Untersuchung von Ladungstransfermechanismen an Galliumarsenid- und Indiumphosphid-Elektrolyt-Grenzflächen mittels Impedanz- und phasensensitiver Photostrom-Spektroskopie

Vom Fachbereich Physik der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation.

Kerstin Siemoneit
geb. am 23.03.1968
in Hagen/Westfalen

Erstreferent: Prof. Dr. R. Memming
Korreferent: Prof. Dr. J. Parisi

Tag der Disputation: 30.04.1999

Untersuchung von Ladungstransfermechanismen an Galliumarsenid- und Indiumphosphid-Elektrolyt-Grenzflächen mittels Impedanz- und phasensensitiver Photostrom-Spektroskopie

Vom Fachbereich Physik der Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

angenommene Dissertation.

Kerstin Siemoneit
geb. am 23.03.1968
in Hagen/Westfalen

Erstreferent: Prof. Dr. R. Memming
Korreferent: Prof. Dr. J. Parisi

Tag der Disputation: 30.04.1999

Inhaltsverzeichnis

Danksagungen III
Übersicht über häufig verwendete Bezeichnungen IV

1 Einleitung **1**

2 Theorie **4**
2.1 Aktuelle Fragestellungen 4
2.2 Grundlagen der Photoelektrochemie 8
2.2.1 Ladungstransport im Halbleiter 9
2.2.2 Kinetik an der Oberfläche 12
2.2.3 Injektion und Rekombination 13
2.2.4 Diffusionsbegrenzung 14
2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) 15
2.3.1 Definition der Impedanz 15
2.3.2 Auswertung der Spektren 17
2.4 Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie 20
2.5 Das Vergleichbarkeitsprinzip 21
2.5.1 Reaktion über ein Band 22
2.5.2 Reaktion über beide Bänder 26
2.6 Kopplung von thermionischem und kinetischem Modell 28
2.7 Idealitätsfaktor 32

3 Experimentelle Einzelheiten **34**
3.1 Halbleitermaterialien und Präparation der Elektroden 34
3.2 Chemikalien 36
3.3 Meßaufbau 36
3.4 Meßwertaufnahme und Auswertung 38
3.5 Fehlerbetrachtung 38

4 Untersuchungen mit Ferrocen **40**
4.1 Meßergebnisse für GaAs 40
4.1.1 Impedanz und IMPS 40
4.1.2 Cyclovoltammogramme 44
4.1.3 Strom-Spannungs-Kennlinien 45
4.1.4 Flachbandpotentialbestimmung 45
4.1.5 Potential-Sprung-Messungen 48
4.2 Auswertung für GaAs 50
4.2.1 Ableitung eines Modells aus den Messungen 50
4.2.2 Das kinetische Modell 58

4.2.3 Stationärer Fall . . . 60
4.2.4 Bedingungen am Redoxpotential . . . 61
4.2.5 System bei kleiner externer Störung . . . 63
4.2.6 Berechnung der Impedanz . . . 66
4.2.7 Berechnung der relativen inversen Quantenausbeute . . . 71
4.2.8 Potentialabhängigkeiten von R_a, τ_{imp}, τ_{admit} und θ_+ . . . 72
4.3 Ergebnisse der Auswertung für GaAs . . . 79
4.3.1 Ergebnisse für die n-Elektrode . . . 80
4.3.2 Ergebnisse für die p-Elektrode . . . 82
4.4 Ergebnisse für InP . . . 85
4.4.1 Kennlinien und Mott-Schottky-Messungen . . . 85
4.4.2 Impedanzmessungen . . . 86
4.4.3 IMPS-Messungen . . . 90

5 Untersuchungen mit Cobaltocen 92
5.1 Meßergebnisse an GaAs . . . 92
5.1.1 Kennlinien und Mott-Schottky-Messungen . . . 92
5.1.2 Konzentrationsabhängige Flachbandpotentiale . . . 94
5.1.3 Impedanz- und IMPS-Messungen . . . 94
5.2 Auswertung und Ergebnisse . . . 95
5.2.1 Flachbandpotential . . . 97
5.2.2 Ergebnisse der Impedanzmessungen . . . 97
5.2.3 Dotierungsabhängigkeit . . . 102
5.3 Ergebnisse an n-GIP/GaAs . . . 105
5.4 Ergebnisse an InP . . . 107
5.4.1 Kennlinien und Mott-Schottky-Messungen . . . 107
5.4.2 Impedanzmessungen . . . 108

6 Diskussion 112
6.1 Modell mit Selbstaustauschprozeß: Hintergrund . . . 112
6.1.1 Simulationsbedingungen . . . 115
6.2 Vergleichbarkeit . . . 119
6.3 Thermionische Begrenzung . . . 123
6.4 Steigung der Kennlinien . . . 125
6.5 Geschwindigkeitskonstanten . . . 127

7 Zusammenfassung 134

A Zur Auswertung von Mott-Schottky-Messungen 137

B Adsorption 138
B.1 Adsorptionsisotherme . . . 138
B.2 Flachbandpotential unter Stromfluß . . . 140

C Simulationsergebnisse 143

Literaturverzeichnis 148

Danksagungen

Herzlicher Dank gilt meinem „Doktorvater“ Herrn Prof. Dr. R. Memming, der mir die Durchführung der experimentellen Arbeiten am ISFH in Hannover und die Promotion an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg ermöglicht hat. Bei zahlreichen Gesprächen in angenehmer Atmosphäre vermittelte er mir viel von seinem photoelektrochemischen Wissen, wies dabei immer wieder auf offene und ungeklärte Fragen der Elektrochemie hin und gab damit meiner Arbeit erst die entscheidende Richtung.

Durch die Gewährung großer experimenteller Freiräume bei gleichzeitiger Zurverfügungstellung seines fachkundigen Wissens bei allen experimentellen und theoretischen Problemen wußte ich mich bei Herrn Dr. Rolf Reineke-Koch immer in guten Händen. Ganz besonders dankbar bin ich ihm für die vielen instruktiven Diskussionen und Anregungen, nicht zuletzt aber auch für die von Beginn an herrschende Klarheit über die Finanzierung dieser Arbeit.

Vielmals gedankt sei meinem Vorgänger am Impedanzmeßplatz, Dr. Ingo Uhlendorf, für seine Begleitung bei den ersten elektrochemischen Messungen, sein ständiges Interesse am Fortgang meiner Arbeit, und nicht zu vergessen für seine moralische Unterstützung bei der Entscheidung, auf nichtwäßrige Lösungsmittel umzusteigen. Von seinen Erfahrungen und Vorarbeiten auf dem Gebiet der Impedanzspektroskopie habe ich vor allem zu Beginn meiner experimentellen Arbeiten häufig profitiert.

Für seine beständige Geduld und die zahlreichen Hilfestellungen bei den ersten Gehversuchen einer Physikerin im Chemielabor sowie die vielen fachlichen und außerfachlichen Diskussionen danke ich meinem Kollegen und Freund Christian Wirts, mit dessen Hilfe ich einige Hemmschwellen gegenüber der Chemie abbauen konnte.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Kollegen Dr. Andreas Meier, dessen ständige Diskussionsbereitschaft mir vor allem in der schwierigen Phase der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse eine große Hilfe war. Die erschwerte Bedingung durch getrennte Arbeitsplätze auf zwei verschiedenen Kontinenten war dank Internet und E-Mail kein Hindernis für eine fruchtbare Zusammenarbeit und einen regen Austausch von Ideen und Gedanken, der häufig auch über den wissenschaftlichen Rahmen hinausging. Danken möchte ich auch all seinen Kolleginnen und Kollegen am NREL, die an der Kooperation beteiligt waren, vor allem Dr. A. J. Nozik für das Ermöglichen der Zusammenarbeit, Dr. D. C. Selmarten für die QCM-Messungen und nicht zuletzt Dr. B. B. Smith für die das kinetische Modell unterstützenden theoretischen Berechnungen.

Durch das gute und freundschaftliche Arbeitsklima am ISFH in Hannover und die fröhlichen, außerbetrieblichen Aktivitäten entstanden Freundschaften, die mich sicher über den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit hinaus begleiten werden. Allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des ISFH sei für diese angenehmen Rahmenbedingungen herzlich gedankt.

Last but not least: Großer Dank gilt meinem ganz persönlichen „Rechnerexperten“, der mir die Hürden beim Datentransfer vom Mac zum PC aus dem Weg räumte und bei allen Rechnerproblemen hilfreich und tatkräftig zur Seite stand. Vor allem aber die schönen gemeinsamen Wochenenden und das Zusammenleben im vergangenen Jahr gaben mir die Kraft, diese Arbeit zu erstellen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse entstanden im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes, der ich an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung danken möchte.

Übersicht über häufig verwendete Bezeichnungen

Symbole

A	Fläche
A_R	Richardsonkonstante
$c_{red,ox}$	Konzentrationen der Redoxformen
C_{sc}	Raumladungskapazität
C_{ad}	Kapazität der adsorbierten Spezies
C_{ww}	Wechselwirkungskonstante zwischen adsorbierten und freien Molekülen
$D_{red,ox}$	Diffusionskoeffizienten
$\mathcal{D}_{red,ox}$	Zustandsdichte des Redoxsystems
e	Elementarladung
e^-, h^+	Elektronen, Löcher
E_g	Energie der Bandlücke
$E_{c,v}$	Energie der unteren Leitungsband- bzw. oberen Valenzbandkante
E_F	Fermi-Energie der Elektronen
E_{00}	Energie des Standardredoxpotentials
F	Faradaykonstante
G	Freie Energie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
H	relative Quantenausbeute
i	$\sqrt{-1}$
j	Stromdichte
j_c^+	positive Stromdichte über das Leitungsband
j_c^-	negative Stromdichte über das Leitungsband
j_v	Stromdichte über das Valenzband
j_{rec}	Rekombinationsstromdichte
j_{lim}	Diffusionsgrenzstromdichte
j_F	Faraday'sche Stromdichte
j_{ph}	Photostromdichte
j_{th}	thermionische Stromdichte
k	Boltzmannkonstante
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (mit entsprechender Indizierung)
K	Konstante = $e^2 A/kT$
m_e, m^*	Ruhemasse des Elektrons, effektive Masse des Elektrons

n	Idealitätsfaktor
n_0, n_s	Elektronenkonzentration im Gleichgewicht und an der Oberfläche
N_{ad}^{max}	Zahl der maximal vorhandenen Adsorptionsplätze
N_{ad}	Zahl der adsorbierten Moleküle
$N_{c,v}$	effektive Zustandsdichte des Leitungs- bzw. Valenzbandes
p_0, p_s	Löcherkonzentration im Gleichgewicht und an der Oberfläche
R_{ct}	Ladungsdurchtrittswiderstand
R_s	Serienwiderstand
R_{th}	thermionischer Widerstand
t	Zeit
T	absolute Temperatur
u	Formelumsätze
U	Spannung
U_E	Elektrodenpotential
U_{fb}	Flachbandpotential
U_0	Redoxpotential der Lösung
v	Bildungsraten
v_{scan}	Potentialvorschubgeschwindigkeit
Y	Admittanz
Z	Impedanz
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
Z_F	Impedanz eines Faraday'schen Prozesses
Z_F^*	Pseudo-Faraday'sche Impedanz bei Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen
Z_w	Warburgimpedanz
δ	Verschiebung
δ_N	Nernst'sche Diffusionsschichtdicke
Δ	Variation (komplexwertige Amplitude), Differenz
ϵ, ϵ_0	relative Dielektrizitätskonstante, Dielektrizitätskonstante des Vakuums
λ	Reorientierungsenergie
ν	Frequenz
ν_{kin}	kinematische Viskosität
ω	Kreisfrequenz
Ω	Rotationsgeschwindigkeit der Elektrode

$\Delta\phi_b$	Barrierenhöhe
$\Delta\phi_{sc}$	Spannungsabfall über der Raumladungszone
σ_0	Parameter der Warburgimpedanz
θ	Bedeckungsgrad
θ_+	Bedeckungsgrad mit oxidierter Spezies
θ_0	Bedeckungsgrad mit reduzierter, neutraler Spezies
τ	Zeitkonstante

Abkürzungen

ACN	**Ac**eto**n**itril
CPE	**C**onstant **P**hase **E**lement
EC0	Ersatzschaltbild 0 (**E**quivalent **C**ircuit) (s. Abb. 2.6); EC1 s. Abb. 2.7; EC6 s. Abb. 4.17(b); EC9 s. Abb. 2.8; EC20 s. Abb. 4.13
EIS	**E**lectrochemical **I**mpedance **S**pectroscopy
IMPS	**I**ntensity **M**odulated **P**hotocurrent **S**pectroscopy
QCM	**Q**uarz **C**rystal **M**icrobalance
EQCM	**E**lectrochemical **Q**uarz **C**rystal **M**icrobalance
$TBABF_4$	Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat; -PF_6: -hexafluorophosphat

Indizierungen

c, v	Leitungsband (conduction band), Valenzband (valence band)
n, p	hochgestellt: n- bzw. p-Elektrode tiefgestellt: Elektronen bzw. Löcher
ph	unter Belichtung
red, ox	reduzierte bzw. oxidierte Spezies betreffend
s	Oberfläche, Grenzfläche (surface)
sc	Raumladungszone (space charge)
se	Selbstaustausch (self exchange)
th	thermionisch
$-$	hochgestellt: kathodisch
$+$	hochgestellt: anodisch tiefgestellt: oxidierte Spezies betreffend
0	hochgestellt: am Ruhepotential = Redoxpotential im Dunkeln tiefgestellt: neutrale Spezies betreffend
00	am Standardredoxpotential

Kapitel 1

Einleitung

Eine der dringlichsten Fragen, die es zur Zeit zu klären gilt, ist die nach der globalen Energieversorgung von morgen. Nahezu alle Probleme, die die Menschheit heute beschäftigen und sie ängstigen, wie die Klimaveränderung, die Umweltzerstörung in jedweder Hinsicht, das Bevölkerungswachstum aber auch die Armut lassen sich auf diese zentrale Frage zurückführen.

Die Notwendigkeit des Einsatzes von Energie in der gesellschaftlichen Entwicklung ist nicht zu leugnen und auch nicht zu ändern. Was aber zu ändern ist, ist die Art, wie man mit vorhandenen Energiereserven umgeht. Da klar ist, daß die Nutzung konventioneller Energien zur Zerstörung unseres Lebensraumes führt und ein sparsamerer Umgang diese Zerstörung nur hinauszögern, nicht aber aufhalten kann, müssen Alternativen gefunden und vor allem auch genutzt werden. Neben der Erschließung von Wasser- und Windenergie bietet dabei die Sonne, die, wie von Wilhelm Ostwald schon 1909 erkannt wurde, mit ihrer Strahlung beständig „freie Energie sendet“, die wohl wichtigste Alternative. Die kurzsichtige Denkweise der Politiker, welche sich meist nur mit Zeiträumen bis zur nächsten Wahl beschäftigen, und der Industriellen, die primär nach mehr Umsatz und mehr Gewinn streben, ließen bisher eine Entwicklung zur Reintegration des Menschen in die Natur durch einen Umstieg von der Nutzung fossiler Energieträger auf regenerative Energien nicht zu. Für ein dauerhaftes Überleben der Menschheit in einer intakten Umwelt ist aber gerade eine derartige Entwicklung unumgänglich, und es bedarf eines Umdenkens in den Rängen der Politik und der Wirtschaft.

Argumente, wie die Umstellung der gesamten Energieversorgung der Menschheit auf Sonnenenergie sei unrealistisch, kann man laut Hermann Scheer nur mit folgender Antwort begegnen: Entweder bedeutet dieses Argument, „daß im Gegensatz dazu die Selbstzerstörung der Menschheit real unausweichlich sei; oder daß es andere, realistischere Möglichkeiten zum humanen Überleben der einen Menschheit gibt.“ Solche Möglichkeiten sind aber bis heute nicht zu sehen [Sch93].

Folglich kann die Lösung der zentralen Frage nach der Energieversorgung nur durch eine gemeinsame Anstrengung aller erreicht werden: Die Politiker müssen durch Gesetze den Weg ins solare Zeitalter ebnen und fördern, die Wirtschaft muß ihrer Verantwortung der Gesellschaft und der Umwelt gegenüber gerecht werden und Produktionsmethoden auf eine ökologische Basis umstellen, der Beitrag der Gesellschaft liegt in einer Änderung ihrer Lebensweise zu energiebewußtem und resourcenschonendem Handeln, und nicht zuletzt ist es die Aufgabe der Wissenschaft, jeden sich auftuenden Weg zur

Nutzung regenerativer Energie zu erforschen. Zeigt sich dabei ein in irgendeiner Weise erfolgversprechender Weg, so muß sie desweiteren darauf drängen, daß dieser auch beschritten wird.

Einer dieser Wege ist durch die Umwandlung von Solarenergie in elektrische oder chemische Energie mit Hilfe von photoelektrochemischen Solarzellen gegeben [Mem90]. Stichworte wie „solarer Wasserstoff“ oder „Photokatalyse“ gewinnen immer mehr an Bedeutung. Wie so häufig bei noch relativ jungen Forschungsgebieten sind allerdings auch hier einige fundamentale Grundlagen noch nicht verstanden und geklärt. Diese Arbeit wird daher in der Hoffnung erstellt, einen Beitrag zum besseren Verständnis photoelektrochemischer Prozesse zu leisten und damit diesem Wissenschaftsgebiet den Weg in die Anwendung zu ebnen.

Von grundlegender Bedeutung für die Anwendungen der Photoelektrochemie ist die Kenntnis von Reaktionsmechanismen und deren Geschwindigkeitskonstanten, da man mit diesem Wissen z.B. gezielt sowohl die Stabilität von photoelektrochemischen Solarzellen und deren Wirkungsgrade als auch Prozesse wie Photoätzen von Halbleitern, Photodetoxifikation von Abwässern und lichtinduzierte Metallabscheidung in der Halbleitertechnologie verbessern kann. In letzter Zeit wird daher mit verschiedenen Mitteln versucht, Werte für die Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. Im Idealfall lassen sich diese aus der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Redoxreaktion bestimmen [Mem94]. Häufig tritt dabei jedoch die Schwierigkeit auf, daß die Kennlinien nicht die von der Theorie vorhergesagte Steigung von 60 mV/Dekade aufweisen, so daß Rückschlüsse auf die Geschwindigkeitskonstanten fraglich sind.

Eine universellere Methode zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten stellt die Impedanzspektroskopie dar. Zusammen mit anderen in der Elektrochemie gängigen Untersuchungsmethoden wie Cyclovoltammetrie, Strom-Spannungs-Messungen, Spannungs-Sprung-Messungen und Kapazitätsmessungen, deren Ergebnisse in die Modellfindung für die Auswertung solcher Spektren einbezogen werden, bietet die potentialabhängige Impedanzspektroskopie in Kombination mit dem Vergleichbarkeitsprinzip die Möglichkeit, Geschwindigkeitskonstanten auch für kompliziertere Systeme mit mehreren Reaktionsschritten zu bestimmen.

Ziel dieser Arbeit war es, diese bisher am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt weniger häufig eingesetzte Methode der Impedanzspektroskopie weiter zu etablieren und mit Hilfe von Intensitätsmodulierter Photostromspektroskopie und dem Vergleichbarkeitsprinzip die Kinetik an verschiedenen Halbleiter-Elektrolyt-Systemen zu klären. Insbesondere ging es um die experimentelle Überprüfung vorhandener theoretischer Modelle zum Ladungstransfer am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt durch die Ermittlung konkreter Werte für die Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Systeme.

Aus diesem Grunde wurden für die Untersuchungen Redoxsysteme gesucht, die sich möglichst ideal verhalten und durch einen einfachen Ladungstransfer auszeichnen. Dabei besteht zum einen Interesse an Systemen, deren Redoxpotential nahe an der Valenzbandkante liegt, da diese Systeme die Voraussetzungen für den Einsatz in photoelektrochemischen Solarzellen erfüllen [RK], zum anderen an Systemen, deren Redoxpotential eher in der Mitte der Bandlücke oder näher am Leitungsband liegt, weil diese kinetisch kontrollierten Systeme sich besser für das Studium der Grenzflächenkinetik eignen als diffusionskontrollierte.

Die Auswahl an Redoxsystemen in wäßriger Lösung ist allerdings begrenzt, da anodisch häufig die Auflösung des Halbleiters und kathodisch die Wasserstoffentwicklung den Redoxprozeß stört. Daher konzentrierten sich die Untersuchungen auf Systeme in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln, und zwar insbesondere auf Systeme in Acetonitril. Acetonitril eignet sich aufgrund seiner für nicht-wäßrige Lösungsmittel recht hohen Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon = 36$) in Kombination mit einer recht guten Löslichkeit von organischen Salzen und hoher Ionenleitfähigkeit sehr gut für elektrochemische Untersuchungen [Saw75]. Zudem bietet dieses aprotische Lösungsmittel ein Polarisationsfenster von etwa 3.5 V in Verbindung mit Alkylammoniumsalzen, wodurch eine Vielfalt von Redoxsystemen zur elektrochemischen Untersuchung zur Verfügung steht. Hier boten sich unter anderem gerade die Metallocene an, da sie im Allgemeinen als nicht-adsorbierende, outer-sphere Redoxsysteme gelten, bei denen man einen einfachen Ladungstransfer erwartet. Vor allem Ferrocen, dessen Redoxpotential nahe an der Valenzbandkante von GaAs liegt, und Cobaltocen mit einem Redoxpotential nahe an der Leitungsbandkante sind dabei sehr interessant. Beide Systeme unterscheiden sich nur durch das Zentralatom, der Cyclopentadienylkomplex ist bei beiden gleich, so daß die Hoffnung bestand, die Kinetik in Abhängigkeit von der Lage des Redoxpotentials untersuchen zu können. Zudem existieren weitere Derivate dieser Komplexe mit leicht unterschiedlichen Redoxpotentialen, die für weitergehende Untersuchungen in dieser Richtung zu Verfügung stehen.

Da sich bei GaAs immer wieder die Frage stellt, warum die Vorwärtsströme an der n-Elektrode häufig thermionisch begrenzt, d.h. also sehr groß sind, wurden abschließend vergleichende Messungen an niedrigdotiertem n-GaAs und an InP durchgeführt, um zum einen zu überprüfen, ob hierfür Tunnelströme verantwortlich gemacht werden können, und zum anderen, um an dem von der Bandlücke und Bandlage dem GaAs sehr ähnlichen InP zu testen, ob hier ebenfalls derartig hohe Ströme und damit hohe Geschwindigkeitskonstanten gefunden werden.

In dieser Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen kurz erläutert und weiterführende Literatur vorgestellt. Nach der Beschreibung des experimentellen Aufbaus und der Versuchsbedingungen in Kapitel 3 folgen die Ergebnisse der Untersuchungen mit ihrer Auswertung und Diskussion. Dabei wird zuerst das System Halbleiter/Ferrocen vorgestellt, aus dessen detaillierter Behandlung die Ableitung eines kinetischen Modells für den Ladungstransfer erfolgt, welches auch auf die Auswertung der Ergebnisse mit Cobaltocen anwendbar ist. Da alle Systeme sich sehr ähnlich verhalten, werden die Ergebnisse der Auswertung gemeinsam in einem abschließenden Kapitel diskutiert und ein Résumé für diese Arbeit gezogen.

Kapitel 2

Theorie

Obwohl die Grundlagen der Elektrochemie seit nahezu 100 Jahren von Wissenschaftlern wie Helmholtz, Stern, Gouy, Chapman, Gerischer oder Marcus erforscht werden und sich die Halbleiterphysik vor fast 50 Jahren zu entwickeln begann, sind auch heute noch nicht alle Fragen der Photoelektrochemie, also der Kombination beider Fachgebiete, vollständig geklärt. Seit mehr als 40 Jahren wird im Bereich der Photoelektrochemie geforscht, und fundamentale Grundlagen wie Rekombinationsprozesse, Steigung von Strom-Spannungs-Kennlinien und Bestimmung von Flachbandpotentialen sind lange bekannt und mit Namen wie Shockley, Read, Tafel, Mott und Schottky verknüpft. Trotzdem stellen sich immer wieder Fragen wie etwa nach den Gründen für die Abweichung der Neigung von Strom-Spannungs-Kennlinien von den theoretisch erwarteten 60 mV/Dekade, oder wie groß Geschwindigkeitskonstanten für Redoxprozesse am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt überhaupt sein können.

Im Folgenden wird auf aktuelle Fragestellungen eingegangen und es werden die grundlegenden und für das Verständnis dieser Arbeit wichtigen Zusammenhänge erläutert. Anschließend folgen die Beschreibung der theoretischen Grundlagen der bei dieser Arbeit hauptsächlich benutzten Methoden der **E**lektrochemischen **I**mpedanz**s**pektroskopie (EIS) und **I**ntensitäts**m**odulierten **P**hotostrom**s**pektroskopie (IMPS) sowie Erläuterungen zum Vergleichbarkeitsprinzip, welches bei der Auswertung der Spektren eine wesentliche Rolle spielt.

