

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 eingestrahlte Lichtintensität, je stärker die Trennung der Elektron-Loch-Paare, je kleiner die Reaktionsrate mit dem Redoxelektrolyten, je kleiner die Rekombinationsrate 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.

Gleichzeitig mit den oben beschriebenen Messungen an Schichtgitterkristallen liefen von Dr. Weiss [160] und Dr. Ellmer am HMI durchgeführte Versuche, durch reaktives Magnetronspütern ausgedehnte, photoaktive MoS_2 -Schichten herzustellen. Diese Materialien sollten für lokale kombinatorische Experimente ideal sein. Ein weiterer Vorteil dieser Methode sollte es sein, gegenüber anderen Verfahren, die nach Tempern oder Reaktion bei hoher Temperatur photoaktive Schichten liefern, die Reaktionstemperatur relativ niedrig halten zu können, so daß normales Floatglas als Substrat verwendet werden könnte.

Leider wurde in etlichen photoelektrochemischen Messungen im Iod/Iodid-Elektrolyten im Rahmen dieser Arbeit auch bei hoher Lichtintensität und in einem weiten Potentialbereich nie eine für weitere Messungen hinreichende Photoaktivität festgestellt. Daher konnten an diesen Proben weder Photostromkennlinien noch lokale Photostromabbildungen mit dem SMSC gemessen werden.

Daher wurde schon bald nach weiteren Möglichkeiten gesucht, stabile, ausgedehnte und ebene Schichtgitterhalbleiterproben mit einer möglichst isotropen Photoaktivität zu erhalten.

9.12.1 Schichten aus geklebten Kristalliten

Der einfachste Weg, größere Proben mit homogener über die Oberfläche verteilter Photoaktivität zu erhalten, sollte das Aufkleben kleinerer photoaktiver Partikel auf einem geeigneten leitenden Substrat sein.

Auch kleine Kristallpartikel von Schichtgitterhalbleitern können eine hohe Photoaktivität zeigen, wie in [167, 168] durch Sensibilisierung von TiO_2 -Schichten mit mikrokristallinen Schichtgitterhalbleitern anstelle eines Farbstoffs gezeigt wurde.

In der ersten Probe wurden kleinere Kristalle (\varnothing ca. 0,5 - 1,5 mm) eines p- WSe_2 -Materials (abm015) verwendet, von dem eine etwas größere Menge (ca. 1 g) vorlag und das zuvor mit Hall- und Leitfähigkeitsmessungen charakterisiert wurde. Seine Ladungsträgerkonzentration war mit $p = (3 \pm 1) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ relativ gering und der spezifische Widerstand mit $\rho = (4 \pm 1) \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ verhältnismäßig hoch. Die Mobilität der Löcher lag dagegen mit $\mu = 51 \pm 24 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ verglichen mit den anderen Materialien eher im mittleren Bereich. Mit Platinleitkleber konnten gute ohmsche Kontakte hergestellt werden.

Die Kristalle wurden im Achatmörser zerrieben, was zwar zu einem Zerkleinern der Kristalle, nicht aber zu einem homogenen Pulver führte. Aufgrund des Gleitens entlang der van der Waals Ebene, weswegen man diese Schichtgittermaterialien auch als mechanisches Schmiermittel verwendet, wurden aneinander haftende, kleinere, plättchenförmige Kristallite verschiedenen Durchmessers bis ca. 0,5 mm erhalten.

Zur Probenherstellung wurde ein mit Vespel²⁵ ummanteltes Messingsubstrat mit

²⁵Vespel, ein Polyimid-Kunststoff; Handelsname von Du Pont.

