglichen Stofftransport durch hemisphärische Diffusion wie bei Ultramikroelektroden ausgegangen werden, wenn die planare Diffusion durch einen Dunkelstromfluß in Sperrrichtung vernachlässigt werden kann.

In diesem Fall kann eine Konkurrenz zwischen im Bereich der Belichtung liegenden und weiter entfernten Rekombinationszentren angenommen werden. Solange die Zahl der im Laserspotbereich generierten Minoritätsladungsträger nicht die Kapazität der nahen Rekombinationszentren ausschöpft, können diese mit gutem Kontrast und hoher Auflösung als Bereiche niedriger Photostromdichte abgebildet werden. Wird dagegen diese Rekombinationskapazität überschritten, steigt zwar einerseits der gemessene Photostrom durch die vermehrte Reaktion der Ladungsträger mit dem Elektrolyten. Aber gerade bei hohen Photostromdichten wird sich der Anteil der zu entfernteren Rekombinationszentren diffundierenden Ladungsträgern gegenüber den mit dem Redoxelektrolyten umgesetzten erhöhen.

Dies würde den Kontrast herabsetzen, auch ohne daß die Photostromdichte die Grenzstromdichte erreichen müßte. Sollte allerdings die Diffusionsgrenzstromdichte erreicht werden, dann sollte der Kontrastvermindernde Effekt besonders stark ausgeprägt sein.

Diese Beobachtungen lassen es möglich erscheinen, über die Veränderung des Bildkontrastes eine grobe Abschätzung der Ladungsträgerdiffusionslänge unter den jeweiligen experimentellen Bedingungen durchführen zu können. Bei der hier beschriebenen hochaufgelösten Messung sollte sie bei 300 mV vs. SCE im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ liegen und bei -200 mV wahrscheinlich über $5\ \mu\text{m}$.

Um zu genaueren Ergebnissen zu kommen, könnte etwa eine Probenhälfte mit einer optisch transparenten, aber gegenüber dem Elektrolyten isolierenden Beschichtung abgedeckt werden. Um Fehler durch Lichtbrechung zu vermeiden, wäre eine steile Kante im Grenzbereich wünschenswert. Eine Abdeckung mit Epoxidkleber wäre daher eher ungeeignet. Bei einer Bewegung des Laserspots über den Bereich dieser Kante könnte durch den im abgedeckten Bereich gemessenen Photostrom, der nur von der Diffusion zur unabgedeckten Hälfte herrühren kann, auf die Diffusionslänge in der Halbleiterschicht geschlossen werden.

Ergebnis

Es wurde eine Erklärung für die beobachtete Verminderung des Kontrastes in den hochaufgelösten Photostrommessungen bei zunehmend negativen Potentialen vorge-

schlagen. Sie beruht auf verschiedenen konkurrierenden Prozessen, die die Ladungsträgerlebensdauer und damit die Ausbreitung der Minoritätsladungsträger durch Diffusion an der Oberfläche beeinflussen.

Der Kontrast sollte demnach um so mehr herabgesetzt werden, je höher die eingestrahelte Lichtintensität, je stärker die Trennung der Elektron-Loch-Paare, je kleiner die Reaktionsrate mit dem Redoxelektrolyten, je kleiner die Rekombinationrate an Oberflächenzentren oder nach einem anderen Mechanismus ist.

Eine Begrenzung des Stofftransportes durch Diffusion, die direkt auf den maximal meßbaren Photostrom wirkt, sollte sich in jedem Fall besonders stark kontrastvermindernd auswirken.

9.12 SMSC-Messungen an neuen Schichtgitterproben

Ein Vorzug der orts aufgelösten Messungen mit dem SMSC ist die Möglichkeit lokaler Experimente und die anschließende bildgebende Untersuchung der gesamten Probenoberfläche. Wie schon in Experimenten zur lokalen photoelektrochemischen Platinabscheidung unter Variation mehrerer Abscheidungsparameter an p-InP gezeigt wurde [48–50], eignet sich das SMSC-Gerät dazu, einen großen Parameterbereich in einem Experiment zu untersuchen. Photoelektrochemische Metallabscheidungen können dabei an ebenen und polierten Halbleiterproben im Mikrometermaßstab durchgeführt werden.

Bei den hier hauptsächlich behandelten Schichtgitterhalbleitern (MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 und WSe_2) bestand ein Interesse an der Untersuchung verschiedener chemischer Oberflächenbehandlungen zur Verminderung der Oberflächenrekombination und Steigerung der Photoaktivität im Hinblick auf effizientere auf diesen Materialien basierenden Solarzellen.

Besonders reizvoll wäre dabei die Anwendung einer kombinatorischen Strategie [66–69], bei der an verschiedenen Probenpositionen oberflächenaktive Substanzen und ihre Mischungen aufgebracht werden, und in einem Experiment unter gleichen Bedingungen mit dem SMSC die unterschiedlichen Effekte der Oberflächenbehandlungen gemessen und verglichen werden können.

Die Hauptschwierigkeit bei derartigen lokalen kombinatorischen Versuchen ist der wesentlich größere Probenflächenbedarf für das Aufbringen kleiner Tröpfchen der Substanzlösungen. Um eine gute Vergleichbarkeit unter wirklich annähernd gleichen Bedingungen gewährleisten zu können, sollte die Probe über die für die Versuche genutzte Oberfläche möglichst isotrope Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Photoaktivität bzw. des meßbaren Photostromsignals aufweisen.

Die in den vorhergehenden Abschnitten dargestellten Experimente an Schichtgittereinkristallen zeigen, daß diese Proben für kombinatorische lokale Experimente nicht geeignet sind. Üblicherweise zeigten sie auch bei scheinbar homogener Oberfläche eine deutliche Anisotropie ihrer Photoaktivität und waren zudem mit Abmessungen von maximal 3 - 4 mm deutlich zu klein.