2.1 Aktuelle Fragestellungen

Ein Problem, das die Photoelektrochemiker in den letzten Jahren stark beschäftigt, das aber immer noch nicht hinreichend geklärt ist, ist die theoretische Bestimmung von oberen Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten von Redoxreaktionen am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt (s. a. Kap. 2.2.2) und deren experimentelle Überprüfung. Die Kenntnis solcher Geschwindigkeitskonstanten ist für verschiedene Anwendungsbereiche wie z.B. die Entwicklung photoelektrochemischer Solarzellen oder das Photoätzen von Halbleitern in der Halbleiterfertigung von großer Bedeutung, da man mit ihrer Kenntnis gezielt optimale Systeme auswählen bzw. Prozesse verbessern kann.

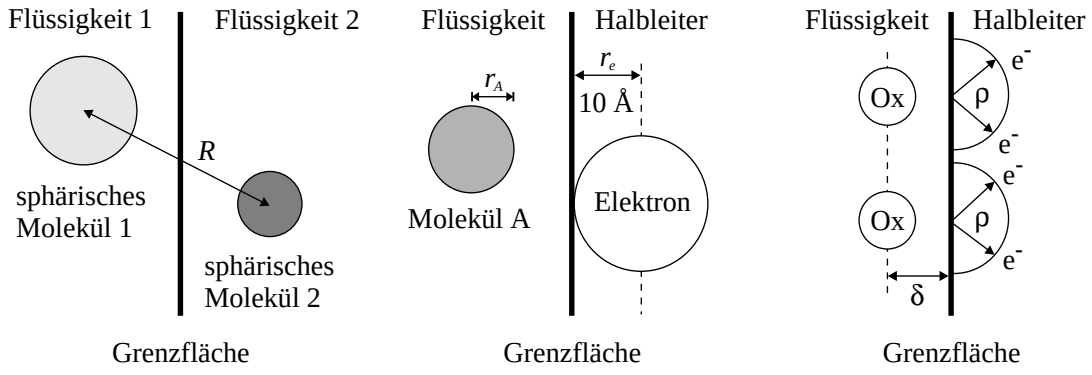


Abb. 2.1: Schematische Darstellung verschiedener Modelle zur Beschreibung von Ladungstransferprozessen. Das Marcus-Modell aus Abbildung a) liefert die Grundlage für das in Abbildung b) gezeigte Lewis-Modell. Einzelheiten zu den Modellen sind im Text erläutert.

Wünschenswert wäre es, mit Modellen für den Ladungstransfer, welche verschiedene Effekte wie Adsorption, Konzentrationsgradienten oder eine unterschiedlich starke Kopplung der Reaktionspartner berücksichtigen, theoretische Voraussagen über die Höhe der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten machen zu können, um aus experimentell ermittelten Werten für die Geschwindigkeitskonstanten auf die möglichen Reaktionsmechanismen zurückzuschließen. Dadurch ließe sich schneller entscheiden, ob ein System für einen bestimmten Prozeß geeignet ist oder nicht.

Da die Prozesse am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt sowohl von der Ladungsträgerkonzentration an der Elektrodenoberfläche als auch von der Volumenkonzentration des Redoxsystems abhängen, handelt es sich bei den dabei auftretenden Geschwindigkeitskonstanten in der Regel um Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung mit der Dimension [$cm^4\ s^{-1}$]. Läuft eine Reaktion über adsorbierte Zwischenprodukte, so geht statt der Volumenkonzentration die Zahl der auf der Fläche adsorbierten Moleküle in die Rate ein, wodurch sich die Dimension der Geschwindigkeitskonstanten auf [$cm^3\ s^{-1}$] ändert. Im Gegensatz zum Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt liegen am Metall-Elektrolyt-Kontakt Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung vor, da hier die zur Verfügung stehende Elektronenkonzentration nicht begrenzt ist. Der Prozeß hängt dann nur von der Volumenkonzentration bzw. der Oberflächenkonzentration des Redoxsystems ab, so daß sich für die Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Kinetik Dimensionen von [$cm\ s^{-1}$] bzw. [s^{-1}] ergeben. Im Allgemeinen wird bei Modellentwicklungen zunächst der einfachste Fall eines Ladungstransfers zu einem nicht-adsorbierenden Redoxsystem betrachtet, wodurch die im Folgenden auftretenden Geschwindigkeitskonstanten die Dimension [$cm^4\ s^{-1}$] besitzen.

Die grundlegenden Überlegungen zur Entwicklung derartiger Modelle gehen auf Marcus zurück, der ein Modell zur Beschreibung des Ladungstransfers zwischen zwei verschiedenen Molekülen, die sich auf entgegengesetzten Seiten einer Grenzfläche zweier unmischbarer Flüssigkeiten befinden, entwickelte [Mar64, Mar65, Mar90, Mar91]. In die Berechnungen der Geschwindigkeitskonstante für den Elektronentransfer nach diesem bimolekularen Modell geht nur die Abhängigkeit vom Abstand R der beiden Moleküle ein (s. Abb. 2.1a). Andere Abhängigkeiten wie die von den Abständen der Moleküle von der Grenzfläche, Winkelabhängigkeiten und Konzentrationsgradienten in der Lösung werden nicht berücksichtigt. Für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung

erhält man damit einen Wert $< 10^{-17}$ cm^4 s^{-1} [Smi96].

Ein von Lewis vorgestelltes Modell zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt [Lew91, Pom96] baut auf dieses Modell von Marcus auf. Die beiden Moleküle in der Flüssigkeit werden dabei von einem Molekül mit Radius r_A elektrolytseitig und einem lokalisierten Elektron mit Radius r_e halbleiterseitig ersetzt, wobei sich das Elektron direkt an der Halbleiteroberfläche befindet, diese jedoch nicht durchdringen kann (s. Abb. 2.1b). Mit diesem Modell läßt sich ein oberer Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung des Ladungstransfers am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt berechnen, der in der Größenordnung von $10^{-16} - 10^{-17}$ cm^4 s^{-1} liegt.

Ein etwas anderer Ansatz von Gerischer [Ger91] wird nicht von einer Flußgleichung abgeleitet wie die Modelle von Marcus und Lewis, sondern geht davon aus, daß ein Elektronentransfer zwischen einem Redoxsystem und einem Halbleiter dann auftreten kann, wenn sich das Redoxmolekül in einem Abstand δ von der Grenzfläche aufhält und sich Elektronen in einem Abstand ρ von dem Punkt auf der Grenzfläche gegenüber dieser Redoxspezies befinden (s. Abb. 2.1c). Dabei ist ρ der maximale Abstand der Elektronen von der Grenzfläche, bei dem ihre Wellenfunktion noch in den Elektrolyten reicht und dabei noch ausreichend mit dem Redoxsystem wechselwirkt. Da die Abschätzung dieses Abstandes ρ schwierig und fragwürdig ist, gibt Gerischer gleich ein alternatives Modell an, bei dem die Redoxionen in einem Abstand δ von der Grenzfläche mit einem Wirkungsquerschnitt σ mit den Elektronen reagieren können, wobei die Elektronen eine mittlere Geschwindigkeit $\overline{u}_x$ senkrecht zur Elektrodenfläche besitzen. Aber auch der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion ist in keiner Weise bekannt und kann nur abgeschätzt werden.

Alle drei Modelle werden detailliert diskutiert und kritisiert in einem Artikel von Smith et al. [Smi96]. Hauptkritikpunkt an allen drei Modellen ist dabei, daß Größen wie der Transmissionskoeffizient κ, das elektronische Kopplungsmatrixelement H und die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer $\Delta G^{\ddagger}$ nicht realistisch und konsequent betrachtet werden und keine Konzentrationsprofile in die Theorien mit eingehen. Smith et al. gehen in ihrem Artikel von dem gleichen Ansatz aus wie Marcus, berücksichtigen allerdings in ihrem Ausdruck alle Abstands- und Winkelabhängigkeiten sowie Konzentrationsgradienten in der Lösung. Der von Marcus erhaltene Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers zwischen den beiden Molekülen gilt laut Marcus im adiabatischen Grenzfall, also bei starker elektronischer Kopplung der Moleküle und schnellem Ladungstransfer, wobei das elektronische Gleichgewicht zwischen den Molekülen nicht gestört wird. Die Berechnungen von Smith zeigen dagegen, daß man den von Marcus angegebenen Ausdruck nur unter bestimmten Voraussetzungen als den nicht-adiabatischen Grenzfall des Ladungstransfers aus ihrer allgemeineren Gleichung erhält. Von Marcus wird also der Fall schwacher elektronischer Kopplung, bei dem nur selten ein Elektronentransfer stattfindet, beschrieben. Ein Vergleich der nach Marcus berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit den von Smith unter Benutzung der gleichen Parameter berechneten zeigt dann auch, daß man allein durch Berücksichtigung des vollständigen Transmissionskoeffizienten Werte erhält, die eine Größenordnung über den nach Marcus berechneten Werten liegen. Die Einberechnung von Konzentrationsgradienten kann zur weiteren Erhöhung der Werte führen.

Diesen von Smith als stark vereinfachtes Modell bezeichneten Ansatz von Marcus überträgt Lewis auf ein physikalisch viel komplizierteres System, den Halbleiter-Elektrolyt-

Kontakt [Lew91, Pom96]. Dabei ersetzt er ein Molekül und die es umgebende Flüssigkeit durch ein Elektron in einem Halbleiter. Die dabei gemachte Annahme, daß das Elektron eine räumliche Ausdehnung von 20 Å besitzt und sich sein Zentrum nicht näher als 10 Å an die Grenzfläche annähern kann, also die Grenzfläche auch nicht durchdringen kann, wird von Smith et al. [Smi96] stark kritisiert, da sie in keiner Weise mit den streng konventionellen Quantenmodellen für die elektronische Kopplung eines Moleküls mit einem Halbleiter übereinstimmt. Die trotzdem mit den von Lewis benutzten Parametern durchgeführten Berechnungen der Geschwindigkeitskonstante für den Ladungstransfer am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt mit der von Smith bestimmten Gleichung [Smi96] ergeben auch hier eine Diskrepanz zu den von Lewis angegebenen Werten [Lew91, Pom96] von bis zu 2 Größenordnungen. Wird bei Smith auch noch berücksichtigt, daß das Elektron in die Grenzfläche eindringen kann, so erhöhen sich die Werte um eine weitere Größenordnung. Zudem werden weder bei Marcus noch bei Lewis und Gerischer Effekte wie zum Beispiel die Chemisorption einer Spezies in Betracht gezogen, wodurch sich die Geschwindigkeitskonstanten um Größenordnungen erhöhen können. Ebenso wie das Modell von Gerischer, bei dem nach [Smi96] die Definition der benutzten Parameter nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ sehr problematisch ist, bezeichnet Smith das Modell von Lewis als physikalisch nicht gerechtfertigt.

Die gleichen Autoren stellen in [Smi97] neue Modelle und Simulationen für den Elektronentransfer am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt vor, in denen die elektronische Struktur der Reaktionspartner und die Dynamik des gesamten Systems berücksichtigt wird. Sie erhalten dabei einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers von 10^{-15} cm^4 s^{-1}, also 1 bis 2 Größenordnungen größer als der von Lewis vorhergesagte Wert. Dieser Wert wurde für eine sogenannte „outer-sphere“ Redoxreaktion bestimmt, also für einen einfachen Einelektronen-Ladungstransfer zu einem nicht spezifisch adsorbierten Redoxsystem, wie dies in den Theorien von Lewis und Gerischer ebenfalls der Fall ist. Zudem werden keine Konzentrationsgradienten in der Lösung berücksichtigt. Wird das Modell entsprechend erweitert, so wird eine weitere Erhöhung des Wertes erwartet. Mit ihren aufwendigen Simulationen sind Smith et al. in der Lage, auch derartige Effekte zu berücksichtigen und damit theoretische Voraussagen über die Höhe von Geschwindigkeitskonstanten für bestimmte Prozesse zu machen.

Auf der experimentellen Seite können heute mit unterschiedlichen Methoden wie z.B. Lumineszenzmessungen, NMR oder Polarographie Geschwindigkeitskonstanten gemessen werden. Allerdings ist eine Schlußfolgerung auf die stattfindenden Prozesse meist nicht möglich, so daß eine Überprüfung der Theorien schwierig ist. Experimentelle Methoden, mit denen man dazu in der Lage ist, die aber an Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten noch nicht häufig angewandt wurden, sind die Impedanzspektroskopie und IMPS. Da die Form der Spektren in der Regel über die Zahl der Zwischenschritte des untersuchten Prozesses Auskunft gibt, lassen sich für die Auswertung konkrete kinetische Modelle mit einem vergleichbaren Frequenzverhalten entwickeln und damit Aussagen zu den Geschwindigkeitskonstanten bestimmter Prozesse machen.

Mit dieser Arbeit soll zur Klärung des Konflikts um die Geschwindigkeitskonstanten beigetragen werden, indem Impedanz- und IMPS-Messungen an verschiedenen Systemen durchgeführt und miteinander sowie mit den oben beschriebenen Modellen verglichen werden. Bevor aber die experimentelle Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten aus den EIS-Messungen vorgestellt wird, müssen erst einige Grundlagen der Photoelektrochemie behandelt werden.

2.2 Grundlagen der Photoelektrochemie

Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte lassen sich mit ähnlichen Mitteln wie Halbleiter-Metall-Kontakte, welche auch Schottky-Kontakte genannt werden, beschreiben. Da die letzteren bereits früher erforscht wurden als Halbleiter-Elektrolyt-Kontakte, kann man bei deren Beschreibung, zumindest wenn es um halbleiterseitige Effekte geht, auf eine große Anzahl von gut bekannten und experimentell bestätigten Gleichungen zurückgreifen. Eine ausführliche Darstellung dieser Thematik findet man bei Rhoderick und Williams *Metal-Semiconductor Contacts* [Rho88] und Sze *Physics of Semiconductor Devices* [Sze81].

Beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt muß beachtet werden, daß im Gegensatz zum Metall, wo eine konstante und im Vergleich zum Halbleiter um Größenordnungen höhere Ladungsträgerdichte vorliegt, im Elektrolyten mit einer Zustandsdichteverteilung gerechnet werden muß, wie sie von Gerischer [Ger60a, Ger60b, Ger61] abgeleitet wurde und in Abb. 2.2 zu erkennen ist. Bei dieser Zustandsdichteverteilung werden die besetzten Zustände durch $\mathcal{D}_{red}$ und die unbesetzten durch $\mathcal{D}_{ox}$ berücksichtigt, wobei man hier nicht von diskreten Energieniveaus ausgeht, sondern von einer Verteilung über einen bestimmten Energiebereich. Die Verteilung wird durch Fluktuationen in der Solvatationshülle der Redoxmoleküle hervorgerufen und kann mit Hilfe einer Gaußfunktion beschrieben werden [Mem94]:

$$\mathcal{D}_{ox} = \mathcal{D}^0_{ox} \exp\left(-\frac{(E - E_{00} - \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \tag{2.1}$$

$$\mathcal{D}_{red} = \mathcal{D}^0_{red} \exp\left(-\frac{(E - E_{00} + \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \tag{2.2}$$

$\mathcal{D}^0_{ox}$ und $\mathcal{D}^0_{red}$ sind die Werte an den Maxima der Zustandsdichten, welche symmetrisch im Abstand der Reorientierungsenergie λ oberhalb und unterhalb des Standardredoxpotentials E_{00} liegen. In der Reorientierungsenergie kommt die Stärke der Wechselwirkung der Moleküle mit dem Lösungsmittel zum Ausdruck. Da diese Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel viel stärker ist als diejenige von Atomen mit ihrer Umgebung im Festkörper, fällt der Unterschied der energetischen Lage von besetzten und unbesetzten Zuständen im Elektrolyten deutlich größer aus als bei analogen Differenzen im Festkörper. Weiterhin findet in der Reorientierungsenergie auch die Energieänderung des oxidierten oder reduzierten Moleküls selbst Berücksichtigung, wobei sich dies in einer unterschiedlichen Struktur von oxidierter und reduzierter Spezies bemerkbar macht. Tritt eine derartige Strukturänderung nicht auf, so spricht man von einem „outer-sphere“ Redoxsystem. Die Reorientierungsenergie wird dann allein durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bestimmt. Bei der Herleitung der Gleichungen 2.1 und 2.2 wird angenommen, daß der Ladungstransfer bei einer Redoxreaktion viel schneller ist als die Schwingungen des Moleküls und der Solvathülle, d.h. es wird das Frank-Condon-Prinzip zugrunde gelegt.

Während beim Halbleiter-Metall-Kontakt die Ladungsträgertransportmechanismen im Halbleiter die Strom-Spannungs-Charakteristik bestimmen, ist es beim Kontakt zum Elektrolyten normalerweise die Kinetik an der Grenzfläche. Ein weiterer Unterschied

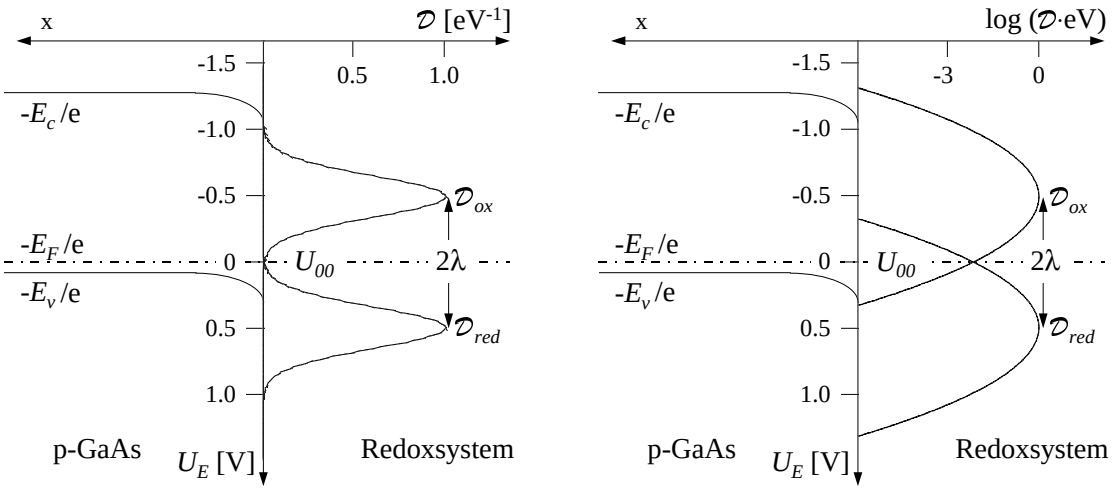


Abb. 2.2: Modell eines Halbleiter-Elektrolytkontaktes: links ist der energetische Verlauf der Bänder des Halbleiters in Abhängigkeit vom Abstand x von der Elektrodenoberfläche dargestellt (hier p-GaAs), rechts die auf 1 eV^{-1} normierten Zustandsdichten des Elektrolyten. Die Maxima der Zustandsdichten der oxidierten und der reduzierten Form unterscheiden sich um das Doppelte der Reorientierungsenergie λ. Die Überlappung der Zustandsdichten miteinander und mit den Bändern des Halbleiters ist in der linearen Auftragung kaum erkennbar (linkes Bild), in logarithmischer Darstellung (rechtes Bild) läßt sich die Überlappung bei Auftragung der Zustandsdichten bis 10^{-6} eV^{-1} gut feststellen.

zum Halbleiter-Metall-Kontakt besteht darin, daß bei diesen im Fall von III-V-Halbleitern wie GaAs Fermi-level pinning beobachtet wird, d.h. die Barrierenhöhe solcher Kontakte ist für einen bestimmten III-V-Halbleiter unabhängig vom Metall [Sze81, S. 275f]. Beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt sind dagegen in der Regel die Bandpositionen durch den Elektrolyten bestimmt, so daß bei geeigneter Wahl des Redoxsystems auch Minoritätsladungsträgerprozesse beobachtet und untersucht werden können. Die Barrierenhöhe ist hier also durch das Redoxsystem bestimmt. Eine Einführung in diese elektrochemischen Grundlagen geben Miller et al. in *Surface Electron Transfer Processes* [Mil95] und Hamann und Vielstich in ihrem zweibändigen Werk *Elektrochemie* [Ham81]. Einen Überblick über die wichtigsten elektrochemischen Untersuchungsmethoden und deren theoretische Grundlagen findet man außerdem in dem Buch *Untersuchungsmethoden in der Chemie* von Naumer und Heller [Nau90]. Desweiteren ist die Terminologie der Halbleiter-Elektrochemie in einem Artikel von Bard, Memming und Miller [Bar91] zusammengestellt und beschrieben.

2.2.1 Ladungstransport im Halbleiter

Da sich halbleiterseitige und elektrolytseitige Effekte getrennt behandeln lassen, soll nun zunächst der Ladungstransport im Halbleiter näher betrachtet werden. Eine Übersicht über verschiedene Ladungstransportmechanismen findet man bei R. Reineke [Rei88]. Die folgenden Überlegungen gelten für einen n-dotierten Halbleiter, können aber analog für p-dotierte Elektroden durchgeführt werden.

Durch den Kontakt des Halbleiters mit einem Elektrolyten entsteht genauso wie beim Kontakt mit einem Metall eine Verarmungszone im Halbleiter, da Elektronen solange den Halbleiter verlassen, bis die Fermi-Niveaus des Halbleiters und des Elektro-

lyten sich aneinander angeglichen haben. Die positiven Rümpfe der Donatoren bleiben zurück und bilden eine Schicht der Dicke δ_{sc}, die sogenannte Verarmungs- oder Raumladungszone. Damit Elektronen überhaupt für eine Reaktion an der Halbleiteroberfläche zur Verfügung stehen, müssen sie erst vom Halbleiterinnern durch diese Raumladungszone an die Oberfläche transportiert und anschließend vom Halbleiter emittiert werden. Der erste Prozeß wird von der Diffusion und Drift der Elektronen im elektrischen Feld der Raumladungszone bestimmt. Ist er limitierend, so läßt sich die Strom-Spannungs-Charakteristik nach der Diffusionstheorie von Wagner [Wag31] und Schottky und Spenke [Sch39] berechnen. Limitiert der zweite Prozeß, nämlich die Emission der Elektronen über die Barriere, den Transport, so berechnet sich die Strom-Spannungs-Charakteristik nach der Thermionischen Emissionstheorie von Bethe [Bet42]. Da man hierbei davon ausgeht, daß die Elektronen eine unendliche Mobilität besitzen und jedes Elektron, welches über eine ausreichende Energie verfügt, um die Barriere zu überwinden, auch vom Halbleiter emittiert wird, erhält man nach dieser Theorie einen für den Halbleiter maximal möglichen Strom. Nur durch Tunneleffekte und die Verringerung der Barrierenhöhe durch Bildladungen (Schottky-Effekt) kann dieser Strom noch vergrößert werden.

Da die Mobilität der Elektronen in GaAs mit 8500 V cm^{-2} s^{-1} verhältnismäßig groß ist (1500 V cm^{-2} s^{-1} für Silizium), geht man beim GaAs-Elektrolyt-Kontakt davon aus, daß der halbleiterseitige Strom durch den thermionischen Strom gegeben ist. Für diesen gilt [Rei87, Ash79]:

$$j_{th} = A_R T^2 \frac{m^*}{m_e} \exp\left(-\frac{\mathrm{e}\Delta\phi_{sc}}{n\mathrm{k}T}\right) \exp\left(-\frac{(E_c - E_F)}{n\mathrm{k}T}\right) \tag{2.3}$$

Dabei ist A_R die Richardson-Konstante (120 A K^{-2} cm^{-2}), T die absolute Temperatur in K, m^*/m_e ist die relative effektive Masse der Leitungsbandelektronen, $\Delta\phi_{sc}$ ist die Bandverbiegung, E_c die Leitungsbandkante im Innern der Elektrode, E_F die Fermi-Energie und n der Idealitätsfaktor, der ein Maß für die Abweichung der Steigung von den erwarteten 60 mV/Dekade einer idealen Kennlinie ist. Im Allgemeinen ist der Idealitätsfaktor im thermionischen Modell gleich eins. Beim Halbleiter-Metall Kontakt geht man davon aus, daß es neben dem durch Gl. 2.3 gegebenen Strom vom Halbleiter zum Metall auch noch einen Rückstrom

$$j_0 = A_R T^2 \, m^*/m_e \exp\left(-\frac{\mathrm{e}\Delta\phi_b}{n\mathrm{k}T}\right) \tag{2.4}$$

gibt, der allerdings nicht potentialabhängig ist, sondern nur durch die Barrierenhöhe $\Delta\phi_b$ bestimmt wird. Beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt ist diese durch die Differenz zwischen der Leitungsbandkante an der Oberfläche und dem Redoxpotential in der Lösung gegeben. Auch hier ist es notwendig, im Exponenten den Idealitätsfaktor einzuführen, welcher häufig von eins abweicht. Auf diese Tatsache wird weiter unten eingegangen (siehe Abschnitt 2.7). Die Strom-Spannungs-Charakteristik von Halbleiter-Metall-Kontakten kann quantitativ durch Gleichung 2.3 beschrieben werden, d.h. die Kinetik an diesen Grenzflächen ist extrem schnell und spielt somit keine Rolle.