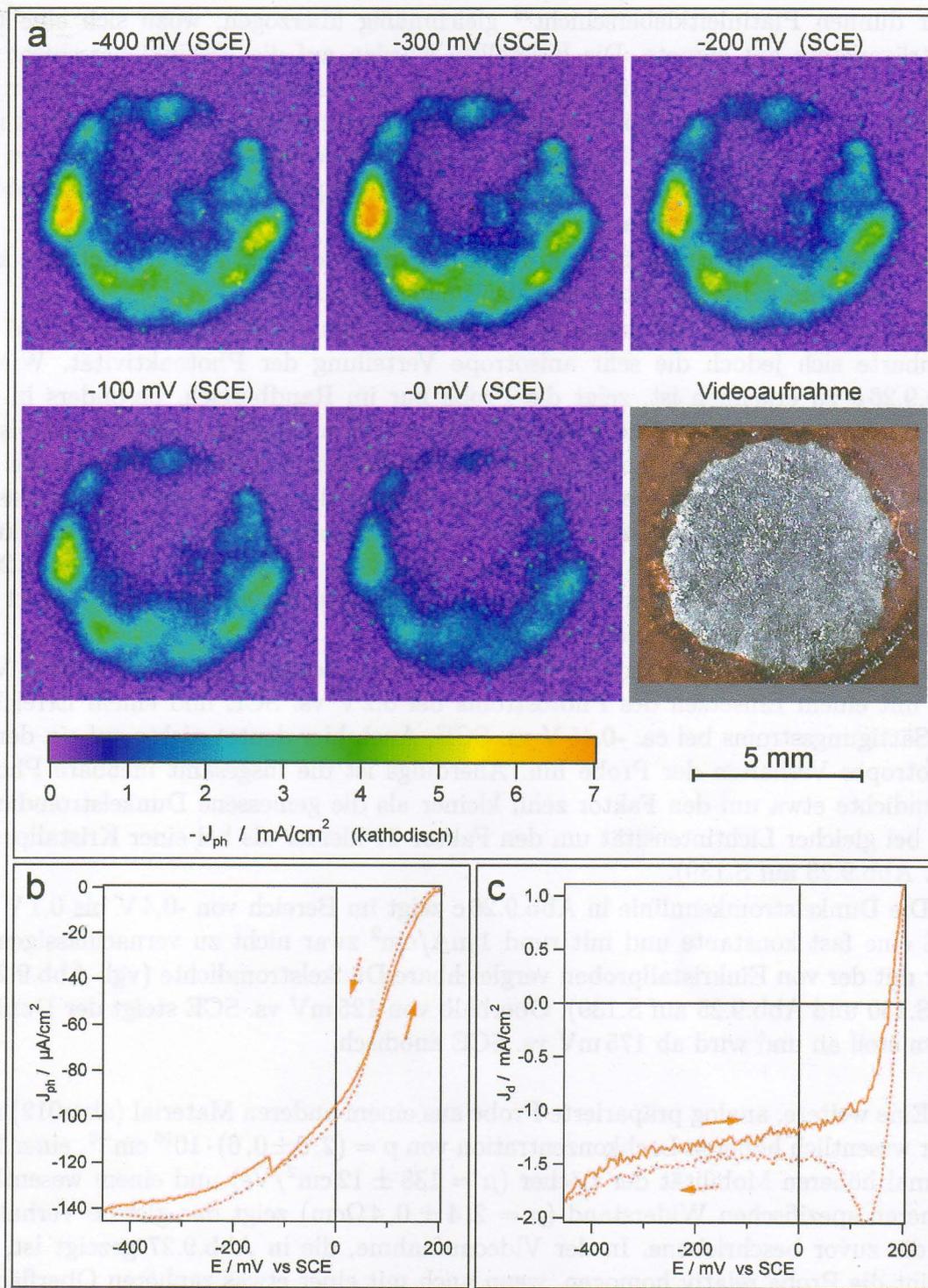


Abb. 9.26: Pulverprobe aus gemörserten Kristallen mit Pt-Kleber aufgeklebt.
 a) Sehr inhomogene Photostromverteilung, vereinzelt hohe Photoströme ähnlich Einkristallproben. (I_{Licht} 105 mW/cm²; λ 632,8 nm; \varnothing_{spot} 100 μ m; l_{step} 90 μ m.)
 b) Photostromkennlinie (Halogenlampe 51 mW/cm² Elektrolytaborbntion unberücksichtigt).
 c) Dunkelstromkennlinie mit kath. Dunkelstrom vergleichbar Einkristallproben. (Probe ab040; p-WSe₂ (abm015); A 34,2 mm²; 0,05 M I₂ / 1 M I⁻; Pt-Kontakt.)

einer dünnen Platinleitkleberschicht²⁶ gleichmäßig überzogen, wozu sich eine Objektträgerkante gut eignete. Die Kristallite wurden auf die Platinkleberschicht gegeben, angedrückt und der nicht haftende Teil der Kristallite vorsichtig wieder abgeklopft. Die anhaftende Schicht wurde mit der Glasscheibe eines Objektträgers manuell fest angedrückt. Nach dem Trocknen des Platinklebers (ca. 1 Tag) wurden die Probenränder mit Epoxidharz²⁷ isoliert. Eine photographische Aufnahme (Videobild) dieser Probe ist in Abb.9.26 a gezeigt.

Abgesehen von geringen Schichtdickenschwankungen und noch erkennbaren kleinen Kristalliten wirkt die Probe verhältnismäßig homogen.

Bei bildgebenden Photostrommessungen mit dem SMSC in 0,05 M I_2 / 1 M KI offenbarte sich jedoch die sehr anisotrope Verteilung der Photoaktivität. Wie in Abb.9.26 a zu erkennen ist, zeigt die Probe nur im Randbereich, besonders in der unteren Hälfte, eine gute Photoaktivität. In einzelnen Bereichen werden mit bis zu 7 mA/cm^2 relativ hohe kathodische Photostromdichten erreicht, die fast an die der größeren p- WSe_2 -Einkristalle heranreichen. Aber in der Probenmitte ist ein ausgehnter auch bei einem Potential von $-0,4 \text{ V vs. SCE}$ immer noch völlig photoelektrochemisch inaktiver Bereich. Auch der Vergleich mit der Videoaufnahme in Abb.9.26 a, die nach Beendigung der elektrochemischen Messungen angefertigt wurde, liefert für dieses eigenartige Verhalten keine Erklärung.

Die Photostrom-Spannungskennlinie zeigt einen gleichmäßigen, fast idealen Verlauf mit einem Einsetzen des Photostroms bei $0,2 \text{ V vs. SCE}$ und einem Erreichen des Sättigungsstroms bei ca. $-0,45 \text{ V vs. SCE}$. Auch hier deutet nichts auf ein derart anisotropes Verhalten der Probe hin. Allerdings ist die insgesamt meßbare Photostromdichte etwa um den Faktor zehn kleiner als die gemessene Dunkelstromdichte und bei gleicher Lichtintensität um den Faktor 21 kleiner als bei einer Kristallprobe (vgl. Abb.9.25 auf S.139).

Die Dunkelstromkennlinie in Abb.9.26 c zeigt im Bereich von $-0,4 \text{ V bis } 0,1 \text{ V vs. SCE}$ eine fast konstante und mit rund 1 mA/cm^2 zwar nicht zu vernachlässigende, aber mit der von Einkristallproben vergleichbare Dunkelstromdichte (vgl. Abb.9.20 b auf S.130 und Abb.9.25 auf S.139). Oberhalb von 125 mV vs. SCE steigt der Dunkelstrom steil an und wird ab 175 mV vs. SCE anodisch.

Eine weitere, analog präparierte Probe aus einem anderen Material (abm012) mit einer wesentlich höheren Lochkonzentration von $p = (2,3 \pm 0,6) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, einer fast dreimal höheren Mobilität der Löcher ($\mu = 138 \pm 12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) und einem wesentlich kleineren spezifischen Widerstand ($\rho = 2,4 \pm 0,4 \Omega\text{cm}$) zeigt das gleiche Verhalten wie die zuvor beschriebene. In der Videoaufnahme, die in Abb.9.27 gezeigt ist, erscheint die Probe relativ homogen, wenn auch mit einer etwas rauheren Oberfläche. Im linken Bereich der Probe ist ein länglicher Bereich mit abgelöster Kristallschicht zu erkennen. Die Ablösung der Schicht erfolgte erst zum Ende der Messungen und zeigt ein weiteres Problem dieses Probenotyps auf.

²⁶Leitplatin 308A; Demetron GmbH, Hanau.

²⁷UHU plus sofortfest; UHU GmbH, Bühl.