Zur Definition der Vorzeichen für Energien und Potentiale beachte man die Abbildung 2.3. Wichtig zu bemerken ist, daß Elektrochemiker üblicherweise eine Potentialskala benutzen, während in der Festkörperphysik in der Regel mit Energien gerechnet

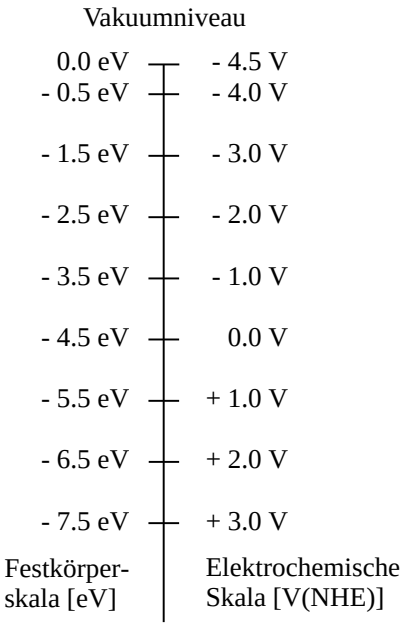


Abb. 2.3: Festkörperskala und Elektrochemische Skala im Vergleich. Zu beachten ist, daß es sich bei der Festkörperskala um eine Energieskala und bei der elektrochemischen Skala um eine Potentialskala handelt. NHE steht für *normal hydrogen electrode*. Dies ist die Standardreferenzelektrode in der Elektrochemie. Eine weitere häufig benutzte Bezugselektrode ist die Kalomelelektrode, deren Potential 241 mV positiv von der Wasserstoffelektrode liegt. In nichtwäßrigen Lösungsmitteln steht zum Beispiel das System Ferrocen/Ferrocenium mit seinem gut definierten Redoxpotential zur Verfügung. Dieses liegt etwa bei 0.66 V(NHE).

wird. Hinzu kommt, daß sich die Vorzeichenkonvention der Elektrochemiker von der der Festkörperphysiker unterscheidet. In der Festkörperphysik besitzen Elektronen im Unendlichen die Energie Null. In Atomen und Molekülen gebundene Elektronen haben negative Energien, die positiver werden, je mehr Energie ein Elektron erhält.

Die elektrochemische Energieskala ist dagegen so ausgerichtet, daß, wenn das Elektrodenpotential negativer wird, die Elektronen eine größere Energie haben und somit die Möglichkeit für eine Reduktion anwächst. Bei positiver Polarisation der Elektrode sinkt die Energie der Elektronen ab und die Oxidationsfähigkeit der Elektrode steigt an. Während die Energieskala der Festkörperphysiker sich auf das Vakuumniveau bezieht, wird in der Elektrochemie ein Referenzpotential eingeführt, welches durch ein stabiles Redoxsystem wie z.B. Wasserstoffionen an einer Platinelektrode (NHE *normal hydrogen electrode*) oder Quecksilber/Quecksilberchlorid in Kaliumchlorid (SCE *saturated calomel electrode*) definiert wird. Die Standardelektrode der Elektrochemie ist die NHE mit einem Potential von ca. -4.5 V gegen das Vakuumniveau.

Die in Gleichung 2.3 eingehende Bandverbiegung ist so definiert, daß sie für n-dotierte Elektroden positiv, für p-dotierte Elektroden dagegen negativ wird, also:

$$\Delta\phi_{sc} = U_E - U_{fb}, \tag{2.5}$$

wobei U_E das Elektrodenpotential mit $U_E = -E_F/\mathrm{e}$ und U_{fb} das Flachbandpotential des Halbleiters ist. Bestimmen läßt sich die Bandverbiegung über die Messung der Raumladungskapazität C_{sc}. Für diese gilt nach der sogenannten Mott-Schottky-Gleichung [Rho88, Sze81]:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{n_0\,\epsilon\epsilon_0\,\mathrm{e}}\left(|\Delta\phi_{sc}| - \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}}\right) \tag{2.6}$$

Bei der Auftragung von $1/C_{sc}^2$ gegen U_E erhält man also eine Gerade, aus deren Extrapolation von $1/C_{sc}^2 \to 0$ das Flachbandpotential $U_{fb,n}$ bestimmt werden kann:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} \to 0 \quad \Rightarrow \quad U_{fb,n} = U_E - \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}}. \tag{2.7}$$

Diese Betrachtungen gelten für n-dotierte Halbleiter, für p-dotierte Elektroden erhält man mit $|\Delta\phi_{sc}| = -(U_E - U_{fb,p})$ einen analogen Ausdruck:

$$U_{fb,p} = U_E + \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}}. \tag{2.8}$$

Um aus den Flachbandpotentialen die Energien der Bandkanten und damit die Energie der Bandlücke E_g zu bestimmen, muß noch der Abstand von Fermi-Niveau und Bandkante addiert werden, der sich aus der Dotierung n_0 (bzw. p_0) berechnen läßt [Sze81]:

$$E_c - E_F = -\mathrm{k}T \ln\left(\frac{n_0}{N_c}\right) \tag{2.9}$$

$$E_v - E_F = \mathrm{k}T \ln\left(\frac{p_0}{N_v}\right) \tag{2.10}$$

Allerdings gelten diese Gleichungen nur für den Fall, daß der Abstand größer als $3\mathrm{k}T$ ist. Andernfalls muß das komplizierte Fermi-Dirac Integral berücksichtigt werden [Sze81, S. 17f]. N_c und N_v sind die effektiven Zustandsdichten für das Leitungs- bzw. das Valenzband und betragen für GaAs $N_c = 4.7 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} und $N_v = 7.0 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}. Für p-GaAs der Dotierung $9 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} ergibt sich damit ein Abstand von etwa 110 mV. Der Abstand $E_c - E_F$ für die benutzte n-GaAs Elektrode der Dotierung $2.8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} ist vernachlässigbar gering.

2.2.2 Kinetik an der Oberfläche

Diesen wichtigen halbleiterseitigen Gleichungen stehen die die Kinetik an der Grenzfläche beschreibenden Gleichungen gegenüber. Einen Überblick über die Physikochemie an Halbleiter-Elektrolyt Kontakten und deren Anwendung geben Nozik und Memming in [Noz96], während Ladungstransferprozesse an diesen Grenzflächen in [Mem94] beschrieben werden. Bereits 1961 beschrieb Gerischer [Ger61] den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und Halbleitern und wies dabei auf die Bedeutung der Lage des Redoxpotentials relativ zu den Bandkanten hin. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, daß die Kinetik an der Oberfläche langsamer abläuft als der Ladungstransport im Halbleiter, so daß die Strom-Spannungs-Charakteristik ausschließlich durch die Kinetik bestimmt wird. Betrachtet man zunächst einen einfachen Ladungsdurchtritt übers Leitungsband, so läßt sich für den sogenannten Faraday'schen Strom schreiben:

$$j_F = \mathrm{e}\, k_c^+ N_c\, c_{red}^s - \mathrm{e}\, k_c^-\, n_s\, c_{ox}^s \tag{2.11}$$

Dabei sind k_c^- und k_c^+ die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reduktion und Oxidation mit der Dimension [cm^4 s^{-1}], c_{ox}^s und c_{red}^s sind die Konzentrationen der oxidierten und der reduzierten Spezies an der Oberfläche und n_s ist die Konzentration der Leitungsbandelektronen an der Oberfläche (s.a. Abb. 2.4). Für diese gilt:

$$n_s = n_0 \exp\left(-\frac{\mathrm{e}\,(U_E - U_{fb,n})}{\mathrm{k}T}\right) \tag{2.12}$$

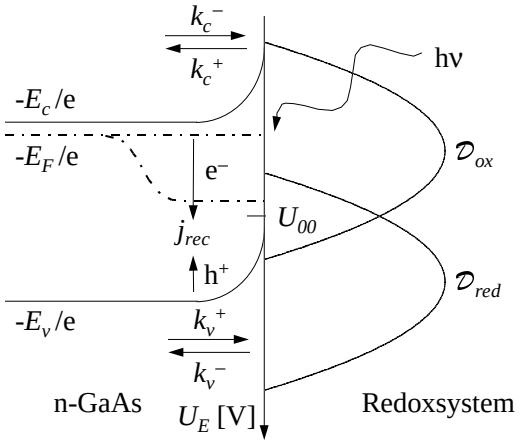


Abb. 2.4: Verschiedene Möglichkeiten des Ladungstransfers an einer n-Elektrode. Neben dem Majoritätsladungträgertransfer über das Leitungsband mit den Geschwindigkeitskonstanten k_c^- für die Reduktion und k_c^+ für die Oxidation durch Elektroneninjektion ist auch der Ladungstransfer über das Valenzband möglich. Durch Belichtung erzeugte Löcher können zur Oxidation führen (k_v^+), während bei ausreichender Überlappung von Valenzbandkante und Zustandsdichte der oxidierten Spezies auch eine Reduktion über das Valenzband durch Lochinjektion erfolgen kann (k_v^-). Die injizierten Löcher rekombinieren im Halbleiterinnern mit Elektronen des Leitungsbandes (j_{rec}).

Häufig ist die Rückreaktion, d.h. die Oxidation über das Leitungsband nicht möglich, man mißt im Dunkeln keinen Oxidationsstrom. In diesem Fall vereinfacht sich Gleichung 2.11 zu:

$$j_F = -\mathrm{e}\, k_c^-\, n_s\, c_{ox}^s \tag{2.13}$$

und die Geschwindigkeitskonstante k_c^- läßt sich dann prinzipiell bei Kenntnis des Flachbandpotentials $U_{fb,n}$ aus der Auftragung von $\log j_F$ gegen $\Delta\phi_{sc}$ bestimmen. Die Steigung der Kennlinie wird durch kT/e bestimmt und sollte bei Raumtemperatur 60 mV/Dekade betragen. An dieser Stelle ist zu bemerken, daß eine Auftragung gegen das Elektrodenpotential U_E oftmals nicht ausreicht, da sich das Flachbandpotential während der Reduktion verschieben kann und man daher bei einer Auftragung gegen U_E eine falsche Steigung erhalten würde. Es ist also wichtig, das Flachbandpotential an jeder Stelle der Kennlinie zu kennen. Aber selbst bei einer korrekten Auftragung gegen $\Delta\phi_{sc}$ beträgt die Steigung der gemessenen Kennlinie wie bereits erwähnt häufig nicht 60 mV/Dekade, so daß die Bestimmung von k_c^- fraglich ist.

2.2.3 Injektion und Rekombination

Neben dem Ladungstransfer von Majoritätsladungsträgern ist auch der von Minoritätsladungsträgern möglich. So werden an einer n-Elektrode unter Belichtung Löcher aus dem Valenzband auf das Redoxsystem übertragen, was zu einem positiven Valenzbandstrom, dem Photostrom führt (k_v^+ in Abb. 2.4). Dieser Prozeß ist nur unter Belichtung möglich. Weiterhin kann auch die Reduktion über das Valenzband laufen, wie es z.B. bei der Reduktion von Cu^{2+} an n-GaAs der Fall ist [Rei88], d.h. es werden Löcher ins Valenzband injiziert (k_v^- in Abb. 2.4), die anschließend im Innern des Halbleiters mit den Elektronen des Leitungsbandes rekombinieren (j_{rec} in Abb. 2.4). Einen deutlichen Hinweis auf einen derartigen Prozeß erhält man aus der Dunkelkennlinie der p-dotierten Elektrode. Läßt sich dort im Dunkeln ein Reduktionsstrom beobachten, so kann dies nur durch Lochinjektion verursacht werden. Nach dem in Abschnitt 2.5 vorgestellten Vergleichbarkeitsprinzip [Rei88, Rei92a, Rei92b] sollte unter bestimmten Voraussetzungen dann auch die Reduktion an der n-Elektrode über das Valenzband laufen, was für das System GaAs/$Cu^{+/2+}$ mit Hilfe von Impedanz- und IMPS-Messungen bestätigt werden konnte [Spi93]. Der Strom eines derartigen Prozesses setzt sich dann aus dem

Injektionsstrom und dem Rekombinationsstrom zusammen. Dabei ist der Injektionsstrom j_v^- für n- und p-Elektrode gleich groß und gegeben durch:

$$j_v^- = -\mathrm{e}\, k_v^-\, N_v\, c_{ox}^s \tag{2.14}$$

Die Rekombination der injizierten Ladungen mit den Leitungsbandelektronen kann entweder in der Raumladungszone oder im Halbleiterinnern erfolgen. Für die Rekombination in der Raumladungszone nimmt man nach einem Modell von Shockley und Read im Allgemeinen an, daß sie über lokalisierte Zustände in der Mitte der Bandlücke läuft [Sho52, Hal52]. Nach diesem Modell erhält man einen Rekombinationsstrom, der eine Potentialabhängigkeit von 120 mV/Dekade aufweist, also einen Idealitätsfaktor von $n = 2$ besitzt:

$$j_{rec} = j_{rec}^0 \exp\left(\frac{\mathrm{e}\,U}{2\mathrm{k}T}\right) \tag{2.15}$$

mit $j_{rec}^0 = \mathrm{e}\, n_i\, w\, /2\, \tau_r$. Dabei ist n_i die intrinsische Elektronenkonzentration, die proportional zu $\exp(-E_g/2kT)$ ist, w ist die Dicke der Raumladungszone und τ_r die Lebensdauer in der Raumladungszone. Da das Modell von sehr vereinfachten Annahmen ausgeht, etwa daß die Rekombinationszentren energetisch mit dem intrinsischen Energieniveau übereinstimmen und daß die Wirkungsquerschnitte für den Elektronen- und den Locheinfang gleich sind, kann diese Gleichung nur eine grobe Näherung für den Rekombinationsstrom sein. Geht man von unterschiedlichen Wirkungsquerschnitten für die Elektronen und Löcher aus, so ergibt sich in Abhängigkeit von deren Verhältnis ein Idealitätsfaktor zwischen 1 und 2 [Rho88, S. 118].

Die Rekombination im Halbleiterinnern unter Vernachlässigung der Rekombination in der Raumladungszone wird durch die Shockley Gleichung mit einem Idealitätsfaktor von 1 beschrieben [Sze81, S. 89ff]. Nach Sze dominiert allerdings nur für Halbleiter mit kleiner Bandlücke die Rekombination im Halbleiterinnern (z.B. Germanium mit $E_g = 0.66$ eV), schon bei Silizium mit einer Bandlücke von 1.12 eV treten beide Mechanismen auf, so daß man auch für GaAs mit $E_g = 1.4$ eV einen Idealitätsfaktor erwarten darf, der sich deutlich von 1 unterscheidet.

Da der Injektionsstrom potentialunabhängig ist, bestimmt der Rekombinationsstrom die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Daher sollte sich für einen Valenzbandprozeß an einer n-Elektrode ein Idealitätsfaktor größer als 1 finden, die Kennlinie also bedeutend flacher als beim Majoritätsladungsträgertransfer verlaufen.

2.2.4 Diffusionsbegrenzung

In den bisherigen Betrachtungen wurde immer davon ausgegangen, daß genügend reduzierbare oder oxidierbare Spezies an der Elektrodenoberfläche vorhanden ist. Bei größeren Strömen kommt es aber zur Verarmung des Redoxsystems an der Elektrodenoberfläche, so daß der Strom durch den Antransport des Redoxsystems begrenzt wird. Der Diffusionsgrenzstrom wird erreicht. Um definierte Diffusionsbedingungen in der Meßzelle zu haben, wird häufig eine rotierende Elektrode verwendet. In diesem Fall ist der Diffusionsgrenzstrom gegeben durch [Ham81]:

$$j_{lim} = z\, F\, D\, \frac{c^0}{\delta_N} \qquad \text{mit} \qquad \delta_N = 1.61\, \Omega^{-1/2}\, \nu_{kin}^{1/6}\, D^{1/3} \tag{2.16}$$

Dabei ist z die Zahl der übertragenen Ladungsträger, F ist die Faradaykonstante, D der Diffusionskoeffizient und δ_N die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke. Diese wird bestimmt durch die Rotationsgeschwindigkeit Ω der Elektrode und die kinematische Viskosität ν_{kin} des Elektrolyten.

Für kinetisch sehr schnelle Systeme, wie es das $Cu^{+/2+}$ an p-GaAs ist, kann es vorkommen, daß der Strom bereits bei kleinen Überspannungen von der Diffusion bestimmt wird. Dies folgt aus der Tatsache, daß der Kehrwert des Stroms gleich der Summe der Kehrwerte des kinetischen Grenzstroms und des Diffusionsgrenzstroms ist [Rei88, Anhang]. Das Fermi-Niveau des Halbleiters folgt dann bei jedem angelegten Potenial dem Redoxpotential U_0 an der Elektrodenoberfläche, welches durch die Nernst Gleichung bestimmt ist:

$$U_0 = U_{00} + \frac{\mathrm{k}T}{z\mathrm{e}} \ln \frac{c^s_{ox}}{c^s_{red}} \tag{2.17}$$

wobei U_{00} das Standardredoxpotential ist. Bei einem einfachen Ladungstransfer mit $z = 1$ findet man also wie beim kinetisch kontrollierten Majoritätsladungsträgertransfer aus Gleichung 2.13 eine Steigung von 60 mV/Dekade. In diesem Fall läßt sich keine Information über die Kinetik aus der Steigung der Kennlinie ziehen.

2.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Wie in der Einleitung schon bemerkt, lassen sich auch mit der EIS Geschwindigkeitskonstanten bestimmen. Dabei wird durch das Anlegen einer Wechselspannung den Vorgängen an der Elektrode der Rhythmus der Wechselspannungsfrequenz aufgezwungen. Das vom System abgegebene frequenzabhängige Wechselstromsignal wird dann auf Amplitude und Phase relativ zur Wechselspannung analysiert. Bevor im Weiteren die Vorgehensweise bei der Auswertung der so erhaltenen Spektren beschrieben wird, soll zunächst der Ausdruck der Impedanz definiert werden.

2.3.1 Definition der Impedanz

Ausgegangen wird von einem System, an welchem die Gleichspannung U anliegt, und das somit eine Gleichstromdichte j liefert. Wird dieser Gleichspannung eine Wechselspannung der Frequenz $\nu = \omega/2\pi$

$$\tilde{U}(t) = U_m \exp(i(\omega t + \vartheta_U)) = \Delta U \exp(i\omega t) \tag{2.18}$$

überlagert, so reagiert das System darauf mit einem Wechselstromsignal der gleichen Frequenz, welches aber um die Phase $\Delta\vartheta = \vartheta_U - \vartheta_j$ gegen die Wechselspannung in der komplexen Ebene verschoben ist:

$$\tilde{j}(t) = j_m \exp(i(\omega t + \vartheta_j)) = \Delta j \exp(i\omega t) \tag{2.19}$$

Die Impedanz des Systems ist dann bestimmt durch den Quotienten der komplexwertigen Amplituden ΔU und Δj:

$$Z = \frac{\Delta U}{\Delta j} = \frac{U_m}{j_m} \exp(i\Delta\vartheta) \tag{2.20}$$

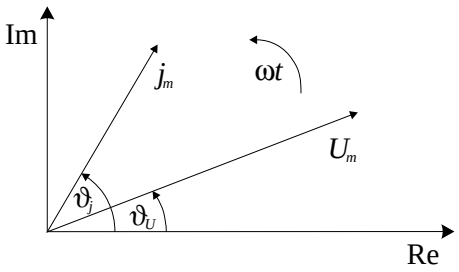


Abb. 2.5: Darstellung von Strom und Spannung in der komplexen Ebene

Für die Bestimmung der Impedanz eines Systems müssen also die Störungen ΔU und Δj phasensensitiv gemessen werden. Dabei ist zu beachten, daß die Strom-Spannungs-Charakteristik am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt im Allgemeinen nicht linear ist.

Liegt zum Beispiel ein einfacher Ladungsdurchtritt ohne Rückreaktion, wie er durch Gleichung 2.13 beschrieben wird, vor,

$$j_F = -\mathrm{e}\, k_c^-\, n_0\, c_{ox}^s\, \exp\left(-\frac{\mathrm{e}(U_E - U_{fb,n})}{\mathrm{k}T}\right) \tag{2.21}$$

und besteht die Elektrodenspannung $U_E(t)$ aus einer Gleichspannung U_E und einer Wechselspannung $\tilde{U}_E(t)$

$$U_E(t) = U_E + \tilde{U}_E(t) = U_E + \Delta U_E \exp(i\omega t)\,, \tag{2.22}$$

so setzt sich mit der Annahme, daß k_c^- und c_{ox}^s potentialunabhängig sind, j_F aus einem Gleichstrom- und einem Wechselstromanteil wie folgt zusammen:

$$j_F(t) = -\mathrm{e}\, k_c^-\, n_0\, c_{ox}^s\, \exp\left(-\frac{\mathrm{e}(U_E + \tilde{U}_E(t) - U_{fb,n})}{\mathrm{k}T}\right) \tag{2.23}$$

$$= \underbrace{-\mathrm{e}\, k_c^-\, n_0\, c_{ox}^s\, \exp\left(-\frac{\mathrm{e}(U_E - U_{fb,n})}{\mathrm{k}T}\right)}_{\overline{j}_F} \exp\left(-\frac{\mathrm{e}\tilde{U}_E(t)}{\mathrm{k}T}\right) \tag{2.24}$$

Durch Taylorentwicklung des letzten Terms ($\mathrm{e}^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \ldots$) und bei Berücksichtigung des Umstands, daß für kleine Störungen der Amplitude $|\Delta U_E| < \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \approx 25$ mV Terme quadratischer und höherer Ordnung vernachlässigt werden können und das Problem somit linearisiert ist, erhält man:

$$j_F(t) \approx j_F - \mathrm{e}\, k_c^-\, n_0\, c_{ox}^s \left(-\frac{\mathrm{e}}{\mathrm{k}T}\right) \Delta U_E \exp(i\omega t) = j_F + \Delta j_F \exp(i\omega t) \tag{2.25}$$

Damit berechnet sich die Impedanz zu

$$Z_F = \frac{\Delta U_E}{\Delta j_F} = \left(\frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{k}T}\, k_c^-\, n_s\, c_{ox}^s\right)^{-1} \tag{2.26}$$

In diesem Fall besteht die Impedanz also nur aus einem Widerstand, dem sogenannten Ladungsdurchtrittswiderstand, dessen Potentialabhängigkeit ausschließlich durch n_s bestimmt wird. Da meist kompliziertere Reaktionen an der Elektrode ablaufen, bei

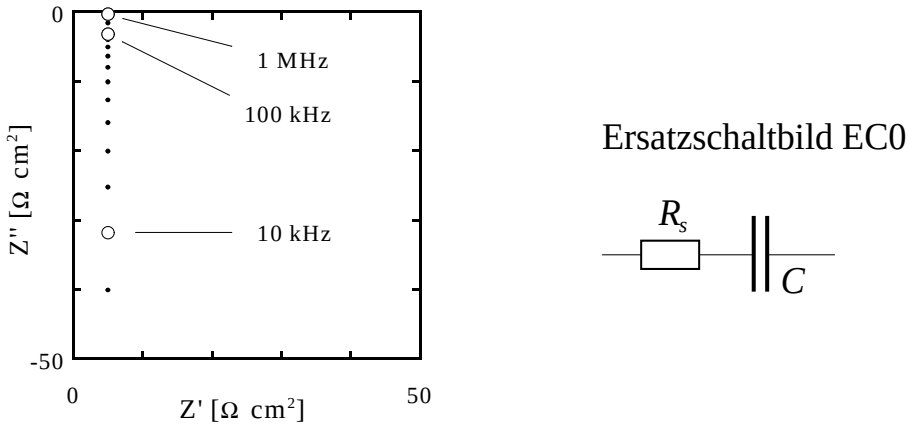


Abb. 2.6: Impedanz des rechts abgebildeten Ersatzschaltbildes mit $R_s = 40\ \Omega\ \mathrm{cm}^2$ und $C = 5 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{F\ cm}^{-2}$. In der Elektrochemie findet man ein derartiges Verhalten bei ideal polarisierbaren Elektroden wie z.B. Halbleiterelektroden im Sperrbereich.

denen mehrere Geschwindigkeitskonstanten auftreten und z.B. auch c^s_{ox} vom Elektrodenpotential abhängt, erhält man kompliziertere und vor allem auch frequenzabhängige Ausdrücke für die Impedanz. Im Allgemeinen kann man aus dem frequenzabhängigen Verlauf der Impedanz bereits Rückschlüsse auf die Zahl der bei der Reaktion auftretenden Zwischenschritte ziehen, da jeder Schritt mit einer charakteristischen Zeitkonstante abläuft. Bei ausreichend unterschiedlichen Zeitkonstanten läßt sich pro Reaktionsschritt ein charakteristisches Teilspektrum auflösen.

2.3.2 Auswertung der Spektren

Um diese komplizierten potentialabhängigen Spektren auszuwerten, ist es zunächst wichtig, ein konkretes Modell für den Ladungstransfer wie z.B. Gleichung 2.13 zu betrachten und – wie eben beschrieben – einen Ausdruck für die Impedanz zu berechnen. Kennt man nun die Frequenzabhängigkeit der Impedanz für die vermutete Kinetik, so läßt sich ein Ersatzschaltbild mit der gleichen Frequenzabhängigkeit der dazugehörenden Impedanz finden. Dabei werden für die Komponenten des Ersatzschaltbildes jeweils auf die Fläche bezogene Widerstände R, Kapazitäten C sowie die Warburgimpedanz Z_w verwendet. Das Impedanzspektrum für dieses Ersatzschaltbild wird an das gemessene Spektrum angepaßt (gefittet) und mit den dadurch erhaltenen Komponenten des Ersatzschaltbildes Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des Reaktionsprozesses ermittelt. Die Verknüpfung zwischen den Komponenten des Ersatzschaltbildes und den Parametern der Reaktionskinetik erhält man aus dem Vergleich der beiden Ausdrücke für die Impedanzen.

Hilfreich für die Auswertung und Auswahl eines geeigneten Ersatzschaltbildes ist die Kenntnis des Frequenzverhaltens der verschiedenen elektrischen Komponenten und deren Kombinationen. Daher soll an dieser Stelle kurz das charakteristische Frequenzverhalten der in der Elektochemie am häufigsten auftretenden Komponenten vorgestellt werden. Dabei handelt es sich um Kapazitäten, Parallelschaltungen von Kapazität und Widerstand, sowie um die Warburgimpedanz der Diffusion.

Die Impedanz eines Kondensators in Serie mit einem Widerstand ist durch folgende

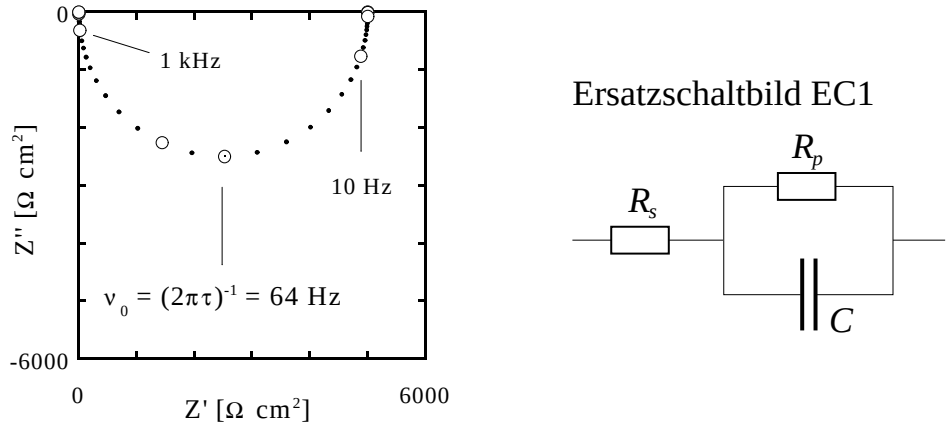


Abb. 2.7: Impedanz des rechts abgebildeten Ersatzschaltbildes mit $R_s = 5\ \Omega\ \mathrm{cm}^2$, $R_p = 5000\ \Omega\ \mathrm{cm}^2$ und $C = 5 \cdot 10^{-7}\ \mathrm{F\ cm}^{-2}$. Bei einfachen Ladungsdurchtrittsreaktionen kann dieses Verhalten beobachtet werden. Bei hohen Frequenzen dominiert die Leitfähigkeit der Kapazität, und das Frequenzverhalten geht in das der Abbildung 2.6 über.

Gleichung gegeben:

$$Z \;=\; R_s + \frac{1}{i\omega\, C} \tag{2.27}$$

was zu dem in Abb. 2.6 gezeigten Frequenzverhalten führt. Dargestellt wird die Impedanz in der Elektrochemie für gewöhnlich in der komplexen Ebene in einem sogenannten Cole-Cole-Plot, d.h. es wird der Imaginärteil ($Z'' = \Im(Z)$) gegen den Realteil ($Z' = \Re(Z)$) aufgetragen.[1] In der komplexen Ebene findet man also für eine Kapazität eine zur Realachse senkrechte Gerade, die im Abstand R_s von der Imaginärachse verläuft.

Schaltet man einen Widerstand parallel zur Kapazität, so erhält man für die Impedanz den Ausdruck in Gleichung 2.28.

$$Z \;=\; R_s + \frac{1}{i\omega\, C + R_p^{-1}} \tag{2.28}$$

Das Frequenzverhalten dieser Impedanz beschreibt in der komplexen Ebene den häufig beobachtbaren charakteristischen Halbkreis mit Radius $R_p/2$ und Ordinatenabschnitt bei kleinen Frequenzen von $R_s + R_p$ (siehe Abb. 2.7). Die Zeitkonstante des Ersatzschaltbildes $\tau = R_p\, C$ bestimmt über die Gleichung $\omega_0\, \tau = 1$ die Resonanzfrequenz am Maximum des Halbkreises. Beobachtet wird ein derartiger Halbkreis zum Beispiel bei einer einfachen Ladungsdurchtrittsreaktion, wie sie durch Gleichung 2.13 beschrieben wird. Dabei setzt sich der Serienwiderstand R_s aus den ohmschen Widerständen der Zuleitungen, des Elektrolyten und der Elektrode selbst zusammen, während die Kapazität durch die Raumladungskapazität des Halbleiters gegeben ist. Der parallele Widerstand R_p wird durch die Kinetik an der Halbleiteroberfläche bestimmt und als Ladungsdurchtrittswiderstand bezeichet.

[1] Eine andere Möglichkeit der Darstellung bietet das Bode-Diagramm, in dem Amplitude und Phase getrennt gegen die Frequenz aufgetragen werden, wobei die Koordinatenachsen für Amplitude und Frequenz logarithmisch unterteilt sind.

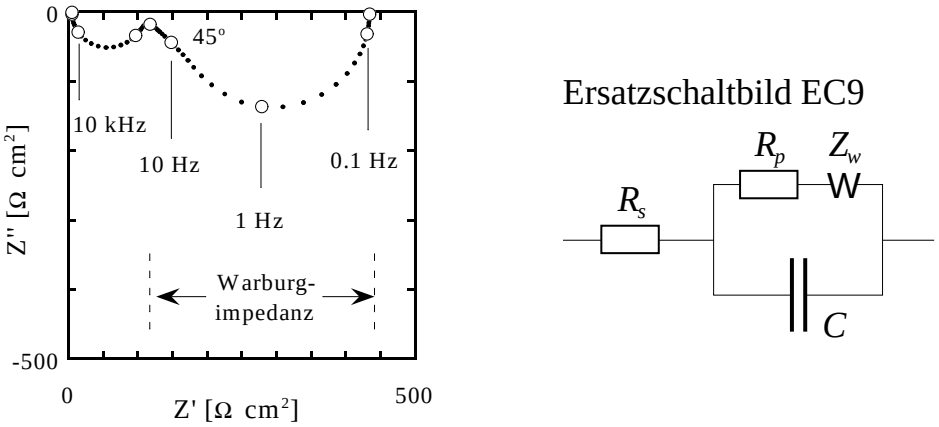


Abb. 2.8: Impedanz des rechts abgebildeten Ersatzschaltbildes mit $R_s = 5\ \Omega\ \mathrm{cm}^2$, $R_p = 100\ \Omega\ \mathrm{cm}^2$ und $C = 5{\cdot}10^{-7}\ \mathrm{F\ cm}^{-2}$. Für die Größen der Diffusion gilt $\sigma_0 = 2\ \Omega\ \mathrm{cm}^3\ \mathrm{s}^{-1}$, $D = 1.7{\cdot}10^{-5}\ \mathrm{cm}^2\ \mathrm{s}^{-1}$ und $\delta_N = 2.8 \cdot 10^{-3}$ cm. Die bei niedrigen Frequenzen auftretende Warburgimpedanz wird durch den Einfluß der Diffusion hervorgerufen.

Eine weitere, in der Elektrochemie häufig auftretende Komponente ist die Warburgimpedanz. Sie tritt immer dann auf, wenn neben der Ladungsdurchtrittsreaktion auch die Diffusion der Ionen zur Elektrode eine Rolle spielt. Das Frequenzverhalten der Warburgimpedanz berechnet sich aus den Fick'schen Gesetzen unter Einbeziehung der speziellen experimentellen Gegebenheiten. Für eine rotierende Scheibenelektrode ergibt sich bei einer Durchtrittsreaktion mit Diffusion ([Gab83]):

$$Z \;=\; R_s + \frac{1}{i\omega\, C + \left(R_p + \sigma_0\, N(\omega)\right)^{-1}} \tag{2.29}$$

mit:

$$N(\omega) \;=\; \frac{\tanh\left(\delta_N \sqrt{\frac{i\omega}{D}}\right)}{\sqrt{i\omega D}} \qquad \text{und} \qquad \delta_N \;=\; 1.61\,\Omega^{-1/2}\,\nu_{kin}^{1/6}\,D^{1/3} \tag{2.30}$$

wobei hier angenommen wird, daß die Diffusionskoeffizienten $D_{ox} = D_{red} = D$ für beide Redoxformen gleich sind. δ_N ist die Nernst'sche Diffusionsschichtdicke, Ω die Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Scheibenelektrode und ν_{kin} die kinematische Viskosität des Elektrolyten. Mit σ_0 wird der auf die Fläche bezogene Parameter der Warburgimpedanz bezeichnet. Ein Spektrum für eine Durchtrittsreaktion mit Warburgimpedanz ist in Abb. 2.8 dargestellt. Charakteristisch ist der Winkel von 45°, mit dem der hochfrequente Ast der Warburgimpedanz auf die Ordinate trifft.

Nicht selten weisen Teile der Impedanzspektren eine Frequenzdispersion auf, d.h. die Halbkreise sind mehr oder weniger stark abgeflacht. Dieses Phänomen wird häufig an Festkörper-Elektrolyt-Kontakten, aber auch an reinen Festkörpersystemen beobachtet und mit einem sogenannten Konstant-Phasen-Element (CPE) beschrieben. Die Ursachen eines derartigen Frequenzverhaltens sind nicht vollständig geklärt, doch wird häufig die Oberflächenrauhigkeit der untersuchten Materialen dafür verantwortlich gemacht. Einen guten Überblick über diese Problematik geben Uhlendorf [Uhl94] und Macdonald [Mac87].

Obwohl es charakteristische Frequenzabhängigkeiten für bestimmte Prozesse gibt, ist eine direkte Zuordnung von Komponenten des Ersatzschaltbildes zu physikalischen Prozessen des Ladungstransfers im Allgemeinen nicht möglich. Zudem existieren zu einem bestimmten Frequenzverhalten verschiedene äquivalente Ersatzschaltbilder, die Wahl eines Ersatzschaltbildes ist also nicht eindeutig. Eine beispielhafte Diskussion dieses Problems findet man bei Harrington und Conway [Har87] und eine Übersicht über die Problematik bei Uhlendorf [Uhl94].

In Kapitel 4 wird die oben beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung der Impedanz und der kinetischen Parameter ausführlich am Beispiel des Ladungstransfers zwischen $Fc^{0/+}$ und GaAs durchgeführt.

Aus den Impedanzspektren erhält man somit Informationen über den Ladungstransfer. Neben diesem sogenannten Faraday'schen Teil der Impedanz, der im Allgemeinen in einem Frequenzbereich unterhalb von 1 kHz zu beobachten ist, liefert die Raumladungskapazität C_{sc} einen mit der Frequenz steigenden Beitrag zur Leitfähigkeit. Dieser sogenannte kapazitive Beitrag zur Impedanz tritt auf, wenn der Übergang der Dominanz von Faraday'schem Strom zu kapazitivem Strom stattfindet. Auf diesem Effekt, daß man bei sehr hohen Frequenzen nur noch den Einfluß der Raumladungskapazität mißt, beruhen die Mott-Schottky-Messungen.

2.4 Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie

Im Gegensatz zur Impedanzspektroskopie, bei der die Spannung von einer kleinen Wechselspannung überlagert wird, die Lichtintensität aber konstant bleibt[2], wird bei der Intensitätsmodulierten Photostromspektroskopie (IMPS) das Elektrodenpotential konstant gehalten, dafür aber die Lichtintensität mit einer Frequenz $\nu = \omega/2\pi$ variiert. Analog zur Impedanz läßt sich die Quantenausbeute $Q(\omega)$ aus dem Quotienten der komplexwertigen Amplituden der Strommodulation und der mit der Elementarladung multiplizierten Modulation des absorbierten Photonenflusses $\Delta\Phi$ definieren.

$$Q(\omega) = \frac{\Delta j}{\mathrm{e}\Delta\Phi} \tag{2.31}$$

Da es schwierig ist, die Zahl der absorbierten Photonen zu bestimmen, dagegen aber die Photostrommodulation im Sperrbereich der Elektrode einfach zu messen ist, definiert man die direkt bestimmbare relative Quantenausbeute $H(\omega)$:

$$H(\omega) = \frac{\Delta j}{\Delta j_{ph}} \tag{2.32}$$

Dabei geht man davon aus, daß im Idealfall jedes absorbierte Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt und daher die Quantenausbeute im Photostromsättigungsbereich 1 ist.

Wie weiter unten gezeigt werden kann, existiert ein physikalischer Zusammenhang zwischen der Impedanz $Z(\omega)$ und der relativen inversen Quantenausbeute $H^{-1}(\omega)$, weshalb im Weiteren diese und nicht $H(\omega)$ betrachtet wird. Bevor im Folgenden dieser

[2] EIS-Messungen können sowohl im Dunkeln als auch unter Belichtung durchgeführt werden.

Zusammenhang hergeleitet wird, muß zunächst das dafür essentiell wichtige von Reineke entwickelte Vergleichbarkeitsprinzip von n- und p-dotierten Elektroden erläutert werden.

2.5 Das Vergleichbarkeitsprinzip

Nachdem Gomes et al. [Van82, Yun87, Van87] aus ihren Untersuchungen zur Konkurrenzreaktion der Oxidation von Fe^{2+} und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und der anodischen Auflösung an GaP schlossen, daß an n- und p-Elektrode die gleichen Reaktionsmechanismen vorliegen, lieferte Reineke mit dem sogenannten Vergleichbarkeitsprinzip oder auch Quasi-Fermi-Niveau Prinzip (quasi-fermi level concept) den theoretischen Hintergrund zu diesen Ergebnissen [Rei92a, Rei92b]. In diesen beiden Artikeln sind die Voraussetzungen und Bedingungen für die Gültigkeit des Prinzips ausführlich dargestellt und dieses anhand von Messungen zur Oxidation von Cu^+ und zur Korrosion an GaAs belegt.

Dieses Vergleichbarkeitsprinzip besagt, daß an einer n-Elektrode die gleichen Prozesse ablaufen und damit der gleiche Strom fließt wie an einer p-Elektrode, wenn folgende Bedingungen bzw. Voraussetzungen erfüllt sind:

i) Im Gleichgewicht befinden sich das Valenzband und das Leitungsband der n- und der p-Elektrode an den gleichen Positionen.

ii) An sämtlichen ablaufenden Prozessen ist ausschließlich ein Band beteiligt, d.h. es liegt entweder ein reiner Valenzband- oder ein reiner Leitungsbandprozeß vor. Im ersteren Fall können alle Reaktionen als Funktion der Löcherdichte p_s an der Elektrodenoberfläche beschrieben werden.

iii) Liegt ein reiner Valenzbandprozeß vor, muß das Fermi-Niveau der Löcher in der p-Elektrode örtlich konstant sein, d.h. $E^s_{F,p} = E^0_{F,p}$ in der ganzen Elektrode. Bei einem Leitungsbandprozeß gilt das gleiche für das Fermi-Niveau der Elektronen. Diese Bedingung ist solange erfüllt, wie der Faraday'sche Strom kleiner ist als der von der thermionischen Emission begrenzte Strom j_{th}, denn in diesem Grenzfall $j_F = j_{th}$ reagieren alle Ladungsträger, die die Oberfläche erreichen, laut Definition mit dem Redoxsystem und die Ladungsträgerdichte an der Oberfläche ist Null: $p_s = 0$ ($n_s = 0$ für Leitungsbandreaktion), d.h. $E^s_F \neq E^0_F$.

Mit diesem Vergleichbarkeitsprinzip hat man ein sehr nützliches Hilfsmittel bei der Untersuchung von kinetischen Prozessen an Halbleiter-Elektrolyt-Kontakten in der Hand. Im Umkehrschluß gilt nämlich, daß im Fall eines Valenzbandprozesses bei gleichen Stromdichten j^n und j^p das Fermi-Niveau der Löcher an der p-Elektrode mit dem Quasi-Fermi-Niveau der Löcher an der n-Elektrode übereinstimmt und somit die Löcherdichte an der Oberfläche der n-Elektrode zur Meßgröße wird. Im Folgenden sind mit $E_{F,n}$ bzw. $E_{F,p}$ die entsprechenden Fermi-Niveaus an der Oberfläche der Elektrode gemeint. Für die n-Elektrode ist $E_{F,n}$, für die p-Elektrode $E_{F,p}$ direkt durch das angelegte Elektrodenpotential meßbar (s. Abb. 2.9).

Hierzu sucht man sich den Punkt in der IU-Kennlinie der p-Elektrode mit der gleichen Stromdichte, wie sie an der n-Elektrode vorliegt. Das zugehörige Elektrodenpotential

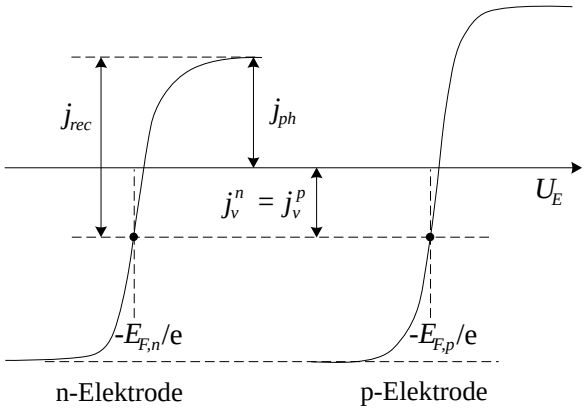


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien einer belichteten n-Elektrode und einer p-Elektrode im Dunkeln für eine reine Valenzbandreaktion. Der Photostrom j_{ph} ist der anodische Sättigungsstrom an der n-Elektrode. Nach dem Vergleichbarkeitsprinzip ist bei gleichen Stromdichten das Quasi-Fermi-Niveau der Löcher an der n-Elektrode identisch mit dem Quasi-Fermi-Niveau der Löcher an der p-Elektrode, welches direkt durch das angelegte Elektrodenpotential meßbar ist.

U_E entspricht dem Fermi-Niveau der Löcher an der p-Elektrode und damit auch dem der n-Elektrode.

Da somit sowohl $E_{F,n}$ als auch $E_{F,p}$ bestimmbar sind, ergeben sich hieraus Konsequenzen für andere Meßgrößen an n- und an p-Elektroden, z.B. für die Impedanz und die relative inverse Quantenausbeute. Mit Hilfe der so erhaltenen theoretischen Zusammenhänge läßt sich dann an realen Meßergebnissen überprüfen, ob wirklich nur ein Band an der Reaktion beteiligt ist oder ob kompliziertere Mechanismen vorliegen.

2.5.1 Reaktion über ein Band

Zunächst sollen die Zusammenhänge zwischen Impedanzen an n- und p-Elektrode und zwischen Impedanz und relativer inverser Quantenausbeute für einen reinen Valenzbandprozeß bestimmt werden. Voraussetzung für die folgenden Überlegungen ist, daß kapazitiver und Faraday'scher Strom entkoppelt sind, d.h. es wird zunächst angenommen, daß keine Verschiebung der Bänder auftritt. Kapazitive Ströme werden daher hier nicht berücksichtigt, es soll nur der Faraday'sche Teil der Impedanz berechnet werden. In diesem Fall setzt sich der Faraday'sche Strom an der belichteten n-Elektrode aus dem Photostrom und dem Rekombinationsstrom, welcher bei Rekombination im Innern der Elektrode von der Aufspaltung der Fermi-Niveaus abhängt, zusammen:

$$j_F^n = j_{ph} - j_{rec} \tag{2.33}$$

Dabei ist zu bemerken, daß bei einer reinen Valenzbandreaktion alle Elektronen, die die Raumladungszone erreichen, mit den durch die Belichtung erzeugten und den vom Redoxsystem injizierten Löchern rekombinieren, so daß keine Leitungsbandelektronen zum direkten Ladungstransfer beitragen. Es tritt eine Konkurrenz zwischen dem Ladungstransfer und der Rekombination auf.

Wird das Elektrodenpotential U_E der n-Elektrode oder die Lichtintensität mit der Frequenz ω variiert, so führt dies zu einer Variation des gesamten Stromes und der Einzelströme um die entsprechenden Mittelwerte j_F^n, j_{ph} usw.:

$$j_F^n(t) = j_F^n + \Delta j_F^n \exp(i\omega t) \tag{2.34}$$

$$j_{ph}(t) = j_{ph} + \Delta j_{ph} \exp(i\omega t) \tag{2.35}$$

$$E_{F,n}^n(t) = E_{F,n}^n + \Delta E_{F,n}^n \exp(i\omega t) \tag{2.36}$$

$$E^n_{F,p}(t) \;=\; E^n_{F,p} + \Delta E^n_{F,p}\exp(i\omega t) \tag{2.37}$$

Dabei kennzeichnen hier und im Folgenden hochgestellte Indizes die n- bzw. p-Elektrode, während tiefgestellte Indizes für Elektronen oder Löcher stehen. Für die Bestimmung der Impedanz und der relativen inversen Quantenausbeute benötigt man die Abhängigkeit der Stromvariation Δj^n_F von der Potentialvariation $\Delta U_E = -\frac{1}{\mathrm{e}}\Delta E^n_{F,n}$ bzw. von der Photostromvariation Δj_{ph}. Diese erhält man aus der zeitlichen Ableitung des Stromes $j^n_F(t)$ aus Gl. 2.33. Nach Kürzen der in allen Summanden auftretenden Terme $i\omega\exp(i\omega t)$ ergibt sich:

$$\Delta j^n_F = \Delta j_{ph} - \frac{\partial j_{rec}}{\partial E^n_{F,n}}\,\Delta E^n_{F,n} - \frac{\partial j_{rec}}{\partial E^n_{F,p}}\,\Delta E^n_{F,p} \tag{2.38}$$

Diesen Ausdruck erhält man unter der Annahme, daß der Rekombinationsstrom eine Funktion allein von $E_{F,n}$ und $E_{F,p}$ ist und keine weitere explizit von der Zeit abhängige Komponente hat. Beiträge durch Auf- und Entladung von tiefen Störstellen oder durch die Diffusion/Migration von Ladungsträgern sind vernachlässigt worden.

Bei IMPS-Messungen wird nur die Lichtintensität und damit $E^n_{F,p}$ variiert, während $E^n_{F,n}$ konstant bleibt. Daher gilt im Fall der IMPS:

$$\Delta j^n_F = \Delta j_{ph} - \frac{\partial j_{rec}}{\partial E^n_{F,p}}\,\Delta E^n_{F,p} \quad \text{für} \quad \Delta E^n_{F,n} = 0 \tag{2.39}$$

An dieser Stelle kommt das Vergleichbarkeitsprinzip zum tragen. Unter den genannten Voraussetzungen sollte das Verhältnis der Stromvariation Δj^n_F und der Variation des Fermi-Niveaus der Löcher an der n-Elektrode $\Delta E^n_{F,p}$ in Amplitude und Phase gleich dem entspechenden Verhältnis an der p-Elektrode sein (siehe Abb. 2.10):

$$\frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\Delta E^p_{F,p}}{\Delta j^p_F} = \frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\Delta E^n_{F,p}}{\Delta j^n_F} \quad \text{mit} \quad Z_{F,p}(\omega) = \frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\Delta E^p_{F,p}}{\Delta j^p_F} \tag{2.40}$$

Dabei ist $Z_{F,p}(\omega)$ die an der p-Elektrode meßbare Faraday'sche Impedanz. Gleichung 2.40 ist die Kernaussage des Vergleichbarkeitsprinzips.