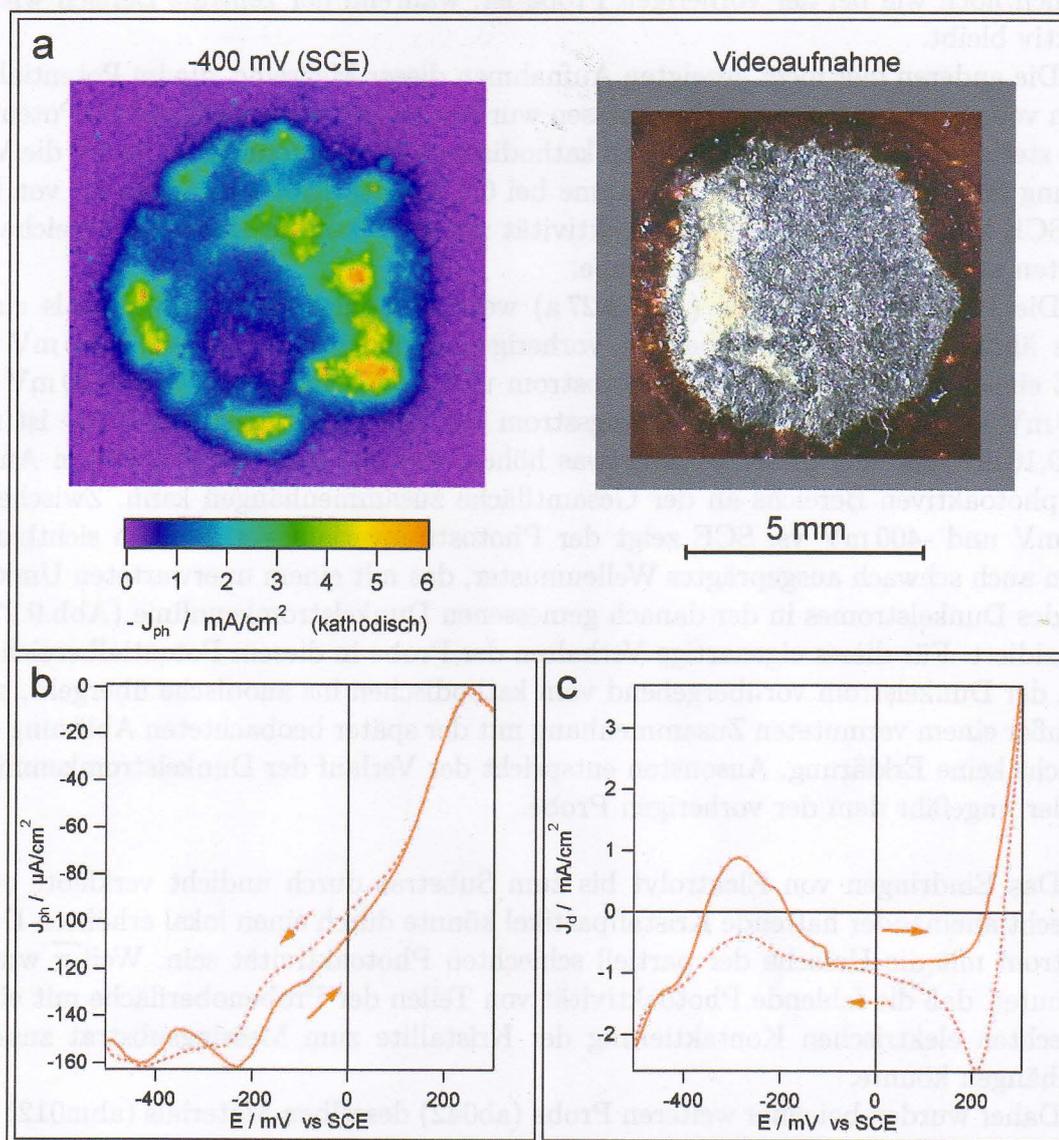


Abb. 9.27: Pulverprobe aus gemörserten Kristallen mit Pt-Kleber aufgeklebt.
 a) Sehr inhomogene Photostromverteilung, vereinzelt hohe Photoströme ähnlich Einkristallproben. Links in der Videoaufnahme korrodierte Bereiche. (I_{Licht} 105 mW/cm²; λ 632,8 nm; \varnothing_{spot} 100 μ m; l_{step} 90 μ m.)
 b) Photostromkennlinie (Halogenlampe 51 mW/cm², Elektrolytaborption unberücksichtigt).
 c) Dunkelstromkennlinie mit eigenartigem Verlauf unterhalb -100 mV vs. SCE. (Probe ab041; p-WSe₂ (abm012); A 33,6 mm²; 0,05 M I₂ / 1 M I⁻; Pt-Kontakt.)

Die lokale Photostromaufnahme, links daneben in Abb.9.27 a, zeigt dagegen wieder eine anisotrope Verteilung der Photostromdichte, die mit bis zu 6 mA/cm^2 lokal ähnlich hoch wie bei der vorherigen Probe ist, während der zentrale Bereich wieder inaktiv bleibt.

Die anderen hier nicht gezeigten Aufnahmen dieser Meßreihe, die im Potentialbereich von $-0,4 \text{ V}$ bis 0 V vs. SCE gemessen wurden, zeigen mit ansteigendem Potential eine stetige Abnahme der gemessenen kathodischen Photostromdichte, wobei die Verteilung fast der der gezeigten Aufnahme bei $0,4 \text{ V}$ entspricht. Erst oberhalb von 0 V vs. SCE konzentriert sich die Photoaktivität nur noch auf die aktivsten Bereiche im rechten und unteren Bereich der Probe.

Die Photostromkennlinie (Abb.9.27 a) weist trotz des anderen Materials einen ganz ähnlichen Verlauf wie bei der vorherigen Probe mit einem bei $+200 \text{ mV}$ vs. SCE einsetzenden kathodischen Photostrom und einem im Bereich von -200 mV bis -400 mV vs. SCE erreichten Sättigungsstrom auf. Die Sättigungsstromdichte ist mit ca. $0,16 \text{ mA/cm}^2$ bei dieser Probe etwas höher, was mit dem etwas größeren Anteil des photoaktiven Bereichs an der Gesamtfläche zusammenhängen kann. Zwischen -200 mV und -400 mV vs. SCE zeigt der Photostromverlauf ein deutlich sichtbares, wenn auch schwach ausgeprägtes Wellenmuster, das mit einem unerwarteten Umkehren des Dunkelstromes in der danach gemessenen Dunkelstromkennlinie (Abb.9.27 c) koinzidiert. Für dieses eigenartige Verhalten der Probe in diesem Potentialbereich, in dem der Dunkelstrom vorübergehend vom kathodischen ins anodische übergeht, gibt es außer einem vermuteten Zusammenhang mit der später beobachteten Ablösung der Schicht keine Erklärung. Ansonsten entspricht der Verlauf der Dunkelstromkennlinie wieder ungefähr dem der vorherigen Probe.

Das Eindringen von Elektrolyt bis zum Substrat durch undicht verklebte oder schlecht aneinander haftende Kristallpartikel könnte durch einen lokal erhöhten Dunkelstrom mit die Ursache der partiell schlechten Photoaktivität sein. Weiter wurde vermutet, daß die fehlende Photoaktivität von Teilen der Probenoberfläche mit einer schlechten elektrischen Kontaktierung der Kristallite zum Messingsubstrat zusammenhängen könnte.

Daher wurden bei einer weiteren Probe (ab042) desselben Materials (abm012) die Kristallite schon beim Zermörsern mit wenig Platinkleber vermischt. Es wurde eine bessere Leitung der Löcher zum Rückkontakt erwartet, da angenommen wurde, daß durch das Vermischen mit Platinpartikeln die Leitfähigkeit unter den Halbleiterpartikeln auch in möglicherweise schlecht elektrisch verbundenen Bereichen und durch den Klebstoffanteil eine bessere Haftung untereinander vermittelt würde.