Mit der Definition für die relative inverse Quantenausbeute (2.32)

$$H^{-1}(\omega) = \frac{\Delta j_{ph}}{\Delta j_F}$$

ergibt sich somit aus 2.39:

$$H^{-1}(\omega) = 1 + \frac{\partial j_{rec}}{-\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,p}}\,Z_{F,p}(\omega) \tag{2.41}$$

Desweiteren werden Impedanzmessungen bei konstanter Lichtintensität durchgeführt, so daß hier mit Gl. 2.38 gilt:

$$\Delta j^n_F = -\frac{\partial j_{rec}}{\partial E^n_{F,n}}\,\Delta E^n_{F,n} - \frac{\partial j_{rec}}{\partial E^n_{F,p}}\,\Delta E^n_{F,p} \quad \text{für} \quad \Delta j_{ph} = 0 \tag{2.42}$$

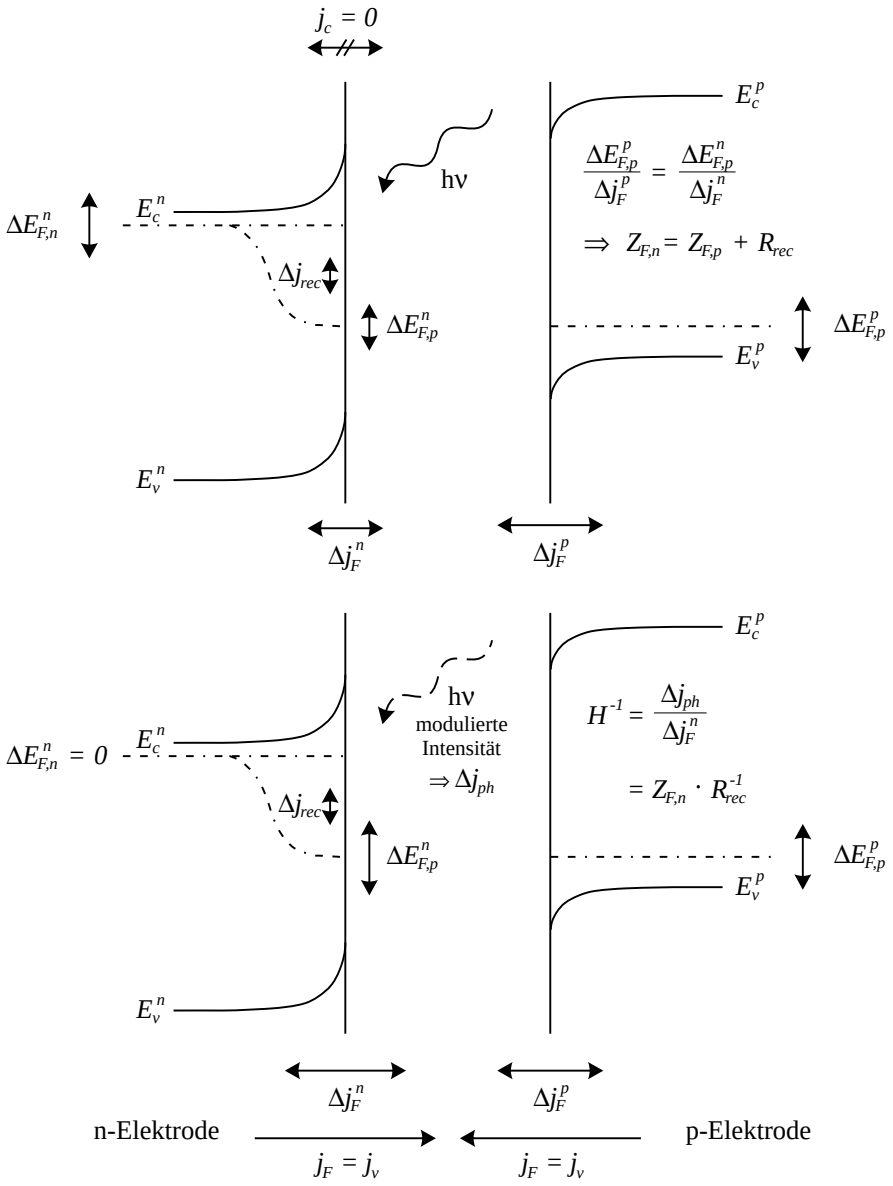


Abb. 2.10: Schematische Darstellung der Bedingungen für die Gültigkeit des Vergleichbarkeitsprinzips bei einer reinen Valenzbandreaktion. Links ist eine belichtete n-Elektrode im Kontakt mit einem Redoxsystem dargestellt, rechts eine p-Elektrode in Kontakt mit dem gleichen Redoxsystem. Wird erstens ein Strom über das Leitungsband der n-Elektrode ausgeschlossen (symbolisiert durch den durchgestrichenen Doppelpfeil), stimmen des weiteren die Bandpositionen der beiden Elektroden überein und ist außerdem das Fermi-Niveau der p-Elektrode räumlich konstant, so finden bei gleichen Faraday'schen Strömen die gleichen kinetischen Prozesse an den Elektroden statt. Erkennbar wird dies bei Impedanzmessungen, wenn eine Variation des Fermi-Niveaus der n-Elektrode zu einer Variation der Rekombinationsrate im Halbleiterinnern und zur Variation des Quasiferminiveaus der Löcher führt. Letztere verursacht eine Variation des Faraday'schen Stromes, so daß eine Faraday'sche Impedanz meßbar wird. Diese sollte sich unter den oben genannten Bedingungen nur durch den Rekombinationswiderstand der Photoelektrode von der an einer p-Elektrode erzeugten Faraday'schen Impedanz unterscheiden (oberes Bild). Im unteren Bild ist die Wirkung des variierenden Photostroms bei IMPS-Messungen dargestellt. Das Fermi-Niveau der Elektronen bleibt in diesem Fall konstant. Die relative inverse Quantenausbeute ist dann proportional zur Impedanz der n-Elektrode mit dem Rekombinationswiderstand als Proportionalitätsfaktor.

Mit der Definition der Impedanz für die n-Elektrode

$$Z_{F,n}(\omega) = \frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\Delta E^n_{F,n}}{\Delta j^n_F} \quad \text{für} \quad \Delta j_{ph} = 0 \tag{2.43}$$

erhält man durch Anwendung der Gleichung 2.40:

$$Z_{F,n}(\omega) = \left(1 + \frac{\partial j_{rec}}{-\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,p}}\, Z_{F,p}(\omega)\right) \left(\frac{\partial j_{rec}}{\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,n}}\right)^{-1} \tag{2.44}$$

$$= H^{-1}(\omega)\, \frac{\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,n}}{\partial j_{rec}} \tag{2.45}$$

Hiermit hat man also einerseits einen Zusammenhang zwischen den Impedanzen der n- und der p-Elektrode und andererseits einen Zusammenhang zwischen der Impedanz und der relativen inversen Quantenausbeute an der n-Elektrode.

Abschließend stellt sich noch die Frage nach der Bedeutung der Ausdrücke

$$\frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,p}}{\partial j_{rec}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,n}}{\partial j_{rec}}$$

Hängt der Rekombinationsstrom nur von der Differenz der Quasi-Fermi-Niveaus ab, also $j_{rec} = j_{rec}(E_{F,p} - E_{F,n})$, was für den Fall der Rekombination in der Raumladungszone nach dem Hall-Shockley-Read Mechanismus mit einem Idealitätsfaktor $n = 2$ und derjenigen im Halbleiterinnern mit $n = 1$ zutrifft, so erhält man:

$$\frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,p}}{\partial j_{rec}} = -\frac{-\frac{1}{\mathrm{e}}\partial E_{F,n}}{\partial j_{rec}} = R_{rec}. \tag{2.46}$$

Die Gleichungen 2.44 und 2.45 vereinfachen sich also mit diesem Rekombinationswiderstand zu :

$$Z_{F,n} = R_{rec} + Z_{F,p} \tag{2.47}$$

$$Z_{F,n} = R_{rec} \cdot H^{-1} \tag{2.48}$$

In Worten ausgedrückt bedeuten diese beiden Gleichungen, daß sich zum einen die Impedanzen der belichteten n-Elektrode und der p-Elektrode im Dunkeln bei gleichen Strömen nur durch einen realen Beitrag, nämlich den Rekombinationswiderstand der Photoelektrode, unterscheiden, und daß zum anderen die Impedanz dieser Photoelektrode proportional zur relativen inversen Quantenausbeute ist, wobei der Proportionalitätsfaktor gerade auch der Rekombinationswiderstand ist. Man ist also jetzt in der Lage, Aussagen über den für die Entwicklung von Solarzellen so wichtigen Rekombinationswiderstand zu machen. Für gute Solarzellen sollte er möglichst groß sein, damit die durch die Belichtung erzeugten Elektronen-Lochpaare effektiv getrennt werden können und nicht in der Raumladungszone bereits wieder rekombinieren.

Umgekehrt helfen einem diese Vergleiche auch bei Nichtübereinstimmung der gemessenen Werte für $R_{rec}(Z_{F,n}, Z_{F,p})$ und $R_{rec}(Z_{F,n}, H^{-1})$ bei der Aufklärung der Kinetik an

der Oberfläche, da man hierdurch sicher sagen kann, daß nicht die gleichen Prozesse an den Elektroden stattfinden, weil z.B. beide Bänder an der Reaktion beteiligt sind oder der Faraday'sche Strom in der Größenordnung des thermionischen liegt.

Bemerkenswert ist, daß die Vergleichbarkeit nicht nur für einen einfachen Ladungsdurchtritt gilt, sondern auch für kompliziertere Reaktionen mit Zwischenzuständen und Diffusionsbegrenzung, solange ausschließlich das Valenzband an der Reaktion beteiligt ist und sowohl Photostrom als auch Rekombinationsstrom unabhängig von Zwischenzuständen und Konzentrationsänderungen sind. Die gesamte Struktur der Impedanz der n-Elektrode wird unter diesen Bedingungen nur durch die Impedanz der p-Elektrode bestimmt.

2.5.2 Reaktion über beide Bänder

Neben reinen Valenzbandreaktionen bzw. Reaktionen, an denen nur ein Band beteiligt ist, gibt es sehr häufig auch Prozesse unter Beteiligung beider Bänder. In diesem Abschnitt wird erläutert, unter welchen Bedingungen und inwieweit das Vergleichbarkeitsprinzip für derartige Reaktionen erweitert werden kann. Behandelt wird der Fall einer einfachen Ladungsdurchtrittsreaktion mit Diffusion, bei der allerdings Rekombination im Halbleiterinnern ausgeschlossen wird, d.h. die Rekombinationsströme sind ausschließlich Majoritätsladungsträgerprozesse.

Vergleichbar können n- und p-Elektrode nur sein, wenn an ihnen die gleichen Versuchsbedingungen vorliegen. Das bedeutet, daß in diesem Fall nicht nur die Gesamtstromdichte der Elektroden übereinstimmen muß, sondern, da beide Bänder am Prozeß beteiligt sind, auch die Teilströme der Leitungsband- und der Valenzbandreaktion an den Elektroden sich entsprechen müssen. In Abb. 2.11 sind diese zusätzlichen Bedingungen für die Ströme an zwei schematischen Kennlinien einer p- und einer n-Elektrode verdeutlicht. Der Photostrom der p-Elektrode ist also so zu wählen, daß er gleich dem

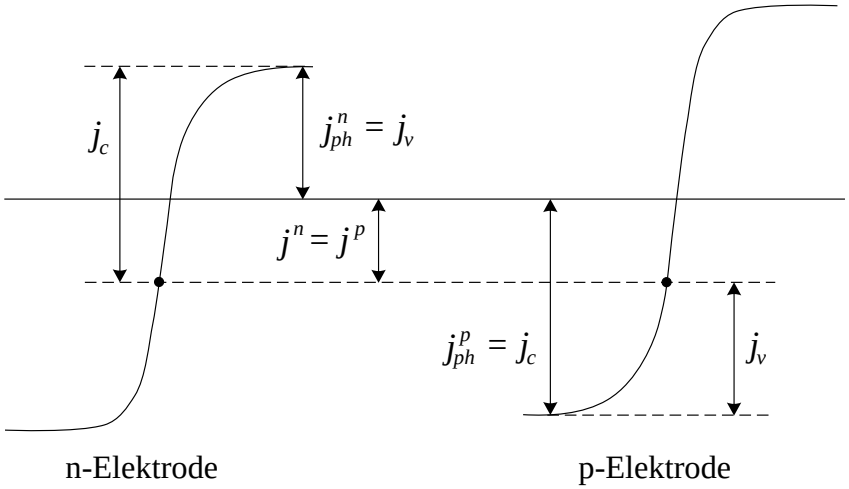


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien einer n- und einer p-Elektrode, jeweils unter Belichtung, für eine Redoxreaktion bei Beteiligung beider Bänder. Die Pfeile verdeutlichen, wie die Photoströme an den Elektroden zu wählen sind, damit für beide Elektroden bei gleicher Stromdichte j^n bzw. j^p die gleichen Voraussetzungen gelten (siehe auch Gl. 2.49). Im Experiment ist darauf zu achten, daß die Photoströme nicht größer sind als die jeweiligen Diffusionsgrenzströme, da sonst Meßfehler auftreten.

Strom über das Leitungsband an der n-Elektrode ist. Bei gleichem Gesamtstrom j^n bzw. j^p stimmen dann auch die Teilströme über das Valenzband miteinander überein. In Gleichung 2.49 sind die Voraussetzungen für die stationären Größen des Systems zusammengefaßt. Auch hier wird die Art der Elektrode wieder durch hochgestellte und die Art der Ladungsträger durch tiefgestellte Indizes gekennzeichnet.

$$E^n_{F,n} = E^p_{F,n} \qquad (2.49a)$$

$$E^n_{F,p} = E^p_{F,p} \qquad (2.49b)$$

$$j_F = j^n_F = j^p_F \qquad (2.49c)$$

$$j^n_c = j^p_c = j^p_{ph} \qquad (2.49d)$$

$$j^p_v = j^n_v = j^n_{ph} \qquad (2.49e)$$

Allgemein gilt unter den gemachten Voraussetzungen für den Faraday'schen Gesamtstrom:

$$j_F = j_v + j_c \qquad (2.50)$$

und mit dem Modell einer einfachen Redoxreaktion, bei der j_F allein eine Funktion von c_{ox}, c_{red}, $E_{F,n}$ und $E_{F,p}$ an der Grenzfläche ist, folgt daraus für die allgemeine zeitliche Variation des Stroms:

$$\begin{aligned}\Delta j &= \Delta j_v + \Delta j_c \\ &= \frac{\partial j_v}{\partial E_{F,p}}\Delta E_{F,p} + \frac{\partial j_v}{\partial c_{ox}}\Delta c_{ox} + \frac{\partial j_v}{\partial c_{red}}\Delta c_{red} \\ &\quad + \frac{\partial j_c}{\partial E_{F,n}}\Delta E_{F,n} + \frac{\partial j_c}{\partial c_{ox}}\Delta c_{ox} + \frac{\partial j_c}{\partial c_{red}}\Delta c_{red}\end{aligned} \qquad (2.51)$$

Für die Berechnung der Impedanzen und der relativen inversen Quantenausbeute muß als Konsequenz des 2. Fick'schen Gesetzes berücksichtigt werden, daß die Konzentrationsvariationen proportional zum Faraday'schen Strom sind. Wird die Diffusion für beide Redoxspezies als gleich angenommen, so ergibt sich $\Delta j_F = const \cdot \Delta c_{ox} = -const \cdot \Delta c_{red}$ (Näheres zur Konstanten siehe Kapitel 4.2.5).

An der n-Elektrode ist der Valenzbandstrom gleich dem Photostrom, d.h. er hängt nicht von den Konzentrationen ab und ist bei Impedanzmessungen konstant. Damit gilt für die n-Elektrode:

$$\Delta j^n_F = \frac{\partial j_c}{\partial E_{F,n}}\Delta E_{F,n} \underbrace{+ \left(\frac{\partial j_c}{\partial c_{ox}} - \frac{\partial j_c}{\partial c_{red}}\right) \cdot const^{-1}}_{-w_n} \Delta j^n_F \quad \text{für} \quad \Delta j_{ph} = 0 \qquad (2.52)$$

und damit für die Impedanz:

$$Z_{F,n} = -\frac{1}{\mathrm{e}}\left(\frac{\Delta j^n}{\Delta E_{F,n}}\right)^{-1} = -\frac{1}{\mathrm{e}}\left(\frac{\partial j_c}{\partial E_{F,n}}\right)^{-1}[1 + w_n] \qquad (2.53)$$

Bei IMPS-Messungen wird das Fermi-Niveau der Elektronen konstant gehalten, dafür aber die Lichtintensität variiert. Für die Gesamtstromdichte gilt dann mit $\Delta j^n_v = \Delta j^n_{ph}$:

$$\Delta j^n_F = \Delta j^n_{ph} - w_n \Delta j^n_F \quad \text{für} \quad \Delta E_{F,n} = 0 \qquad (2.54)$$

Für den Zusammenhang zwischen der relativen inversen Quantenausbeute und der Impedanz der n-Elektrode erhält man mit den Gleichungen 2.53 und 2.54 einen zur Vergleichbarkeit bei Beteiligung nur eines Bandes analogen Ausdruck, wobei hier der Proportionalitätsfaktor nicht der Rekombinationswiderstand sondern der Ladungsdurchtrittswiderstand ist:

$$(H^n)^{-1} \;=\; \frac{\Delta j^n_{ph}}{\Delta j^n_F} \;=\; 1 + w_n \;=\; \underbrace{-\mathrm{e}\,\frac{\partial j_c}{\partial E_{F,n}}}_{(R^n_{ct})^{-1}}\, Z_{F,n} \tag{2.55}$$

Aus analogen Überlegungen erhält man ähnliche Ausdrücke für die Impedanz und die relative inverse Quantenausbeute der p-Elektrode:

$$Z_{F,p} \;=\; -\frac{1}{\mathrm{e}}\left(\frac{\Delta j^p_F}{\Delta E_{F,p}}\right)^{-1} \;=\; -\frac{1}{\mathrm{e}}\left(\frac{\partial j_v}{\partial E_{F,p}}\right)^{-1}\,[1 + w_p] \tag{2.56}$$

$$(H^p)^{-1} \;=\; \frac{\Delta j^p_{ph}}{\Delta j^p_F} \;=\; 1 + w_p \;=\; \underbrace{-\mathrm{e}\,\frac{\partial j_v}{\partial E_{F,p}}}_{(R^p_{ct})^{-1}}\, Z_{F,p} \tag{2.57}$$

Ein Vergleich der Ausdrücke für die Impedanzen der n- und der p-Elektroden kann zwar auch hier durchgeführt werden, ist allerdings nur wenig aussagekräftig, da man keine weiteren Informationen über das System daraus ziehen kann. Es ist logisch, daß sich die Impedanzen rein formal durch die verschiedenen Durchtrittswiderstände und die verschiedenen Terme für die Diffusion oder auch Zwischenschritte, falls diese berücksichtigt werden, unterscheiden:

$$Z_{F,n} \;=\; Z_{F,p} + (R^n_{ct} - R^p_{ct}) + (R^n_{ct}\, w_n - R^p_{ct}\, w_p) \tag{2.58}$$

Eine allgemeine Vorhersage über die Vergleichbarkeit der an den Elektroden auftretenden kinetischen Prozesse ist also im Falle der Reaktion bei Beteiligung beider Bänder nicht möglich. Lassen sich allerdings die Faraday'schen Teile der Spektren allein durch Addition eines realen Widerstands, der der Differenz der beiden Durchtrittswiderstände entspricht, in Übereinstimmung bringen, so kann daraus geschlossen werden, daß in diesem Fall die gleichen Prozesse an den Elektroden ablaufen, obwohl an der einen Elektrode ein Leitungsband- und an der anderen ein Valenzbandprozeß für diese Teile der Spektren verantwortlich ist.

2.6 Kopplung von thermionischem und kinetischem Modell

In Abschnitt 2.2 wurden die Prozesse am Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt aufgeteilt in halbleiterseitige und elektrolytseitige Prozesse. Weiterhin wurde darauf hingewiesen, daß in der Regel die Kinetik an der Grenzfläche die Geschwindigkeit des Ladungstransfers begrenzt. Man erwartet bei Impedanzmessungen daher Spektren, die eine

Struktur aufweisen und im Idealfall soviele Zeitkonstanten zeigen, wie die Kinetik Zwischenschritte enthält. Gerade an den in dieser Arbeit untersuchten n-GaAs-Elektroden findet man aber immer wieder stationäre Ströme, die nahe an den thermionischen Grenzstrom herankommen oder sogar diesem gleichen, wie z.B. bei der Wasserstoffentwicklung in H_2O [Uhl94, Uhl95]. In derartigen Fällen sollte die Impedanz lediglich eine Zeitkonstante aufweisen, die durch den thermionischen Widerstand

$$R_{th} = -\frac{\Delta E_{F,n}}{\mathrm{e}\Delta j_{th}} = \left(A_R\, T^2\, \frac{\mathrm{e}}{nkT}\, \frac{m^*}{m_e}\, \exp\!\left(\frac{E_{F,n} - E_c^s}{n\mathrm{k}T} \right) \right)^{-1} \tag{2.59}$$

und die Raumladungskapazität bestimmt ist ($\tau_{th} = R_{th} \cdot C_{sc}$). Auf den im Exponenten auftretenden Idealitätsfaktor wird in Abschnitt 2.7 näher eingegangen. In allen bisher untersuchten Systemen mit extrem schnellem Ladungstransfer, bei denen der Faraday'sche Strom mit dem thermionischen Grenzstrom übereinstimmt, wurden aber strukturierte Impedanzspektren beobachtet, die darauf hinweisen, daß trotz der thermionischen Begrenzung die Kinetik an der Grenzfläche eine wesentliche Rolle spielt. Es ist daher notwendig, die beiden nur Grenzfälle beschreibenden Modelle miteinander zu kombinieren, um auch Systeme, die im Übergangsbereich liegen, ohne Widerspruch erklären und entsprechende Messungen auswerten zu können.

Nach einem von Reineke-Koch entwickelten Ansatz [RK] wird zunächst entgegen der sonst üblichen Annahme, selbst bei thermionischer Begrenzung des Stroms sei das Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen räumlich konstant [Rho88], ein Quasi-Fermi-Niveau der Elektronen an der Oberfläche und damit eine tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche eingeführt. Das Quasi-Fermi-Niveau an der Oberfläche kann von dem im Innern der Elektrode abweichen, so daß bei sehr schneller Kinetik eine räumliche Konstanz durch die Verarmung der Elektronenkonzentration an der Oberfläche nicht mehr gegeben ist. Diese Überlegungen sind analog zu denen, welche aufgrund der Berücksichtigung der Diffusion im Elektrolyten zur Einführung der Oberflächenkonzentrationen c_{ox}^s und c_{red}^s führen. Bei Erreichung des Diffusionsgrenzstromes wird jedes an der Elektrode ankommende Ion sofort reduziert (bzw. oxidiert), so daß die Oberflächenkonzentration der entsprechenden Spezies im Diffusionsgrenzstrombereich auf Null absinkt. Damit vergleichbar ist der Fall für die Elektronenkonzentration an der Oberfläche, wenn die Kinetik so schnell ist, daß der thermionische Grenzstrom nahezu erreicht wird. Jedes Elektron, welches die Grenzfläche erreicht, wird gleich durch die elektrochemische Reaktion verbraucht, so daß die Oberflächenkonzentration der Elektronen kleiner wird und bei thermionischer Begrenzung sogar Null erreicht. Diese tatsächliche Oberflächenkonzentration der Elektronen kann mit Hilfe des Quasi-Fermi-Niveaus der Elektronen an der Oberfläche quantitativ beschrieben werden:

$$n_s = n_0\, \exp\!\left(\frac{E_{F,n}^s - E_{fb}}{n\mathrm{k}T} \right) \tag{2.60}$$

Dabei wird mit dem Idealitätsfaktor n im Exponenten berücksichtigt, daß durch Bildladungen oder Tunneln von Elektronen die effektive Elektronenkonzentration an der Oberfläche größer sein kann als die durch $(E_{F,n}^s - E_{fb})$ bestimmte. Korrekterweise müßte in einem derartigen Fall, bei dem sich das Quasi-Fermi-Niveau an der Oberfläche von dem im Innern unterscheidet, auch die Diffusion und Drift der Ladungsträger im Halbleiterinnern in die Rechnung eingehen. Beide Modelle, das Diffusionsmodell von

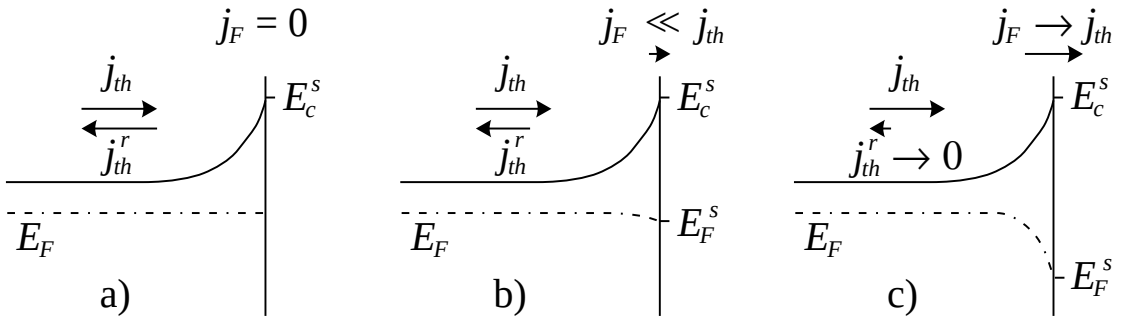


Abb. 2.12: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen thermionischem Grenzstrom, Faraday'schem Strom und Quasi-Fermi-Niveau an der Elektrodenoberfläche $E^s_{F,n}$. Der Faraday'sche Strom setzt sich aus dem thermionischen Grenzstrom j_{th} und dem Rückstrom j^r_{th} zusammen, wobei der letztere von der tatsächlichen Elektronenkonzentration an der Oberfläche n_s und damit vom Quasi-Fermi-Niveau an der Elektrodenoberfläche abhängt. Die einzelnen Fälle werden im Text beschrieben.