Die Mischung wurde wie zuvor mit Platinleitkleber auf das Messingsubstrat geklebt, mit einem Objektträger angeedrückt und an den Rändern mit Epoxidharz isoliert. Die Photoaktivität war aber trotzdem wie bei den zwei vorausgehenden Proben inhomogen auf nur drei Flecken verteilt, und die gemessenen Photostromdichten entsprachen nur etwa der Hälfte der bei Probe ab041 gemessenen. Eigenartigerweise wurde wieder der gleiche Dunkelstromverlauf wie in Abb.9.27 c erhalten, wobei wieder ein anodischer Strom zwischen $-0,2 \text{ V}$ und $-0,3 \text{ V}$ vs. SCE gemessen wurde.

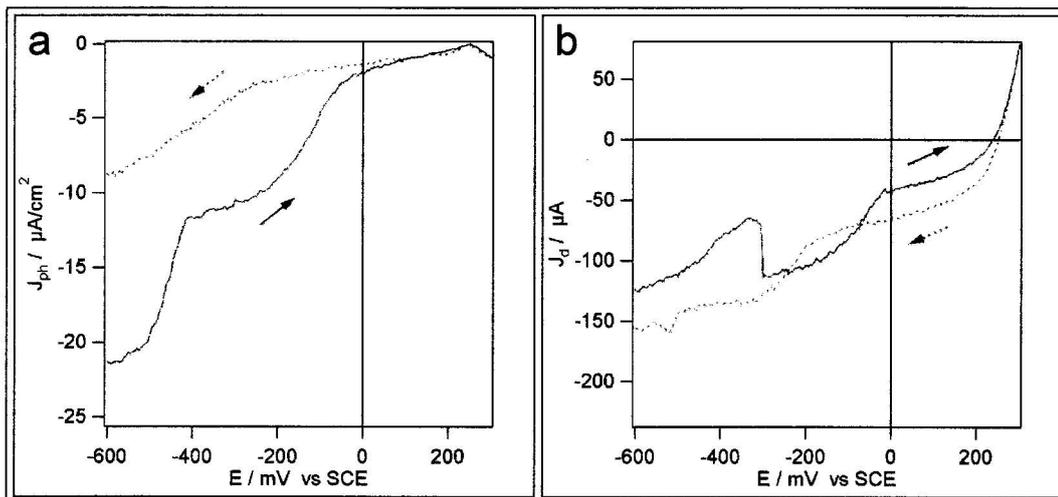


Abb. 9.28: Pulverprobe aus gemörserten Kristallen, mit Graphit-Kleber aufgeklebt:

a) Photostromkennlinie mit ca. achtfach niedrigeren Photostromdichten als bei den anderen geklebten Kristallitproben mit Pt-Kontakt (Halogenlampe 51 mW/cm^2 , ElektrolytabSORption unberücksichtigt).

b) Dunkelstromkennlinie mit ca. zehnfach niedrigerer kathodischer Dunkelstromdichte als bei den anderen geklebten Kristallitproben.

(Probe ab043; p-WSe₂ (abm012); A $26,1 \text{ mm}^2$; $0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$; Graphitkontakt.)

Abschließend wurde eine weitere Probe aus dem gleichen zermörserten Kristallmaterial (ab012) hergestellt, wobei aber statt dem Platinleitkleber ein Graphitleitlack²⁸ mit besseren Haft- und Klebeeigenschaften verwendet wurde. Schon in einer Photostromkennlinie (vgl. Abb.9.28) wurde die wesentlich geringere meßbare Photostromdichte festgestellt und daher auf bildgebende Photostrommessungen verzichtet.

Gegenüber Probe ab041 wurden im gleichen Potentialintervall nur achtfach niedrigere Photostromdichten erreicht. Es fällt auf, daß der Photostrom zwar wieder etwas oberhalb 200 mV vs. SCE einsetzt, aber erst unterhalb -50 mV vs. SCE deutlich ansteigt, um bei -400 mV vs. SCE fast stufenförmig auf das doppelte anzusteigen. Das Ansteigen des kathodischen Photostroms erst bei deutlich negativeren Potentialen, das bei den mit Platin kontaktierten Proben nicht beobachtet wurde, wird dem Rückkontakt mit Graphit zugeschrieben. Wegen seiner geringeren Austrittsarbeit ist Graphit weniger gut als Platin für p-WSe₂ als Rückkontaktmaterial geeignet (siehe Abb.1.3 auf S.10). Es dürfte hier kein ohmscher, sondern ein Schottky-artiger Rückkontakt vorliegen. Der eigenartige Verlauf der Kennlinie und das späte Ansteigen des Photostroms könnte daher die Folge einer Überlagerung der Eigenschaften des Halbleiter-Elektrolyt- und des ebenfalls spannungsabhängigen Halbleiter-Graphit-Kontaktes sein.

²⁸Graphit33; Kontakt Chemie, CRC Industries Deutschland GmbH, Iffezheim.

Auch die Dunkelstromkennlinie zeigt ebenfalls eine ca. zehnfach niedrigere Stromdichte gegenüber Probe ab041. Möglicherweise ist dieses positive Resultat die Folge besserer Klebeeigenschaften, die es zwischen den Kristalliten eindringender Elektrolytlösung schwerer machen könnte, das Messingsubstrat zu erreichen. Möglicherweise ist es aber auch nur eine Folge des nicht-ohmschen Rückkontaktes. Auch hier ist, wie bei der Photostromkennlinie, ein fast stufenförmiger Anstieg der Stromdichte etwa bei 0 V vs. SCE zu beobachten, was ebenfalls für einen potentialabhängigen Schottky-artigen Rückkontakt spricht.

Wahrscheinlich ist der Klebgrundstoff des Graphitleitklebers als stärker klebendes und abdichtendes Material besser als der des Platinklebers zur Herstellung geklebter Kristallpulverproben geeignet. Doch sollte wegen der energetischen Lage der Austrittsarbeit des Graphites dieses Material auch bei den anderen Schichtgittermaterialien (n- und p-Typen des WSe_2 , WS_2 , $MoSe_2$, MoS_2) nicht-ohmsche Kontakte bilden und daher als Kontaktmaterial generell weniger geeignet sein (siehe Abb.1.3 auf S.10).

Ergebnis

Die aus gemörserten p- WSe_2 -Kristalliten durch Aufkleben mit Platinleitkleber hergestellten Schichten zeigten trotz gleichförmigen Aussehens eine stark anisotrope Photoaktivität. In einzelnen Bereichen wurden fast ähnlich hohe Photostromdichten wie bei Einkristallproben erreicht, in anderen Bereichen der Oberfläche war dagegen keinerlei Photoaktivität feststellbar. Die kathodischen Dunkelstromdichten waren relativ hoch, aber noch vergleichbar mit denen von Einkristallproben. Als weiteres Problem wurde bei einer Probe eine Ablösung der Schicht beobachtet.

Bei Verwendung von Graphitleitkleber wurde eine ca. achtfach niedrigere Photostromdichte und ein zehnfach niedrigerer Dunkelstrom gemessen. Erst ab 200 mV vs. SCE wurde zu negativen Potentialen hin ein deutlich ansteigender Photostrom beobachtet. Es wird angenommen, daß dies eine Folge des nicht-ohmschen Halbleiter-Graphit-Rückkontaktes ist.

Dieser Probentyp eignet sich, insbesondere wegen der Anisotropie seiner Photoaktivität, nicht zur vergleichenden Untersuchung lokaler chemischer Oberflächenbehandlungen.

9.12.2 Kristallfilme von der Ampullenwand

Relativ dicke, polykristalline Filme, die unter bestimmten Bedingungen während der Transportreaktion zur Züchtung größerer Kristalle von p- WSe_2 , p- WS_2 und p- $MoSe_2$ z.T. großflächig auf der Innenwand der Ampulle aufwachsen, wurden schon in der Literatur beschrieben [108, 121].

Die hier untersuchten p- WSe_2 -Kristallfilme („Ampullenwandfilme“) wurden am HMI von Dr. Fiechter hergestellt (siehe S.98).

Die erste Probe (ab044) wurde aus einem Stück eines p- WS_2 -Films (abm018) mit einer hohen Ladungsträgerkonzentration von $p = (7,5 \pm 1,8) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, einer verhält-

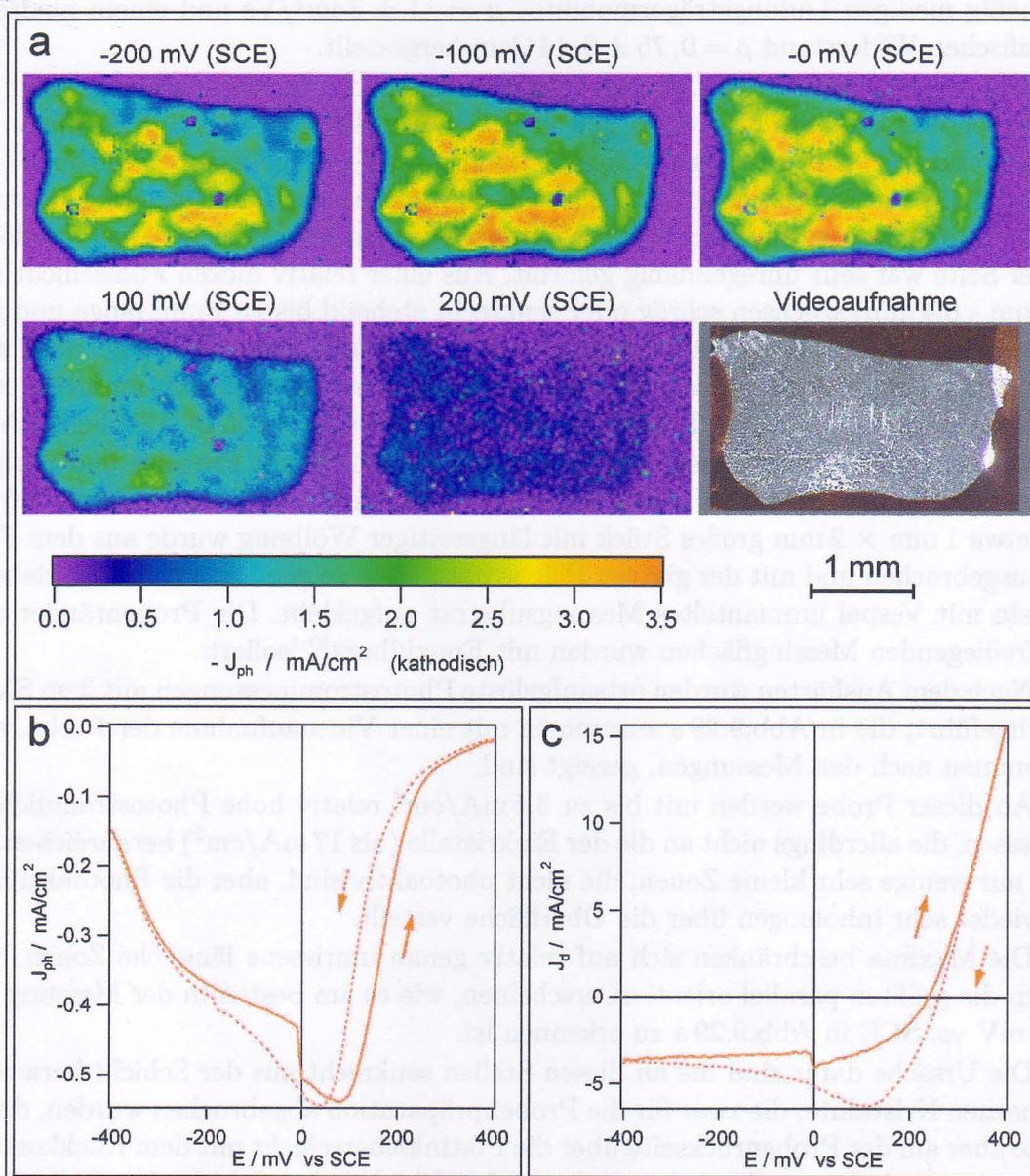


Abb. 9.29: *p*-WS₂-Kristallfilm durch Aufwachsen an der Ampulleninnenwand bei einer Transportreaktion mit Iod.

a) Sehr anisotrope Photoaktivität trotz makroskopisch homogen erscheinender Oberfläche. Bereiche hoher Photostromdichte an Positionen senkrecht nach innen gewachsener Kristallite. ($I_{\text{Licht}} 102 \text{ mW/cm}^2$; $\lambda 632,8 \text{ nm}$; $\varnothing_{\text{spot}} 40 \mu\text{m}$; $l_{\text{step}} 30 \mu\text{m}$.)

b) Ungewöhnlicher Photostromkennlinienverlauf vermutlich durch Diffusionsbegrenzung unterhalb 0 V vs. SCE (ganzflächige Beleuchtung mit Halogenlampe 51 mW/cm^2 , Elektrolytabsorption unberücksichtigt).

c) Dunkelstromkennlinie mit hoher kathodischen Dunkelstromdichte nahe der Diffusionsgrenzstromdichte für Triiodid.