Schottky und Bethes thermionisches Emissionsmodell, sind von Crowell und Sze [Cro66] kombiniert und diese Kombination in [Sze81] und [Rho88] ausführlich beschrieben worden. Als Ergebnis erhält man einen zum thermionischen Strom analogen Ausdruck, jedoch mit einer potentialabhängigen effektiven Richardson-Konstante, wodurch der Strom aus dem kombinierten Modell kleiner wird als der des thermionischen Modells. Da die Mobilität der Elektronen in GaAs sehr groß ist, und da die gemessenen Ströme wie bereits erwähnt häufig gleich dem thermionischen Grenzstrom sind, wird bei den folgenden Überlegungen angenommen, daß nur die Emission der Ladungsträger über die Barriere von Bedeutung ist, die Diffusion wird im Weiteren vernachlässigt.

Die Kopplung von Kinetik und thermionischer Emission erreicht man nach Reineke-Koch, indem man für den thermionischen Grenzstrom j_{th} einen Rückstrom j^r_{th} einführt, der durch die tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche bestimmt wird. Im Gleichgewichtsfall, also bei $E^s_{F,n} = E_{F,n}$, soll er die gleiche Größe haben wie der Hinstrom, so daß für den Faraday'schen Strom gilt:

$$j_F = j_{th} + j^r_{th} = -A_R\,T^2\,\frac{m^*}{m_e}\,\exp\!\left(\frac{E_{F,n} - E^s_c}{n\mathrm{k}T}\right)\left(1 - \exp\!\left(\frac{E^s_{F,n} - E_{F,n}}{nkT}\right)\right) \qquad (2.61)$$

Im Gegensatz zu Ansätzen zur Beschreibung von Schottky-Kontakten, bei denen der Rückstrom unabhängig von der Polarisation ist und nur durch die Barrierenhöhe bestimmt wird [Rho88], geht hier durch die Berücksichtigung der tatsächlichen Elektronenkonzentration an der Oberfläche die Kinetik an der Oberfläche und ihre Polarisationsabhängigkeit ein. Der Fall, daß Hin- und Rückreaktion gleich groß sind, liegt zum Beispiel vor, wenn die Elektrode durch eine Passivschicht blockiert wird, d.h. kein Nettostrom die Elektrode passiert, und die Elektronenkonzentration an der Oberfläche mit der im Innern übereinstimmt. Diesen Fall beschreibt Abb. 2.12a). Bei einem kinetisch kontrollierten Ladungsdurchtritt ist der Faraday'sche Strom viel kleiner als der thermionische Grenzstrom, so daß $E_{F,n}$ näherungsweise immer noch räumlich konstant bleibt (s. Abb. 2.12b)). Liegen die Ströme dagegen in der Größenordnung des thermionischen Grenzstromes, so verarmt die Elektronenkonzentration an der Oberfläche und es gilt $E^s_{F,n} \neq E_{F,n}$, wie es in Abb. 2.12c) dargestellt ist. Bei derartigen Prozessen ist die Bedingung iii) für die Anwendung des Vergleichbarkeitsprinzips (siehe Seite 21) einer n- und einer p-Elektrode nicht mehr erfüllt.

Um die Impedanz für dieses erweiterte Modell zu berechnen, nimmt man der Einfachheit halber an, daß die Bandpositionen konstant und damit Faraday'sche und kapazitive Ströme voneinander unabhängig sind. Eine Potentialmodulation führt dann zu folgender Strommodulation:

$$\begin{aligned}\Delta j_F &= -A_R\,T^2\,\frac{m^*}{m_e}\,\exp\!\left(\frac{E_{F,n}-E_c^s}{n\mathrm{k}T}\right)\,\frac{\Delta E_{F,n}}{nkT} \\ &\quad +A_R\,T^2\,\frac{m^*}{m_e}\,\exp\!\left(\frac{E_{F,n}^s-E_c^s}{n\mathrm{k}T}\right)\,\frac{\Delta E_{F,n}^s}{n\mathrm{k}T}\end{aligned} \tag{2.62}$$

Da der eigentliche Ladungsdurchtritt durch die Faraday'sche Impedanz der Grenzfläche beschrieben wird, muß bei der Berechung korrekterweise nicht $\Delta E_{F,n}$ sondern $\Delta E_{F,n}^s$ berücksichtigt werden.

$$Z_F = -\frac{\Delta E_{F,n}^s}{\mathrm{e}\,\Delta j_F} \tag{2.63}$$

Eliminiert man in Gl. 2.62 $\Delta E_{F,n}^s$ durch Gl. 2.63, so erhält man mit der Definition von R_{th} in Gl. 2.59 die Impedanz der Elektrode:

$$Z_{F,th} = -\frac{\Delta E_{F,n}}{\mathrm{e}\,\Delta j_F} = R_{th} + Z_F\,\underbrace{\exp\!\left(\frac{E_{F,n}^s-E_{F,n}}{n\mathrm{k}T}\right)}_{\gamma} \tag{2.64}$$

Die meßbare Faraday'sche Impedanz setzt sich also aus dem thermionischen Widerstand R_{th} und der mit γ gewichteten Durchtrittsimpedanz Z_F zusammen. Dabei besteht der Gewichtungsfaktor aus dem Verhältnis der tatsächlichen Elektronenkonzentration an der Oberfläche n_s und derjenigen n_s^{th}, die mit dem Fermi-Niveau im Innern im Gleichgewicht wäre.[3] Unter stationären Bedingungen kann er aus der Gleichheit von $j_{kin} = j_{kin}^+ + j_{kin}^-(k_c^-\,n_s)$ und j_F aus Gl. 2.61 bestimmt werden:

$$\gamma = \exp\!\left(\frac{E_{F,n}^s-E_{F,n}}{n\mathrm{k}T}\right) = 1 - \frac{j_{kin}^+ + j_{kin}^-(k_c^-\,n_s)}{j_{th}} \tag{2.65}$$

Ist die Kinetik also sehr langsam, so sind beide kinetischen Terme gegen den thermionischen Term vernachlässigbar, woraus $E_{F,n}^s \approx E_{F,n}$ und damit die Dominanz der Durchtrittsimpedanz gegenüber des thermionischen Widerstands folgt. Bei sehr schneller Kinetik hängt die Differenz $E_{F,n}^s - E_{F,n}$ vom Verhältnis des kinetischen und des thermionischen Stroms ab. Selbst in diesem Fall zeigt $Z_{F,th}$ allerdings die gleiche Struktur wie Z_F. Die Auswertung der Spektren kann daher mit den gleichen Ersatzschaltbildern wie bei kinetischer Kontrolle erfolgen, doch ist bei der Verknüpfung mit den kinetischen Parametern des Modells die Gleichung 2.64 zu beachten.

[3] $\gamma = \exp\!\left(\frac{E_{F,n}^s-E_{F,n}}{n\mathrm{k}T}\right) = \frac{\exp\left((E_{F,n}^s-E_{fb})/n\mathrm{k}T\right)}{\exp((E_{F,n}-E_{fb})/n\mathrm{k}T)} = \frac{n_s}{n_s^{th}}$

2.7 Idealitätsfaktor

Abschließend soll noch kurz diskutiert werden, aus welchen Gründen in den Exponenten des thermionischen Stroms, also auch im Exponenten des Sättigungsstromes, der Idealitätsfaktor n auftritt, welcher in vielen Fällen entgegen der allgemeinen Theorie deutlich von eins abweicht. Dieses Problem tritt auch bei Schottky-Kontakten auf und wurde bereits von anderen Autoren diskutiert [Rho88, Ash78, Ash79, Rei87]. Physikalisch läßt sich eine Abweichung von eins bei reinen Majoritätsladungsträgerprozessen höchstens durch Tunneln ($n = 1.006$) oder durch den sogenannten Schottky-Effekt, also die Verringerung der Barrierenhöhe durch Bildladungen ($n = 1.02$) erklären. Beide Effekte führen zu einer leichten Vergrößerung des thermionischen Grenzstroms, allerdings können damit keine größeren Idealitätsfaktoren erklärt werden. Das in der Praxis häufige Auftreten von $n > 1.1$ wird bei Schottky-Dioden dagegen in der Regel auf eine potentialabhängige Barrierenhöhe zurückgeführt, als deren Ursache z.B. die potentialabhängige Besetzung von Oberflächenzuständen [Dar96] oder die räumliche Verteilung von Inhomogenitäten an der Grenzfläche [Wer91] genannt werden. Nach einem von Darling [Dar96] vorgestellten Modell verringert allerdings die dynamische Besetzung der Oberflächenzustände den Vorwärtsstrom, wohingegen an GaAs gerade ein erhöhter Strom beobachtet wird. Mit den Berechnungen von Werner et al., bei denen die Rauhigkeit der Oberflächen von Metall und Halbleiter zu Fluktuationen in der Barrierenhöhe und der Bandverbiegung führt, können dagegen nicht nur die häufig auftretenden Diskrepanzen zwischen den aus Strom-Spannungs- und Kapazitätsmessungen bestimmten Barrierenhöhen, sondern auch die beobachtbare Temperaturabhängigkeit des Idealitätsfaktors erklärt werden. Dabei ist das Auftreten des Idealitätsfaktors in allen Exponenten des thermionischen Stroms äquivalent zur Berücksichtigung einer potentialabhängigen Barrierenhöhe im Sättigungsstrom.

Das Modell von Werner et al. bietet also eine Erklärungsmöglichkeit für die Abweichungen vom erwarteten idealen Strom-Spannungs-Verhalten der Halbleiter-Metall Kontakte. Gültigkeit hat dieses Modell, wenn die Abmessungen der Rauhigkeit deutlich kleiner sind als die Ausdehnung der Raumladungszone, also $< 1\mu$m. Da die bei den Messungen benutzen Elektroden mit Al_2O_3 der Korngrößen 3μm bis zu 50 nm poliert werden, ist es durchaus denkbar, daß durch das Polieren entstandene sehr kleine Inhomogenitäten für den beobachteten Idealitätsfaktor > 1 auch beim Halbleiter-Elektrolyt Kontakt verantwortlich sind.

Neben der Elektrodenrauhigkeit kann zudem auch die Leitfähigkeit des Elektrolyten als Ursache für Abweichungen vom idealen Verhalten eines Halbleiter-Elektrolyt-Kontakts in Betracht gezogen werden. So beobachtet man bei Impedanzmessungen an rauhen Elektroden ein Konstant-Phasen-Element (CPE, s.a. Seite 19), das von der Leitsalzkonzentration abhängt [Osk91]. Bei kleinen Leitsalzkonzentrationen führt eine Frequenzdispersion zu Mott-Schottky-Geraden mit unterschiedlichen Steigungen und unterschiedlichen extrapolierten „Flachbandpotentialen“, d.h. eine korrekte Flachbandpositionsbestimmung ist in diesem Fall nicht möglich. Bei steigender Leitsalzkonzentration nimmt die Frequenzdispersion ab und die Abszissenabschnitte konvergieren in einem Potential, dem Flachbandpotential. Da man diese Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Elektrolyten nur bei rauhen Elektroden findet, glatte Elektroden dagegen praktisch keine Frequenzdispersion aufweisen und außerdem die Rauhigkeit des Halbleiters bei Halbleiter-Metall-Kontakten keinen Einfluß auf die Impedanzmessung hat, gehen die

Autoren [Osk91] davon aus, daß nicht die Oberflächenstruktur des Halbleiters selbst die Frequenzdispersion verursacht, sondern diese durch die gestörte Potentialverteilung vor der rauhen Oberfläche hervorgerufen wird. Mit Hilfe von Modellrechnungen können die Autoren diesen Sachverhalt auch theoretisch beschreiben. Diese zur Frequenzdispersion führende Potentialverteilung vor der Oberfläche einer rauhen Elektrode kann eine weitere Ursache für den von 1 abweichenden Idealitätsfaktor sein.

Kapitel 3

Experimentelle Einzelheiten

3.1 Halbleitermaterialien und Präparation der Elektroden

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen werden ausschließlich III-V-Halbleiter verwendet. Neben den Messungen an n- und p-GaAs der Firma Wacker Chemietronics GmbH, Burghausen, mit Dotierungen von $1 - 4 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} (n) bzw. $6.9 - 9.5 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} (p mit Zn) wird auch mit niedrig dotiertem n-GaAs ($2.8 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}, Si) der Firma HEK gemessen. Ebenfalls von der Firma HEK stammen die Einkristallscheiben aus n-InP ($1 - 10 \cdot 10^{15}$ cm^{-3}, undotiert) und p-InP ($1.1 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}, Cd). Einige mit $GaInP_2$(80 Å) (kurz: GIP) beschichtete GaAs-Epitaxien ($1.3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}) sind vom NREL (National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA) zur Verfügung gestellt worden.

Von den GaAs-Einkristallen der Firma Wacker werden mit einer speziell konstruierten Diamantsäge (ISFH, A. Treder) Scheiben von 1 – 2 mm Stärke senkrecht zur <100>-Richtung mit einem Winkelfehler von $\pm 1.5°$ gegenüber der (100)-Ebene gesägt [Uhl94]. Die Kristalle der Firma HEK liegen bereits als 2 mm starke Wafer vor. Mit dem Ziel der Herstellung von rotierenden Scheibenelektroden werden aus den Wafern mit Hilfe eines Ultraschallbohrers (KLN, Ultraschall GmbH, Heppenheim) Scheiben mit einem Durchmesser von 4 mm ausgebohrt. Als Schneidmittel dient eine wäßrige Siliziumkarbidsuspension (Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, Korngröße 30 μm).

Die Reste des beim Sägen zur Fixierung der Wafer benutzten Bienenwachses werden mit Petrolether entfernt. Anschließend wird die für den Rückkontakt vorgesehene Seite der Scheibe mit Schleifpapier (1000er Körnung) aufgeraut und mit einer Lösung von H_2O_2 (30%), NH_3 (25%) und H_2O im Verhältnis 1:3:15 30 s lang geätzt und nacheinander mit 6 M HCl und H_2O abgespült.

Bei der Erstellung von ohmschen Rückkontakten muß die Dotierung des Materials beachtet werden. So wird bei den n-dotierten Halbleiterscheibchen Indium bzw. In/Ga-Eutektikum mit einem Lötkolben in die Elektrode eingearbeitet und diese anschließend 10 Minuten bei 350°C im Wasserstoffstrom getempert. Bei den GaAs-Proben ergeben sich dadurch Kontakte mit einem Widerstand von weniger als 0.01 Ω cm^2 [Uhl94]. Bei den sehr niedrig dotierten InP-Elektroden erreicht man Kontaktwiderstände von weniger als 0.08 Ω cm^2.

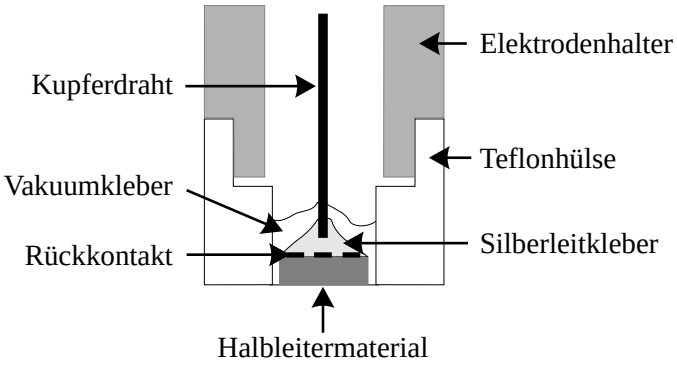


Abb. 3.1: Aufbau einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE). Die Herstellung ist im Text beschrieben.

Etwas aufwendiger ist die Rückkontaktierung der p-dotierten Proben. Dazu wird eine Schichtfolge Gold/Zink/Gold mit den Schichtdicken (5 – 20 nm)/(70 – 400 nm)/(200 – 400 nm) in einer Aufdampfanlage (Balzers, Kleinbeschichtungsanlage MED 010) aufgedampft [Ish76, San80] und anschließend ebenfalls bei 350°C unter Wasserstoffatmosphäre 10 Minuten getempert. Auch hier liegen die Kontaktwiderstände unter 0.04 Ω cm^2 [Uhl94].

An die Rückkontakte wird mit Silberleitkleber (Silberleitkleber 3021, EPOXY Produkte GmbH & Co KG, Fürth) Kupferdraht angebracht. Die so kontaktierten Elektroden werden mit Hilfe eines lösungsmittelresistenten Klebers (Torr Seal, Varian Association, Lexington, USA) in Teflonhülsen eingeklebt, welche auf einen zum Rotationsstand gehörenden Elektrodenhalter gesteckt werden können (Abb. 3.1).

Nach dem Einkleben müssen die Elektroden poliert werden. Dafür steht eine Poliermaschine der Firma Buehler, Ecomet III Polisher, zur Verfügung. Bei sehr rauen Proben beginnt man diese Prozedur mit Schleifpapier 1000er Körnung und setzt sie dann mit Poliertüchern und Aluminiumoxid der Korngrößen 3 μm, 0.3 μm und 50 nm fort, bis die glänzenden Elektroden unter dem Lichtmikroskop nur noch feine Kratzer aufweisen. Einmal glänzend polierte Elektroden werden vor Beginn von neuen Meßreihen nur noch mit Aluminiumoxid der Korngröße 50 nm überpoliert. Bei den InP-Elektroden ist darauf zu achten, daß die Poliermaschine unter dem Abzug betrieben wird, da durch den Kontakt mit dem wäßrigen Aluminiumoxid-Schleifmittel giftiges Phosphin entsteht.

Vor jeder neuen Meßreihe werden die Elektroden außerdem stets nach demselben Verfahren geätzt und gereinigt. Die GaAs-Elektroden werden dabei zunächst 30 Sekunden lang in einer Lösung von H_2O_2 (30%), NH_3 (25%) und H_2O im Verhältnis 1:3:15 geätzt, dann mit H_2O abgespült und die eventuell noch anhaftenden Oxide durch 15 s langes Eintauchen in 6 M HCl gelöst. Anschließend wird wiederum mit H_2O gespült und die ganze Prozedur einmal wiederholt. Nach dem letzten Abspülen mit H_2O wird durch Eintauchen in Acetonitril das Wasser entfernt und die Elektrode sofort in eine Handschuhbox mit Stickstoffatmospäre eingeschleust.

Für die InP-Elektroden wird eine Ätzprozedur mit Brom/Methanol gewählt. Beste Ergebnisse können durch Eintauchen der Elektrode in 5% Br/CH_3OH für 20 Sekunden, Abspülen mit CH_3OH, 30 Sekunden langes Eintauchen in 4 M NH_3/CH_3OH und nochmaliges Abspülen mit CH_3OH erzielt werden. Auch diese Prozedur wird zweimal durchgeführt. Geringer konzentrierte Bromlösungen, wie sie anderswo benutzt werden [Pom96], führten hier zu schlechtem Sperrverhalten der Elektroden.

Die Epitaxien werden vor den Messungen nur kurz mit Acetonitril abgespült. Sie werden nicht als rotierende Elektroden verwendet, da das Aussägen von Scheiben und

Einkleben in Teflonhülsen die Epitaxien leicht beschädigen kann. Die Rückkontakte sind lediglich durch Kleber vor einem Kontakt mit dem Elektrolyten geschützt. Durch kurzes Ätzen in 6 M HCl (3 s) kann die dünne $GaInP_2$-Schicht von der darunterliegenden 1.5 μm dicken GaAs-Epitaxie entfernt werden, so daß ein direkter Vergleich von Messungen an beiden Halbleitermaterialien möglich ist.

3.2 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien haben die Qualitätsstufe p.a. Als nicht-wäßriges Lösungsmittel wird Acetonitril der Firma Burdick & Jackson (Fluka) verwendet, dessen Wassergehalt mit 0.001% angegeben wird. Vor der Benutzung wird es länger als 6 Stunden über Calciumhydrid (Merck) in Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht und anschließend destilliert. Als Leitsalz dient Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat ($TBABF_4$, Aldrich). Die angesetzten 1 M Lösungen werden 12 Stunden unter Rühren mit neutralem, superaktivem Aluminiumoxid (Riedel-de Haën) getrocknet. Die Redoxsysteme werden außer Ferrocen (Merck) sämtlich von der Firma Aldrich bezogen und wie erhalten verwendet. Bei dem in der Handschuhbox und zum Spülen benutzten Gas handelt es sich um Stickstoff 5.0 (Messer Griesheim).

Die kinematische Viskosität der in den Messungen benutzten 0.5 M $TBABF_4$ Lösung wird mittels temperaturabhängiger Viskositätsmessung auf (6.6 ± 0.2) cm^2 s^{-1} bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten für $Fc^{0/+}$ und $Cc^{0/+}$ erhält man aus den an einer Platinelektrode gemessenen rotationsabhängigen Diffusionsgrenzströmen zu $(1.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} bzw. $(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}. In Abb. 3.2 ist die Struktur von Ferrocen dargestellt.

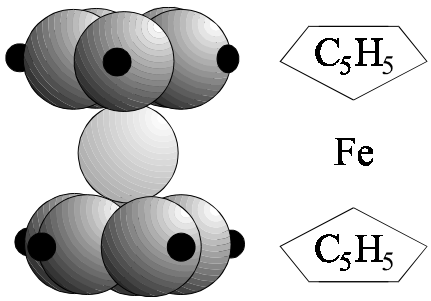


Abb. 3.2: Räumliche und schematische Darstellung der Struktur von Ferrocen. Die Struktur von Cobaltocen ist entsprechend. Das Zentralatom (hier Fe) wird von den beiden Cyclopentadienylringen C_5H_5 eingeschlossen. Beide Oxidationsstufen besitzen die gleiche Struktur, so daß die Reorientierungsenergie allein durch die Wechselwirkung mit der Solvathülle bestimmt wird.

3.3 Meßaufbau

Die elektrochemischen Messungen werden an einer Apparatur durchgeführt, die von I. Uhlendorf aufgebaut und beschrieben wurde [Uhl89, Uhl94]. Für die IMPS-Messungen wurde der Aufbau von C. Spitz derart modifiziert [Spi93], daß leicht zwischen Impedanz- und IMPS-Messungen umgeschaltet werden kann. Der Aufbau ist aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt:

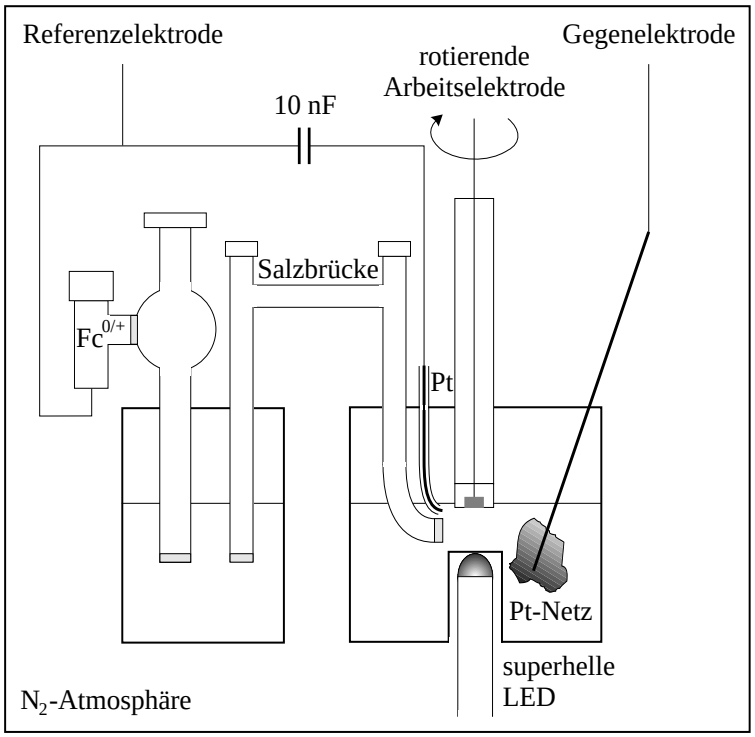


Abb. 3.3: Schematische Darstellung der Meßzelle. Beschreibung siehe Text.