(Probe ab044; *p*-WS₂ (abm018); A $3,9 \text{ mm}^2$; $0,05 \text{ M I}_2 / 1 \text{ M I}^-$; Pt-Kontakt.)

nismäßig niedrigen Ladungsträgermobilität $\mu = 11 \pm 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und einem niedrigen spezifischen Widerstand $\rho = 0,75 \pm 0,14 \Omega\text{cm}$ hergestellt.

Der spröde, doch relativ stabile Film konnte leicht von der Ampullenwand abgelöst werden und war wie diese gewölbt. Die Kontaktseite des p- WS_2 -Films zur Quarzwand war sehr glatt und von metallisch grauer und glänzender Färbung. Die nach innen weisende Seite, auf der das Wachsen während der Transportreaktion stattfand, war dagegen vermutlich durch Wolframoxide graugrün gefärbt. Die Oberfläche dieser Seite war sehr unregelmäßig geformt. Aus einer relativ dicken Filmschicht (ca. 0,2 mm - 0,4 mm) wuchsen schräg oder senkrecht stehend bis zu 2 mm lange und fast ebenso breite p- WS_2 -Kristalle heraus, die wie die Oberfläche von der graugrünen, zum Teil pulverig zerfallenden Masse überzogen waren. Das Auftreten von senkrecht zum Substrat stehenden größeren Kristallen (Typ I) wurde auch schon in [121] beobachtet.

Die unregelmäßige Innenseite eines Filmstückes wurde mit Pinzette und Skalpell von der graugrünen Schicht und den herausgewachsenen Kristallen weitgehend befreit. Ein etwa 1 mm \times 2 mm großes Stück mit längsseitiger Wölbung wurde aus dem Film herausgebrochen und mit der glatten Fläche nach oben zeigend mit Platinleitkleber²⁹ auf ein mit Vespel ummanteltes Messingsubstrat aufgeklebt. Die Probenränder und die freiliegenden Messingflächen wurden mit Epoxidharz³⁰ isoliert.

Nach dem Aushärten wurden orts aufgelöste Photostrommessungen mit dem SMS-C durchgeföhrt, die in Abb.9.29 a zusammen mit einer Videoaufnahme der Probe, aufgenommen nach den Messungen, gezeigt sind.

An dieser Probe werden mit bis zu 3,5 mA/cm² relativ hohe Photostromdichten gemessen, die allerdings nicht an die der Einkristalle (bis 17 mA/cm²) heranreichen. Es gibt nur wenige sehr kleine Zonen, die nicht photoaktiv sind, aber die Photoaktivität ist wieder sehr inhomogen über die Oberfläche verteilt.

Die Maxima beschränken sich auf relativ genau umrissene längliche Zonen, von denen die größten parallel orientiert erscheinen, wie es am besten in der Messung bei -100 mV vs. SCE in Abb.9.29 a zu erkennen ist.

Die Ursache dafür sind die an diesen Stellen senkrecht aus der Schicht herausgewachsenen Kristallite, die zwar für die Probenpräparation abgebrochen wurden, deren Reste aber auf der Probenrückseite über die Platinkleberschicht mit dem Rückkontakt verbunden sind. Die starke Anisotropie der Leitfähigkeit bei Schichtgitterhalbleitern mit deutlich höherer Leitfähigkeit in den Schichten gegenüber der geringeren senkrecht dazu ist bekannt [83, 169].

Daher sollten die in der Nähe der senkrecht zur Schicht orientierten Kristallite photogenerierten Überschuß-Löcher beim Übergang zum Rückkontakt einen geringeren Widerstand zu überwinden haben, was sich in einer höheren lokal gemessenen Photostromdichte niederschlagen sollte. In der Videoaufnahme der Probe sind an der glatten Frontseite keine derartigen Inhomognitäten zu erkennen, die als Kristallitreste bestenfalls auf der Rückseite zu entdecken wären.

Die Dunkelstromkennlinie in Abb.9.29 c zeigt einen für p-Halbleiter typischen Ver-

²⁹Leitplatin 308A; Demetron GmbH, Hanau.

³⁰UHU plus sofortfest; UHU GmbH, Bühl.

lauf mit bei positivem Potential stark ansteigender anodischer Stromdichte und einem niedrigeren, mit zunehmend negativem Potential konstant werdenden kathodischen Strom im Sperrbereich. Allerdings ist diese kathodische Stromdichte mit $-3,3 \text{ mA/cm}^2$ bei -400 mV vs. SCE ungewöhnlich hoch, sie nähert sich schon der Grenzstromdichte für die kathodische Triiodidreduktion von $-4,17 \text{ mA/cm}^2$ an. Eigentlich sollten bei einem unbeleuchteten p-Halbleiter nur wenige Elektronen im Leitungsband für kathodische Redoxreaktionen zur Verfügung stehen. Hier handelt es sich aber um ein Material mit einer vergleichsweise sehr hohen Leitfähigkeit, das vielleicht schon partiell metallisch ist und sich nicht mehr wie ein reiner p-Halbleiter verhält.

Die Photostromkennlinie in Abb.9.29 b zeigt einen ungewöhnlichen Verlauf. Der kathodische Photostrom setzt etwas oberhalb 400 mV vs. SCE ein und nimmt mit abnehmendem Potential zunächst bis etwa 100 mV vs. SCE zu, um dann bei negativen Potentialen unerwartet stark wieder abzufallen anstatt in einen konstanten Sättigungsstrom überzugehen.

Eine Erklärung dafür kann in dem hohen, mit zunehmend negativem Potential weiter steigenden kathodischen Dunkelstrom gesehen werden. Da die Triiodidreduktion hier schon ohne Belichtung ab ca. 220 mV vs. SCE abläuft und die Dunkelstromdichte mit negativerem Potential der Grenzstromdichte bei Begrenzung durch planare Triiodiddiffusion nahe kommt, stehen für die photogenerierten Elektronen immer weniger Triiodidionen zur Verfügung. Als Folge sinkt die Photostromdichte mit zunehmend negativen Potentialen.

Unter diesen Umständen, einem hohen kathodischen Dunkelstrom nahe der Begrenzung durch Diffusion, wird auch bei den orts aufgelösten Messungen eine planare Diffusion vorherrschen. Trotz des kleinen Laserspotdurchmessers sollte kaum ein hemisphärischer Anteil der Diffusion möglich sein, so daß die hohen Stromdichten wie bei Ultramikroelektroden hier nicht erreicht werden könnten.

Dies wird auch in den Messungen in Abb.9.29 a beobachtet, wenn die maximalen Photostromdichten in der Messung bei -200 mV vs. SCE gegenüber der bei -100 mV zurückgehen, obwohl eine hemisphärische Diffusion, wenn sie möglich wäre, eine deutlich höhere Stromdichte zulassen würde.

Ein Einfluß des Rückkontaktes wird hier ausgeschlossen, da bei diesem Material in Hall- und Leitfähigkeitsmessungen relativ gute ohmsche Kontakte mit Platin erhalten wurden.

Eine weitere Probe (ab045) wurde aus einem kleineren Stück eines in einem anderen Experiment an der Ampullenwand aufgewachsenen p- WS_2 -Films (abm017) hergestellt. Dieses Material besitzt einen höheren spezifischen Widerstand ($\rho = 14 \pm 7 \Omega \text{ cm}$) als der zuvor beschriebene Ampullenwandfilm. Bei den Hall- und Leitfähigkeitsmessungen gab es bei diesem Material Schwierigkeiten mit der Herstellung ohmscher Kontakte, Platin schien zwar am besten geeignet, aber die Kontakte waren nicht wirklich ohmsch.

Der Film war etwas dünner, wieder sehr spröde und relativ brüchig. Im Bereich der Probe waren keine Kristallite senkrecht aus dem Film in den Innenraum herausgewachsen.

Die leicht gewölbte Probe wurde wie die vorherige auf der Rückseite von grau-grünen pulvrigen Massen befreit und mit Platinleitkleber auf einem Messingsubstrat leitend befestigt. Die glatte, metallisch glänzende, konvexe Seite, die zuvor in Kontakt mit der Ampulleninnenwand war, bildete wieder die dem Elektrolyten zugewandte Probenoberfläche.

In Abb.9.30 c ist die Dunkelstromkennlinie gezeigt, die einen dem der vorherigen Probe sehr ähnlichen Verlauf aufweist, wobei sich die kathodische Stromdichte der Diffusionsgrenzstromdichte wieder sehr annähert. Die anodische Stromdichte ist am Endpotential von 400 mV vs. SCE mit 28 mA/cm^2 noch höher als zuvor, aber noch weit von der anodischen Diffusionsgrenzstromdichte entfernt.

Die Photostromkennlinie (Abb.9.30 b) zeigt ebenfalls einen der vorhergehenden Probe sehr ähnlichen Verlauf, mit einer stetigen Abnahme der Photostromdichte mit zunehmend negativem Potential, nachdem ein Maximum bei etwa 125 mV vs. SCE durchlaufen wurde. Diese Abnahme wird wieder mit der in diesem Potentialbereich ansteigenden Dunkelstromdichte erklärt, die mit $3,4 \text{ mA/cm}^2$ bis $3,6 \text{ mA/cm}^2$ der Diffusionsgrenzstromdichte von $4,17 \text{ mA/cm}^2$ recht nahe kommt.

Mit dem SMSC gemessene Photostromabbildungen in Abb.9.30 a zeigen zwar keine isotrope Verteilung der Photoaktivität, aber bis auf einzelne Maxima bis zu $3,5 \text{ mA/cm}^2$ bei 0 V vs. SCE, die immer an den Probenrändern liegen, und einem mittleren Bereich mit verminderter Photostromdichte, sind die Übergänge sehr gleichmäßig. Dies wird gegenüber der vorherigen Probe ab044 (siehe Abb.9.30) mit dem Fehlen senkrecht aus der Schicht herausgewachsener Kristallite erklärt. Diese hatten besonders niederohmige lokale Verbindungen zum Rückkontakt hergestellt.

Auch die vereinzelt peripheren Photostrommaxima in Probe ab045 und der relativ gleichmäßige Anstieg der Photostromdichte, ausgehend von einem ausgedehnten zentralen Minimum, können mittels anisotroper Leitfähigkeit der Halbleiterprobe erklärt werden.

Die Probe ist wegen der Form der Ampulle, auf der sie aufwuchs, leicht gewölbt. An den Probenrändern liegt sie mit den Bruchkanten, vermutlich gerade in den Bereichen maximaler gemessener Photostromdichte, auf dem Messingsubstrat, bzw. dem Platinleitkleber auf. Bei Schichtgitterhalbleitern (hier WS_2) ist die Leitfähigkeit üblicherweise innerhalb der Schichten um ein Vielfaches höher als senkrecht dazu. Daher würden die lichtinduziert mit den Photoelektronen gebildeten Löcher, wenn sie zum Rückkontakt wandern, einen höheren Widerstand zu überwinden haben, wenn sie in der Probenmitte entstehen und nicht in der Nähe der Kontaktpunkte am Probenrand. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Löcher weit überwiegend innerhalb der Schicht und nicht senkrecht zu ihr zum Rückkontakt wandern.

Diese Probe würde bei größeren Abmessungen und insbesondere, wenn sie auf einem ebenen Quarzsubstrat aufgewachsen wäre, für die vergleichende Untersuchung chemischer Oberflächenbehandlungen sehr geeignet erscheinen. Wahrscheinlich würde es sich lohnen, entsprechende Syntheseveruche durchzuführen. Allerdings könnten Schwierigkeiten daraus erstehen, daß die Ampulle wegen ihrer benötigten Druckfestigkeit gewölbt sein muß und daher nicht ein Rohr mit flachen Außenwänden eingesetzt werden könnte. Andererseits könnte auch nicht einfach bei gleichen Versuchbedin-