Potentiostat:	Solartron ECI 1286, Schlumberger, München
Frequenzganganalysator:	Solartron FRA 1255, Schlumberger, München
Rotationsstand:	Model ASR 2, Pine Instruments, USA
Lichtquelle:	GaAs/P LED Typ L53 SRC/E, Lichtstärke 3 cd bei 20 mA, Bestrahlungsstärke 30 mW cm^{-2} in 1 cm Entfernung, Öffnungswinkel 15°, als „Superhelle LED“ im Elektronik-Einzelhandel erhältlich
Photodiode:	PIN Silizium Photodiode Typ S1190.01, Grenzfrequenz 30 MHz, Hamamatsu

Außerdem steht für die Messungen in nicht-wäßriger Lösung eine Handschuhbox, Firma MBraun GmbH, Modell MB 150-G-I, zur Verfügung, die mit Stickstoffatmosphäre betrieben wird. Dadurch wird der Einfluß von Sauerstoff und Wasser auf die Messungen minimiert. Der Sauerstoffgehalt innerhalb der Handschuhbox kann mit einer Sauerstoffelektrode ständig kontrolliert und durch regelmäßige Regenerationsprozesse unter 1ppm gehalten werden.

Der schematische Aufbau einer elektrochemischen Meßzelle ist in Abb. 3.3 dargestellt. Bei allen Messungen wird eine derartige Drei-Elektroden-Anordnung verwendet. Neben der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode, hier ein großflächiges Platinnetz, dient als Referenzelektrode ein Platindraht in einer Lösung mit gleichem Konzentrationsverhältnis Ferrocen/Ferrocenium in 0.5 M $TBABF_4$/Acetonitril. Die Referenzelektrode befindet sich in einem abgetrennten Referenzelektrodenraum und ist über eine Salzbrücke mit dem Arbeitselektrodenraum verbunden. Zur Minimierung von Meßfehlern

bei der Potentialmessung unter hohen Frequenzen wird ein Platindraht über eine Kapazität von 10 nF mit der Referenzelektrode kurzgeschlossen [Her68].

3.4 Meßwertaufnahme und Auswertung

Für die rechnergesteuerte Durchführung der Messungen und die Auswertung stehen verschiedene am ISFH entwickelte LabView-Programme zur Verfügung. Neben den von J. Rimmasch für Strom-Spannungs- und Mott-Schottky-Messungen geschriebenen und von C. Wirts modifizierten Programmen „CycloPLUS2“ und „MS-1255“ werden für die Impedanz- und IMPS-Messungen das von I. Uhlendorf erstellte Programm „Impedanz10“ und das von C. Spitz für die IMPS-Messungen modifizierte Programm „IMPS“ verwendet. Die Potential-Sprung-Messungen mit gleichzeitiger Kapazitätsmessung können mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Programm „U-Sprung+C“ durchgeführt werden.

Die Auswertung der Impedanzmessungen erfolgt mit dem von I. Uhlendorf entwickelten und in seiner Dissertation beschriebenen Programm „Fit Impedanz“ [Uhl94]. Für die Bestimmung der kinetischen Parameter wurden speziell auf die entsprechenden Modelle angepaßte Simulationsprogramme („Fc-Sim“, „Cc-Sim“) erstellt.

3.5 Fehlerbetrachtung

Da elektrochemische Messungen von vielen Parametern abhängen, wie z.B. Lösungskonzentrationen, Reinheit der Lösungen, Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und deren Präparation sowie der Vorpolarisation, ist es schwierig, eine genaue Fehleranalyse bei der Bewertung der Meßergebnisse durchzuführen. Zudem kann sich auch die Elektrodenoberfläche bei längerer Meßzeit verändern. Es wird zwar darauf geachtet, daß bei längeren Messungen das Strom-Spannungs- und Kapazitätsverhalten der Elektroden vorher und hinterher übereinstimmt, doch führen gerade Impedanzmessungen unter Reduktionsbedingungen häufig zu einem veränderten Verhalten. Dabei wird angenommen, daß bei dieser Prozedur die Oberfläche reduktiv gereinigt wird. In die Auswertung der entlang der Kennlinie aufgenommenen Impedanzspektren gehen daher in der Regel die Messungen von negativen zu positiven Potentialen ein. Für die Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten ist es sehr wichtig, zu jeder IU-Kennlinie die momentane Bandposition bzw. zu jeder Impedanzmessung den momentanen Stromwert zu kennen. Um den Einfluß von zeitabhängigen Veränderungen auf die Ergebnisse zu minimieren, werden bei den Mott-Schottky-Messungen Kapazität und Strom immer gleichzeitig gemessen, genauso wie bei den Impedanzmessungen immer gleichzeitig der stationäre Strom bestimmt wird. Aus vielen an unterschiedlichen Tagen durchgeführten Mott-Schottky-Messungen kann ein Fehler in der Flachbandpositionsbestimmung von etwa ± 50 mV abgeschätzt werden, wobei in der Regel die Lage der IU-Kennlinie entsprechend mitvariiert.

Bei den Impedanz- und IMPS-Messungen werden bei Frequenzen oberhalb von 1 Hz so viele Meßwerte pro Frequenz aufgenommen, bis der Mittelwert eine Standardabweichung von weniger als 1% aufweist. Um die Meßzeit bei kleinen Frequenzen in einem

akzeptablen Rahmen zu halten, wird hier über eine begrenzte Anzahl von Messungen gemittelt, so daß der Fehler oft größer als 1% ist. Durch Fitten können aus den Spektren der Durchtrittswiderstand, die Raumladungskapazität und der Parameter der Warburgimpedanz mit einem Fehler von etwa 5% und genauer bestimmt werden. Mit deutlich größeren Fehlern behaftet sind die Zeitkonstanten der Faraday'schen Impedanz und die der Admittanz, da diese sich nur wenig von der Zeitkonstante des kapazitiven Halbkreises unterscheiden. Die Geschwindigkeitskonstanten, die man mit Hilfe von Simulationen dieser Größen ermittelt, können daher nur größenordnungsmäßig bestimmt werden, was aber für eine Überprüfung der in 2.1 vorgestellten theoretischen Vorhersagen ausreicht.

Kapitel 4

Untersuchungen mit Ferrocen

4.1 Meßergebnisse für GaAs

Die Hauptanforderung, die ein für die Anwendung in photoelektrochemischen Solarzellen geeignetes Redoxsystem erfüllen muß, ist bereits in der Einleitung erwähnt worden. Danach sollte das Redoxpotential möglichst nahe an einer der Bandkanten des Halbleiters liegen, damit erstens die Quasi-Fermi-Niveaus unter Belichtung möglichst weit aufspalten können und dadurch die Verluste durch Rekombination minimiert werden. Zweitens lassen sich durch diese Wahl des Redoxsystems Verluste durch kinetische Überspannungen verringern, und drittens wird die Austauschstromdichte in diesen Fällen maximal, d.h. es liegen sehr schnelle Systeme vor, deren Majoritätsladungsträgertransfer auch reversibel genannt wird. Das System GaAs mit Ferrocen/Ferrocenium $Fc^{0/+}$ scheint die gestellten Anforderungen zu erfüllen. In der Literatur wird von einem Wirkungsgrad von 10% – 14% für dieses System berichtet [Gro83, Koh79]. Da das Redoxpotential etwa 300 mV oberhalb der Valenzbandkante von GaAs liegt, sollte die Reduktion an p-GaAs vollständig über das Valenzband ablaufen. Diese Annahme wird durch das Strom-Spannungs-Verhalten der p-GaAs Elektrode im Dunkeln bestätigt. In Abb. 4.1 sind die Kennlinien sowohl der belichteten n-GaAs Elektrode als auch der p-GaAs Elektrode im Dunkeln dargestellt. Es zeigt sich, daß die Reduktion an p-GaAs wie erwartet im Dunkeln möglich ist. Demnach handelt es sich um eine schnelle Reaktion über das Valenzband, die zudem auch noch reversibel ist, da sich das Halbstufenpotential[1] gerade am Standardredoxpotential befindet.

4.1.1 Impedanz und IMPS

Um mehr Informationen über dieses interessante, schnelle System, insbesondere über dessen Geschwindigkeitskonstanten, zu erhalten, sind potentialabhängige Impedanz- und IMPS-Messungen durchgeführt worden. Die Frequenz wurde hierbei von 1 Hz, in einigen Fallen auch von 100 mHz, bis 1 MHz bei den Impedanzspektren und bis 1 kHz bei den IMPS-Messungen variiert. Zur Überprüfung der Stabilität des Systems wurde eine Messung versuchsweise bei einer Frequenz von 10 mHz gestartet und direkt

[1] Potential, bei dem der Strom gerade die halbe Stufenhöhe erreicht.

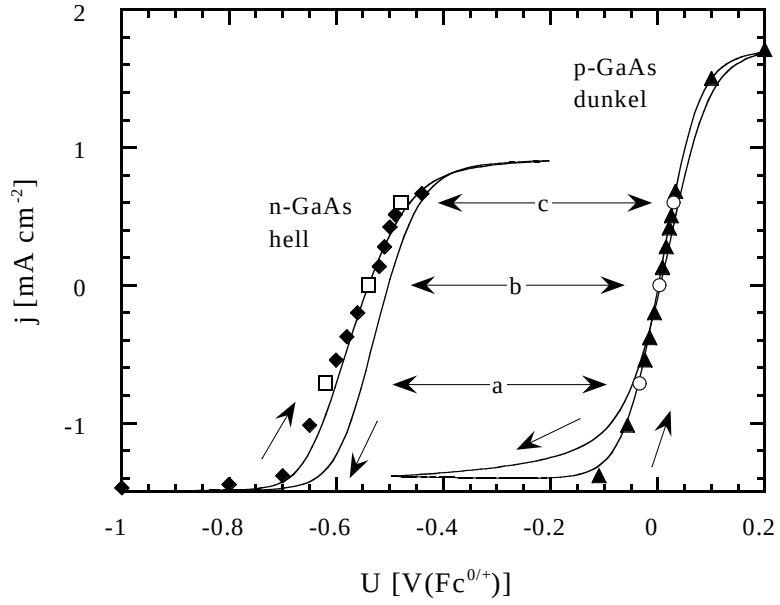


Abb. 4.1: Strom-Spannungs-Kennlinien von n- und p-GaAs in 2.9 mmol/l Fc^0 und 2.5 mmol/l Fc^+(——). Zusätzlich eingezeichnet sind die während der Impedanzmessungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungs-Werte (◆,▲). Die durch die offenen Symbole hervorgehobenen Meßpunkte a-c gehören zu den in Abb. 4.2 und 4.3 dargestellten Spektren. Die dynamischen Messungen wurden bei 400 U/min mit einem Potentialvorschub von 20 mV/s durchgeführt. Die Pfeile an den Kennlinien geben die Durchlaufrichtung des Potentialvorschubs an.

nach Beendigung der Messung noch einmal wiederholt. Es zeigte sich, daß sich das System aufgrund der langen Wartezeiten bei den kleinen Frequenzen nicht stabil verhielt, weshalb auf Messungen unterhalb von 1 Hz weitgehend verzichtet wurde. Bei diesen Messungen konnte allerdings auch eine weitere Zeitkonstante unterhalb von 100 mHz festgestellt werden, deren weitere Untersuchung bei den potentialabhängigen Messungen aus oben genannten Stabilitätsgründen leider nicht möglich war. Beginnt man bei den potentialabhängigen Messungen aber erst bei 1 Hz, so lassen die vorher und hinterher aufgenommene Strom-Spannungs- und Mott-Schottky-Messungen darauf schließen, daß das System nach den Impedanz-Messungen nahezu unverändert vorliegt.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen sind, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, alle in 0.5 M $TBABF_4$-Lösungen mit 2.9 mmol/l Ferrocen und 2.5 mmol/l Ferrocenium bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 U/min durchgeführt worden. Der Potentialvorschub bei den dynamischen Messungen beträgt 20 mV/s.

In Abb. 4.1 sind neben den dynamischen IU-Kennlinien auch stationäre Meßwerte aufgetragen. Bei diesen Potentialen wurden die Impedanz-Spektren an n- und p-GaAs und an n-GaAs auch die IMPS-Spektren aufgenommen und anschließend miteinander verglichen. Repräsentativ für verschiedene Bereiche der IU-Kennlinie sind in Abb. 4.2 und 4.3 einige Spektren vergleichend dargestellt. Für den Vergleich der Impedanzspektren von n- und p-GaAs (Abb. 4.2) wird in Anwendung des Vergleichbarkeitsprinzips für Reaktionen mit Beteiligung nur eines Bandes gemäß der Gleichung 2.47 ein Widerstand zum Realteil der Impedanz addiert, um die Faraday'schen Teile, hier bestehend aus der Warburgimpedanz der Diffusion, in Übereinstimmung zu bringen. Entsprechend wird die relative inverse Quantenausbeute gemäß Gleichung 2.48 mit einem Widerstand multipliziert, um eine Übereinstimmung mit dem Faraday'schen Teil der Impedanz an

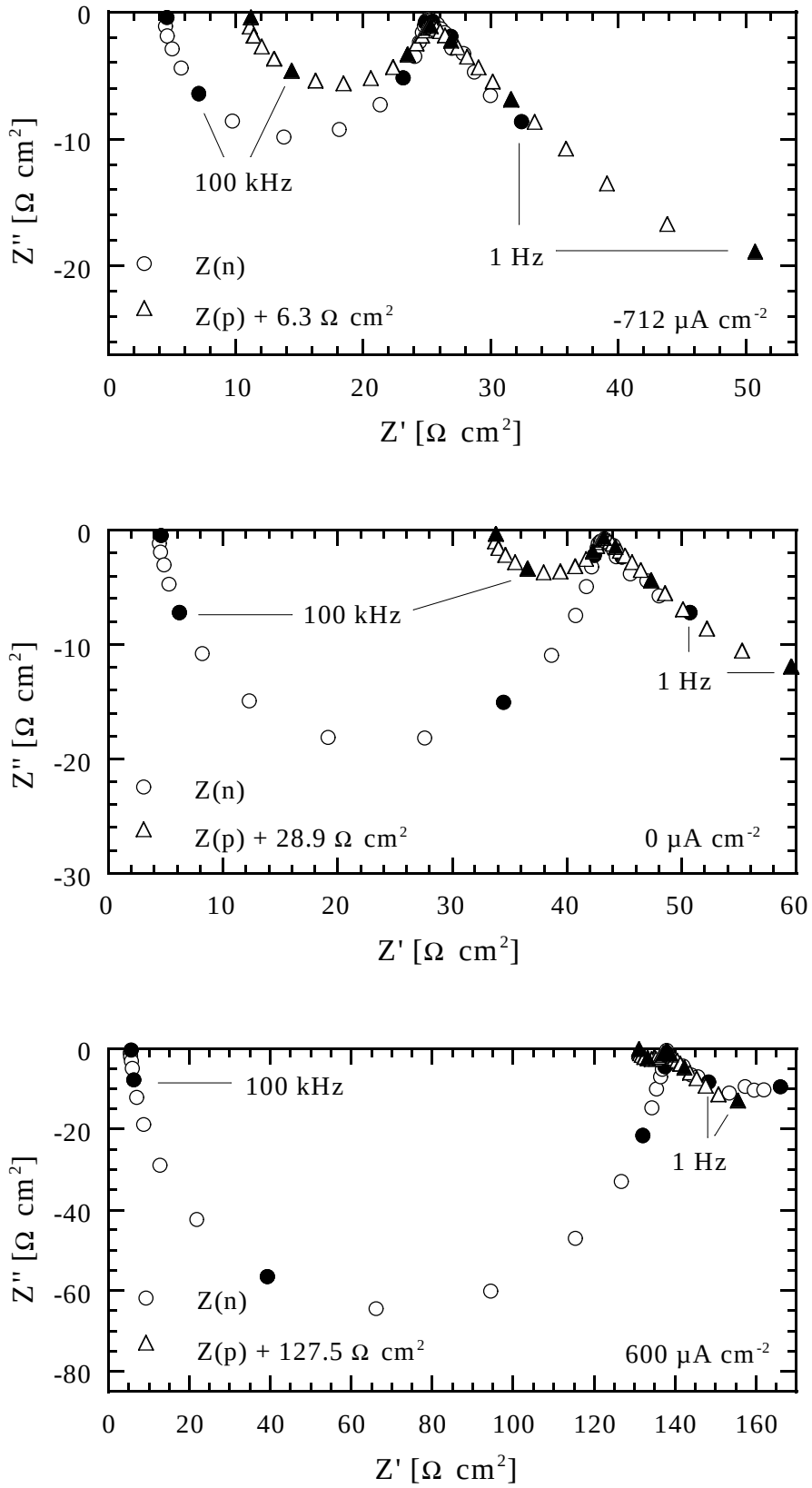


Abb. 4.2: Vergleich der EIS-Spektren von zwei rotierenden (400 U/min) n- und p-GaAs Elektroden in 2.9 mmol/l Fc^0 und 2.5 mmol/l Fc^+ an verschiedenen Punkten der IU-Kennlinie: a) bei -712 μA cm^{-2}; b) bei 0 μA cm^{-2}; c) bei 600 μA cm^{-2} (vergl. Abb. 4.1). Die ausgefüllten Symbole markieren ausgezeichnete Meßfrequenzen ν und dienen nur der besseren Orientierung. Zur Impedanz der p-GaAs Elektrode wird ein realer Widerstand addiert, um die Faraday'schen Teilspektren beider Elektroden in Übereinstimmung zu bringen.

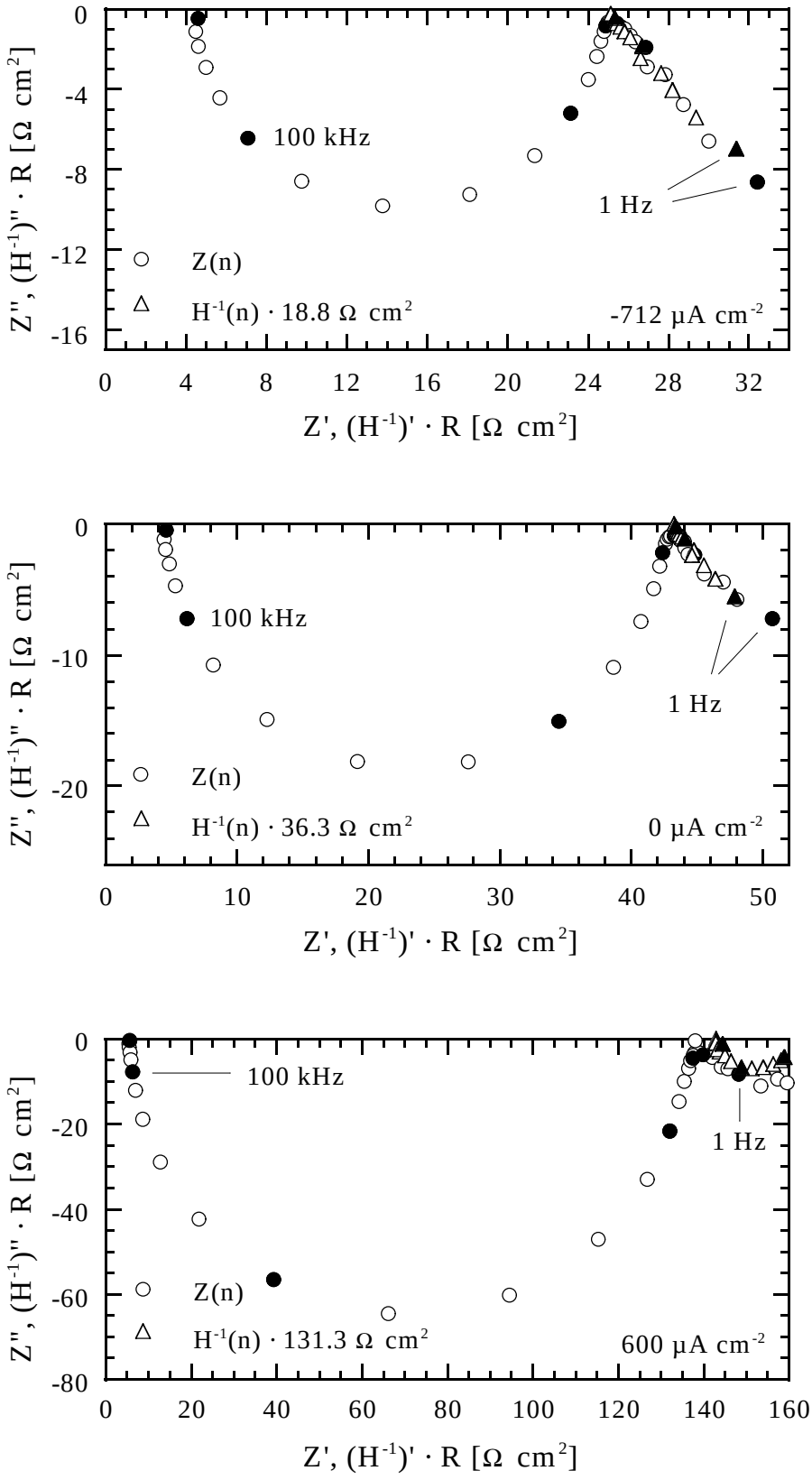


Abb. 4.3: Vergleich der EIS- ($Z(n)$) und IMPS-Spektren ($H^{-1}(n)$) von n-GaAs an verschiedenen Punkten der IU-Kennlinie: a) bei -712 μA cm^{-2}; b) bei 0 μA cm^{-2}; c) bei 600 μA cm^{-2} (vergl. Abb. 4.1) Gemessen wurde unter Rotation bei 400 U/min. Die IMPS-Spektren müssen mit einem Widerstand multipliziert werden, damit sie mit dem Faraday'schen Teil des EIS-Spektrums übereinstimmen.

n-GaAs zu erzielen (Abb. 4.3).

Betrachtet man zunächst die Impedanzspektren, so fällt auf, daß deren prinzipielle Form potentialunabhängig ist: Alle Spektren, sowohl die an n- als auch die an p-GaAs, weisen im niederfrequenten Teil bis etwa $\nu = 100$ Hz eine für die Warburgimpedanz charakteristische Gerade mit einer Steigung von 45° relativ zur Realachse auf, die bei sehr kleinen Frequenzen aufgrund der Rotation der Elektrode in einen Halbkreis übergeht. Für Frequenzen $\nu > 100$ Hz erhält man einen ausgeprägten Halbkreis. Die Potentialabhängigkeit der Spektren schlägt sich also lediglich in der sich ändernden Größe der einzelnen Teile der Impedanz und in deren Verhältnis zueinander nieder.

Auffällig an den Spektren der p-GaAs Elektrode ist die Frequenzdispersion im hochfrequenten Halbkreis. Während die Meßpunkte bei der n-GaAs Elektrode tatsächlich einen nahezu idealen Halbkreis beschreiben und nur bei kleinen Frequenzen von diesem abweichen, wird bei der p-GaAs Elektrode ein stark abgeflachter Halbkreis beobachtet. Beschreiben läßt sich dieses Verhalten – wie im Theorieteil bereits erwähnt – mit Hilfe eines Konstant-Phasen-Elements (CPE). Da die Ursachen eines derartigen CPEs aber noch nicht vollständig geklärt sind, bringt eine Auswertung der Spektren unter Berücksichtigung dieses CPEs, wie es in Macdonald [Mac87] und bei Uhlendorf [Uhl94] beschrieben ist, keine neuen Informationen.

Beim Spektrum der relativen inversen Quantenausbeute (Abb. 4.3) findet man wie erwartet die Form des Faraday'schen Teils der Impedanz der n-Elektrode wieder, also den durch die Warburgimpedanz bestimmten Teil. Die Übereinstimmung des Frequenzverhaltens nach der Multiplikation mit R_{rec}(IMPS) ist sehr gut. Da bei den IMPS-Messungen das Fermi-Niveau der Elektronen konstant bleibt, findet man hier keinen kapazitiven Halbkreis wie bei den Impedanzspektren.

Wie sich im nächsten Abschnitt herausstellen wird, erweist sich die Anwendbarkeit des Vergleichbarkeitsprinzips, wie es eben durchgeführt wurde, für dieses System als problematisch. Um die Gründe dafür aufzuklären, müssen Strom-Spannungs- und Mott-Schottky-Verhalten der Elektroden genauer betrachtet und weitere Messungen durchgeführt werden.