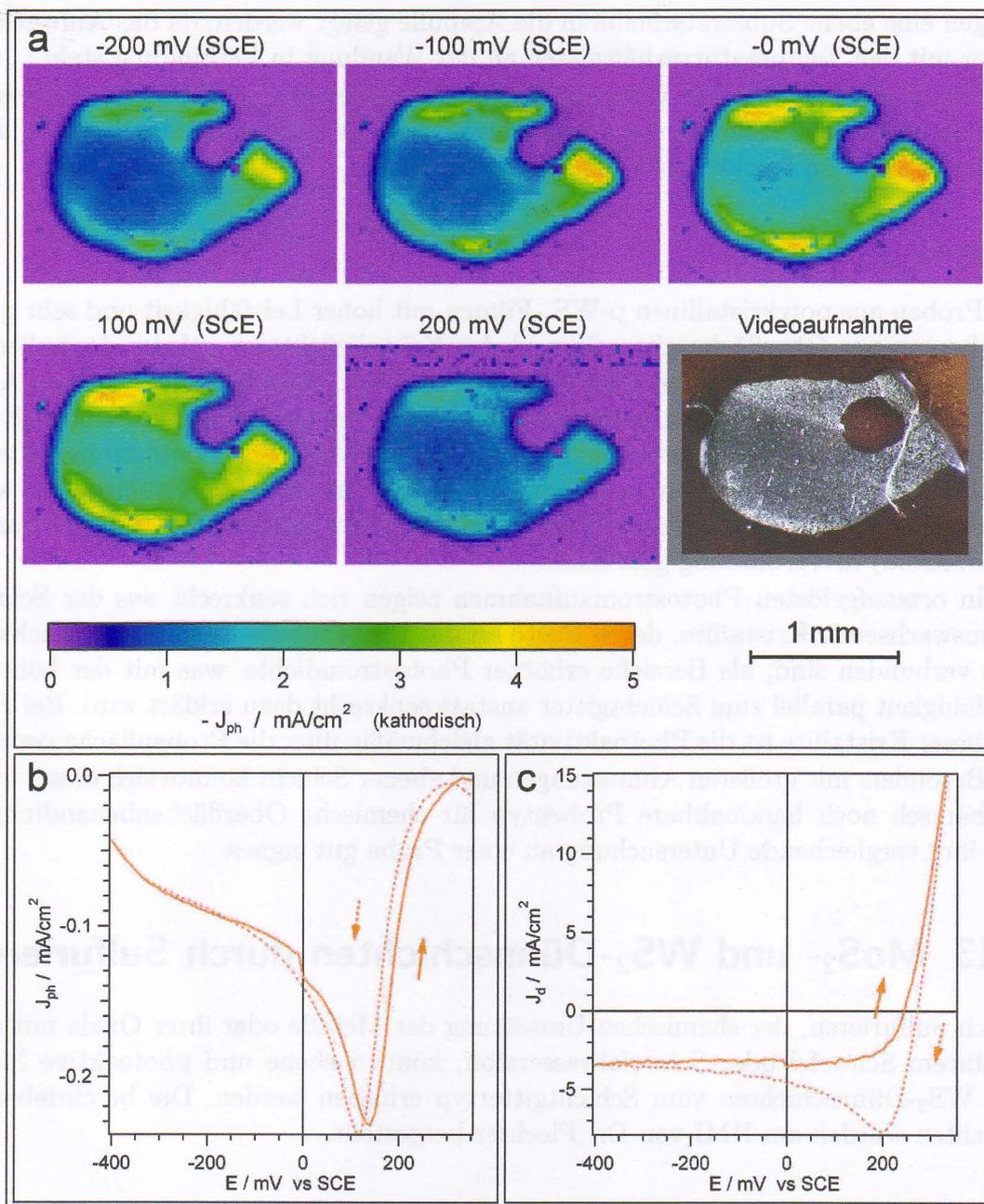


Abb. 9.30: Kleinere Probe eines anderen $p\text{-WS}_2$ -Kristallfilmmaterials durch Aufwachsen an der Ampulleninnenwand bei einer Transportreaktion mit Iod.

a) Wesentlich isotropere Photoaktivität durch Fehlen senkrecht nach innen gewachsener Kristallite. Gleichmäßige Abnahme der Photoaktivität zur Mitte durch Wölbung der Schicht. ($I_{\text{Licht}} 102 \text{ mW/cm}^2$; $\lambda 632,8 \text{ nm}$; $\varnothing_{\text{spot}} 40 \mu\text{m}$; $l_{\text{step}} 30 \mu\text{m}$.)

b) Ungewöhnlicher Photostromkennlinienverlauf vermutlich durch Diffusionsbegrenzung unterhalb $0,1 \text{ V vs SCE}$ (ganzflächige Beleuchtung mit Halogenlampe 51 mW/cm^2 , Elektrolytabsorption unberücksichtigt).

c) Dunkelstromkennlinie mit hoher kathodischen Dunkelstromdichte nahe der Diffusionsgrenzstromdichte für Triiodid.

(Probe ab045; $p\text{-WS}_2$ (abm017); A $1,25 \text{ mm}^2$; Iod/Iodid-Elektrolyt; Pt-Kontakt.)

gungen eine ebene Substratscheibe in die Ampulle gelegt werden, da das Aufwachsen sicher mit den Temperaturverhältnissen an der Wandung in Verbindung steht.

Ein Ausweg könnte die Verwendung von Ampullen mit größeren Durchmessern und das elektrische Isolieren der Probenränder sein, so daß sie nur durch die Schicht hindurch mit dem Rückkontakt verbunden wäre.

Ergebnis

Bei Proben aus polykristallinen p- WS_2 -Filmen mit hoher Leitfähigkeit und sehr glatter, homogener Oberfläche, die während der Kristallzüchtung auf der Ampulleninnenwand aufwachsen, wurden lokal relativ hohe Photostromdichten gemessen. Aber auch die Dunkelstromdichten waren hoch und lagen bei kathodischem Stromfluß nahe der Diffusionsgrenzstromdichte. Eine starke Abnahme der Photostromdichte in den Photostromkennlinien ab ca. 100 mV vs. SCE zu negativerem Potential hin wird mit der Begrenzung durch Diffusion aufgrund des hohen kathodischen Dunkelstromes (Sperrstrom) in Verbindung gebracht.

In orts aufgelösten Photostromaufnahmen zeigen sich senkrecht aus der Schicht herauswachsende Kristallite, deren Reste an der Probenrückseite mit dem Rückkontakt verbunden sind, als Bereiche erhöhter Photostromdichte, was mit der höheren Leitfähigkeit parallel zum Schichtgitter anstatt senkrecht dazu erklärt wird. Bei Fehlen dieser Kristallite ist die Photoaktivität gleichmäßig über die Probenfläche verteilt.

Besonders mit größeren Abmessungen und ebener Schicht könnte sich dieser auch mechanisch noch handhabbare Probentyp für chemische Oberflächenbehandlungen und ihre vergleichende Untersuchung an einer Probe gut eignen.

9.13 MoS_2 - und WS_2 -Dünnschichten durch Sulfurieren

Durch Sulfurieren, der chemischen Umsetzung der Metalle oder ihrer Oxide mit elementarem Schwefel oder Schwefelwasserstoff, können ebene und photoaktive MoS_2 und WS_2 -Dünnschichten vom Schichtgittertyp erhalten werden. Die beschriebenen Schichten wurden am HMI von Dr. Fiechter hergestellt.

9.13.1 WS_2 -Dünnschichten auf Saphir-Substrat

Erste durch Sulfurieren erhaltene WS_2 Dünnschichten wurden auf einem Substrat aus Saphir³¹ hergestellt, dessen Oberfläche von der (001)-Netzebene gebildet wurde. Ähnliche Versuche mit verschiedenen Substraten sind auch in [170] beschrieben. Wegen der hohen Temperaturbeständigkeit und der besonders glatten (001)-Oberfläche erscheint Saphir als ein geeignetes Substrat. Probleme mit der Schichthafung aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Schichten

³¹(001)-Saphir; ESCETE Single Crystal Technology B.V., Enschede, NL.