4.1.2 Cyclovoltammogramme

An p-GaAs läuft die Reduktion, wie bereits erwähnt, im Dunkeln, d.h. dieses System ist schnell und reversibel. In einem derartigen Fall sollten Cyclovoltammogramme, also Strom-Spannungs-Messungen, die an ruhenden Elektroden durchgeführt werden, bestimmte Besonderheiten aufweisen. Erwartet wird, daß erstens beide Stromspitzen gleich groß sind, zweitens der Abstand der Peakpotentiale für $T = 25°\mathrm{C}$ und Ein-Elektronenreaktionen 57 mV beträgt und sich drittens die Stromspitzen proportional zur Wurzel der Durchlaufgeschwindigkeit v_{scan} erhöhen [Ham81].

$$j_{peak}(anodisch) \;=\; j_{peak}(kathodisch) \tag{4.1a}$$

$$\Delta U_{peak} \;=\; 57\ mV \tag{4.1b}$$

$$j_{peak} \sim \sqrt{v_{scan}} \tag{4.1c}$$

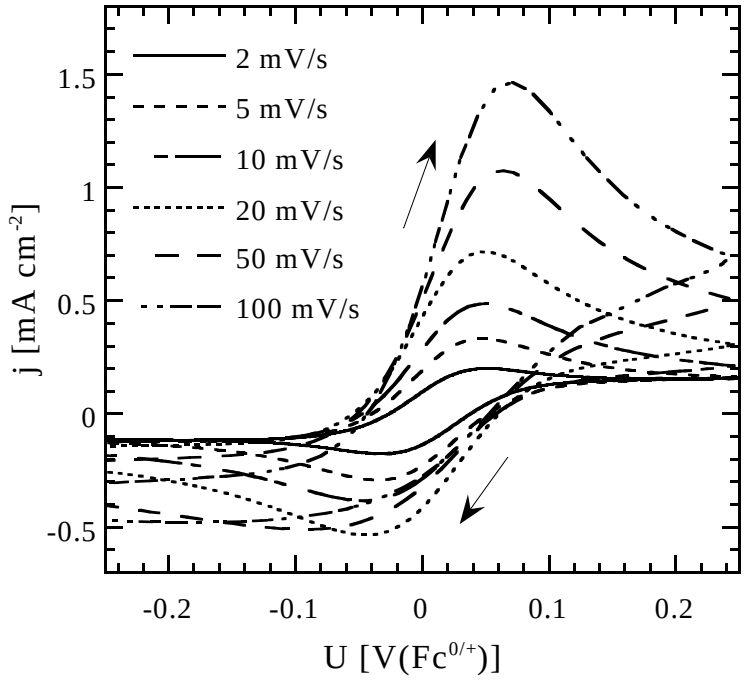


Abb. 4.4: Abhängigkeit der Cyclovoltammogramme an p-GaAs in je 2.4 mmol/l $Fc^{0/+}$ von der Durchlaufgeschwindigkeit v_{scan}. Der Reduktionspeak nimmt mit wachsender Durchlaufgeschwindigkeit langsamer zu als der Oxidationspeak und verbreitert sich für Geschwindigkeiten oberhalb von 20 mV/s. Die Pfeile kennzeichnen die Richtung des Potentialdurchlaufs.

In Abb. 4.4 sind die bei unterschiedlichen Durchlaufgeschwindigkeiten aufgenommenen Cyclovoltammogramme dargestellt. Deutlich zu erkennen ist neben der unterschiedlichen Größe der anodischen und kathodischen Stromspitzen auch die Erhöhung des Peakabstands bei größeren Durchlaufgeschwindigkeiten. Der Reduktionspeak ist kleiner als der Oxidationspeak und verschmiert bei Durchlaufgeschwindigkeiten oberhalb von 20 mV/s. Der Reduktionsprozeß scheint also in irgendeiner Weise gehemmt zu sein.

4.1.3 Strom-Spannungs-Kennlinien

Auch bei den Strom-Spannungs-Kennlinien an rotierenden p-GaAs Elektroden findet man Auffälligkeiten bei der Reduktion. Zum einen mißt man eine induktive Hysterese, welche bei Belichtung der Elektrode verschwindet. Zum anderen weist der kathodische Grenzstrom, der im Dunkeln nicht ganz dem an einer Goldelektrode gemessenen Diffusionsgrenzstrom entspricht, auf diesen aber unter Belichtung anwächst, auf Komplikationen bei der Reduktion an p-GaAs hin. Diese Effekte treten allerdings erst bei Konzentrationen oberhalb von 1 mmol/l $Fc^{0/+}$ auf. In Abb. 4.5 sind jeweils die Hell- und Dunkel-Kennlinien bei zwei verschiedenen Konzentrationen $Fc^{0/+}$ dargestellt. Die Kennlinie an n-GaAs zeigt keine derartige Begrenzung des Stromes.

4.1.4 Flachbandpotentialbestimmung

Das Flachbandpotential einer Halbleiterelektrode läßt sich durch sogenannte Mott-Schottky-Messungen bestimmen. Dabei wird der angelegten Elektrodenspannung eine kleine Wechselspannung konstanter Frequenz überlagert und das Potential üblicherweise im Sperrbereich der Elektrode durchgefahren. Ist die Frequenz ausreichend hoch und liegen keine zusätzlichen Kapazitäten wie Haftstellen oder Oberflächenzustände

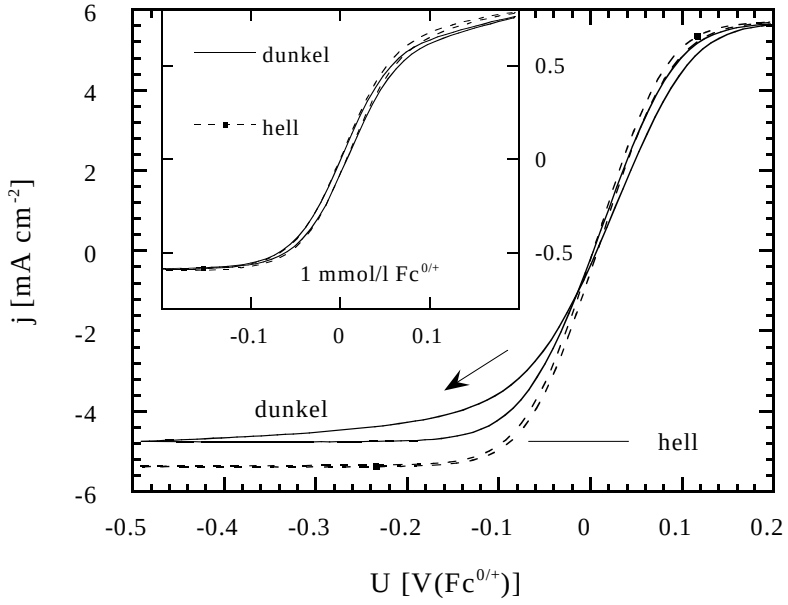


Abb. 4.5: Strom-Spannungs-Kennlinien an p-GaAs im Dunkeln und unter Belichtung in je 9.1 mmol/l $Fc^{0/+}$; in je 1 mmol/l $Fc^{0/+}$ (siehe kleine Abbildung) ist der Hell-Dunkel Effekt noch nicht zu bemerken. Aufgenommen bei 400 U/min und 20 mV/s Potentialvorschub.

vor, so kann die Messung mit Hilfe des Ersatzschaltbildes aus Abb. 2.6 ausgewertet werden. Danach berechnet sich C_{sc} aus dem Imaginärteil der Impedanz gemäß:

$$C = C_{sc} = -\frac{1}{\omega\, Z''} \tag{4.2}$$

Gelangt man in den Durchlaßbereich der Elektrode, so findet man häufig eine Abweichung von dem ansonsten linearen Verhalten von $1/C^2$. Dieses sogenannte „Knie“ in den dynamischen Mott-Schottky-Messungen stellt sich in vielen Fällen als Artefakt heraus, weil das zur Berechnung der Raumladungskapazität benutzte Ersatzschaltbild eigentlich nur im Sperrbereich der Elektrode gilt. Im Durchlaßbereich der Elektrode muß ein zur Raumladungkapazität paralleler Widerstand im Ersatzschaltbild berücksichtigt werden. Korrigiert man dynamische Mott-Schottky-Messungen mit „Knie“ mit Hilfe der Gleichung A.4 (Ableitung siehe Anhang A)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{[(Z' - R_s)^2\,\omega^2 + Z''^2\,\omega^2]^2}{Z''^2\,\omega^2},$$

so erhält man in vielen Fällen einen annähernd linearen Verlauf. Eine weitere Ursache für die Ausbildung eines „Knies“ ist in einem CPE-Verhalten der Impedanz zu suchen. Durch das Abflachen des Halbkreises treten selbst bei Auswertung mit berücksichtigtem Parallelwiderstand Fehler in der Bestimmung der Raumladungskapazität auf. Dieser Fall liegt hier bei der p-GaAs Elektrode vor. Die in der Abb. 4.6 gezeigten Kapazitätswerte der n- und p-GaAs Elektrode sind bereits nach Gleichung A.4 korrigiert.

Vergleicht man die dynamischen Mott-Schottky-Messungen der n- und der p-Elektrode miteinander, so fällt auf, daß sich die Bandposition der n-Elektrode während der Reduktion kathodisch verschiebt (Abb. 4.6), und zwar zu einem Wert hin, den man in reinem

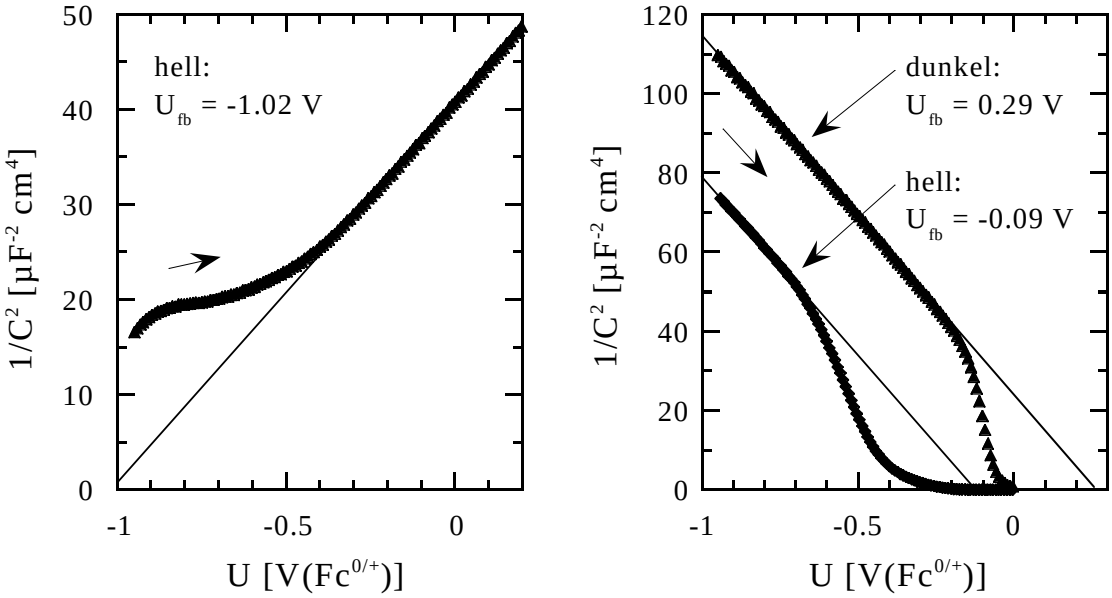


Abb. 4.6: Mott-Schottky-Messung an n-GaAs unter Belichtung in 2.5 mmol/l $Fc^{0/+}$ (links) und an p-GaAs in 22.9 mmol/l Fc^{+} (rechts) im Dunkeln und unter Belichtung. Deutlich zu sehen ist die negative Rückverschiebung der Bandposition an der n-Elektrode im Reduktionsbereich, während an der p-Elektrode diese Rückverschiebung nur unter Belichtung auftritt. Aufgenommen bei positivem Potentialdurchlauf mit 20 mV/s, 400 U/min und 100 kHz.

Elektrolyten ohne Redoxsystem mißt. Diese Verschiebung findet an p-GaAs unter Reduktion im Dunkeln nicht statt. Allerdings verschiebt sich unter Belichtung, wenn also Elektronen für die Reduktion zur Verfügung stehen, die gesamte Mott-Schottky-Kurve um einen ähnlichen Betrag negativ, wie man ihn an der n-Elektrode unter Reduktion beobachtet (Abb. 4.6). Unter Belichtung findet man demnach an der p-Elektrode ebenfalls ein Flachbandpotential, wie es in reinem Elektrolyten ohne Redoxsystem vorliegt.

Wie gerade erwähnt verschieben sich die Bänder durch Zugabe von $Fc^{0/+}$ positiv. Da es also eine Abhängigkeit der Bandposition von der Konzentration des Redoxsystems gibt, wurden konzentrationsabhängige Messungen des Flachbandpotentials durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß lediglich die oxidierte Form, also das Fc^{+}, die Bänder aktiv um bis zu 450 mV positiv verschiebt, während die reduzierte Form Fc^{0} nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fc^{+} die Bänder um etwa 50 mV bei gleichen Konzentrationsverhältnissen zurückschiebt. In reiner Fc^{0}-Lösung läßt sich keine Bandverschiebung feststellen. In Abb. 4.7 ist die Konzentrationsabhängigkeit des Flachbandpotentials sowohl einer n- als auch einer p-GaAs Elektrode dargestellt. Dabei bezieht sich die Potentialdifferenz δU_{fb} jeweils auf das Flachbandpotential im Elektrolyten ohne Redoxsystem, d.h. bei der n-GaAs Elektrode auf $U^{n}_{fb,0} = -1.37$ V($Fc^{0/+}$) und bei der p-GaAs Elektrode auf $U^{p}_{fb,0} = -0.12$ V($Fc^{0/+}$). Berücksichtigt man die Abstände von Bandkante und Fermi-Niveau, wie sie in Kapitel 2.2.1 angegeben sind, so ergibt sich für die Bandlücke von GaAs in ACN/$TBABF_4$ ein Wert von $E_g = 1.36$ V. Aus einem Vergleich mit dem Literaturwert von 1.42 V [Sze81] kann man schließen, daß die Bandpositionen der n- und der p-GaAs Elektrode im reinen Elektrolyten im Rahmen der Meßgenauigkeit übereinstimmen. Befindet sich Ferrocenium in der Lösung, so trifft diese Übereinstimmung nicht mehr zu. In einer Lösung mit je 2.5 mmol/l $Fc^{0/+}$ findet man an n-GaAs ein Flachbandpotential von -1.02 V($Fc^{0/+}$) und an p-GaAs eines von

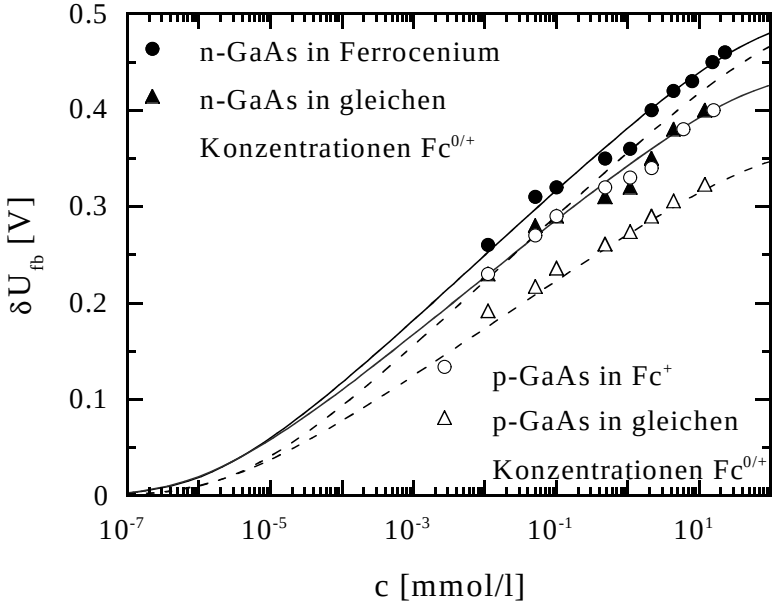


Abb. 4.7: Konzentrationsabhängigkeit der Flachbandverschiebung an n- und p-GaAs im Dunkeln; Ferrocenium verschiebt die Bänder aktiv positiv, durch Zugabe von Ferrocen läßt sich die Bandposition nur leicht wieder zurückverschieben. Die Flachbandpotentiale wurden an n-GaAs aus Mott-Schottky-Messungen bei 100 kHz und 400 U/min bestimmt, an p-GaAs durch Potential-Sprung-Messungen bei −0.8 V nach einer Vorpolarisation bei 0 V. Die Aufnahme der Kapazitätswerte erfolgte bei den Sprungmessungen ebenfalls bei 100 kHz an ruhenden Elektroden (0 U/min). Die eingezeichneten Kurven sind Adsorptionsisothermen, die nach dem im Anhang beschriebenen Modell berechnet sind und auf Seite 53 genauer diskutiert werden.

0.16 V($Fc^{0/+}$), was einer „Bandlücke“ von 1.29 V entspricht. Die Flachbandverschiebung der p-dotierten Elektrode ist somit geringer als die an n-GaAs gemessene.

4.1.5 Potential-Sprung-Messungen

Flachbandbestimmung mittels Potential-Sprung-Messungen

Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Bandpositionen an n- und p-GaAs und für den Unterschied der Flachbandposition der p-Elektrode im Dunkeln und im Hellen kann darin liegen, daß die Flachbandpotentialbestimmung durch Mott-Schottky-Messungen an p-GaAs im Dunkeln wie im Hellen unter ständiger Reduktion stattfindet, wodurch das die Bandverschiebung verursachende Fc^+ an der Oberfläche verarmt. Allerdings wird, wie bereits erwähnt, bei größeren Konzentrationen der Diffusionsgrenzstrom nicht erreicht. Offenbar mißt man also an p-GaAs immer unter Verarmung von Fc^+, wobei im Hellen dessen Konzentration an der Oberfläche bei Erreichen des Diffusionsgrenzstroms auf Null absinkt, während im Dunkeln eine endliche Konzentration vorliegt, was zu den verschiedenen Bandpositionen mit und ohne Belichtung führt. Um den störenden Einfluß der Reduktion bei der Flachbandbestimmung auszuschließen, wurde an p-GaAs die Konzentrationsabhängigkeit von U_{fb} durch Potential-Sprung-Messungen bei simultaner Aufzeichnung des Stroms und der Kapazität bei einer Frequenz von 100 kHz und ohne Rotation überprüft. Dabei mißt man zunächst Strom und Kapazität am Ruhepotential, um dann zu einem Potential im Sperrbereich der

Elektrode zu springen. Nach P. Allongue [All91] stellt sich das Flachbandpotential nur langsam auf den neuen Potentialwert ein, so daß man bei bekannter Dotierung der Elektrode aus der Kapazität direkt nach dem Sprung einen Wert für das Flachbandpotential am Ruhepotential, also für den Fall ohne Stromfluß, erhält. Tatsächlich unterscheidet sich dieser Wert von dem der Mott-Schottky-Messung um ca. 30 – 40 mV, die Kapazität erreicht erst nach etwa 40 Sekunden einen annähernd konstanten Wert, der mit dem der Mott-Schottky-Messung übereinstimmt. Allerdings liegen auch die mit dieser Methode bestimmten Werte für die Flachbandpotentialverschiebungen noch etwa 50 mV unter denen der n-GaAs Elektrode (siehe Abb. 4.7).

Auffällig an dem Verhalten des Flachbandpotentials ist die Art der Abhängigkeit von der Konzentration. Abweichend von der häufig beobachteten Langmuir'schen Isotherme, bei der die untersuchte Größe bei einer bestimmten Konzentration in die Sättigung übergeht, findet man hier eine logarithmische Abhängigkeit von der Konzentration. Weiter unten wird hierauf näher eingegangen (siehe S. 53).

Zeitabhängiges Verhalten nach dem Potential-Sprung

Bei den Potential-Sprung-Messungen fällt weiterhin auf, daß bei einem Sprung von positiver Vorpolarisation zu negativen Potentialen für Konzentrationen größer als 1 mmol/l

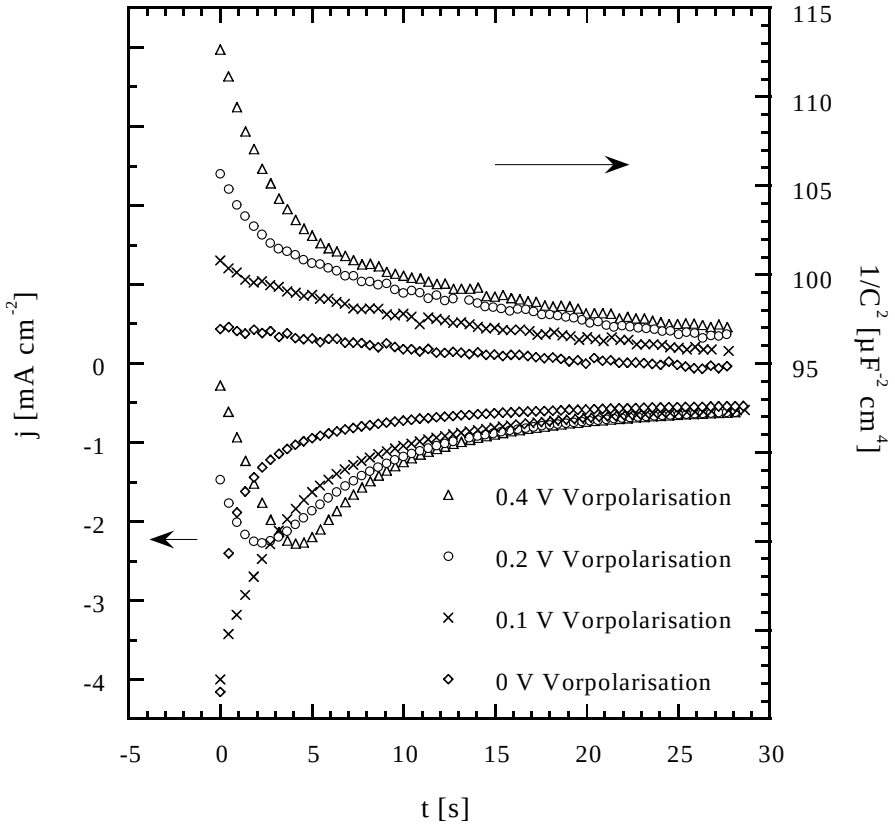


Abb. 4.8: Spannungs-Sprung-Messungen an p-GaAs in 9.1 mmol/l $Fc^{0/+}$. Dargestellt ist das zeitliche Verhalten von Strom (unten) und Kapazität (oben, gemessen bei 100 kHz) nach dem Potentialsprung bei $U_E = -0.8$ V in Abhängigkeit von der Vorpolarisation. Die Werte für $1/C^2$ sinken langsam auf den der dynamischen Mott-Schottky-Messung ab.

in den ersten Sekunden nach dem Sprung eine Hemmung des Stroms auftritt. Anders als beim diffusionslimitierten Fall, wo der Strom nach dem Sprung sofort einen maximalen Wert erreicht und dann aufgrund der Verarmung der zu reduzierenden Spezies in der Diffusionsschicht absinkt (siehe 0 V Vorpolarisation in Abb. 4.8), steigt der Strom hier erst langsam an, um nach Durchlaufen eines Maximums wieder abzusinken. Die Stärke der Hemmung ist dabei vom Vorpolarisationspotential abhängig. Bei positiveren Potentialen tritt der Effekt stärker auf, wobei gleichzeitig eine größere Flachbandpotentialverschiebung zu positiven Potentialen festgestellt werden kann. In Abbildung 4.8 sind Strom-Zeit- und Kapazitäts-Zeit-Verhalten bei $U_E = -0.8$ V für vier verschiedene Vorpolarisationspotentiale dargestellt, wobei das Verhalten bei einer Vorpolarisation von 0 V, also beim Ruhepotential der Lösung, dem Verhalten ohne Vorpolarisation entspricht.

Alle Ergebnisse dieser hier aufgeführten Experimente legen die Vermutung nahe, daß die oxidierte Form des Redoxsystems, also das Ferrocenium, auf der Elektrode adsorbiert und damit die Kinetik nachhaltig beeinflußt.

4.2 Auswertung für GaAs

4.2.1 Ableitung eines Modells aus den Messungen

Vergleichbarkeit der Spektren

Wie bereits erwähnt kann man der Strom-Spannungscharakteristik der p-GaAs Elektrode entnehmen, daß die Reduktion von Fc^+ wenigstens an der p-Elektrode im Dunkeln ein Valenzbandprozeß sein muß. Sind die Bedingungen für eine Vergleichbarkeit von n- und p-Elektrode erfüllt (s. Kap. 2.5), so sollte neben der Oxidation unter Belichtung auch die Reduktion an der n-Elektrode eine Valenzbandreaktion sein, d.h. das Vergleichbarkeitsprinzip für Reaktionen bei Beteiligung nur eines Bandes mit den Gleichungen 2.47 und 2.48

$$Z_{F,n} = R_{rec} + Z_{F,p}$$

$$Z_{F,n} = R_{rec} \cdot H^{-1}$$

sollte auf die gemessenen Impedanz- und IMPS-Spektren anwendbar sein. Für einen entsprechenden Vergleich werden die Spektren der belichteten n-Elektrode und der p-Elektrode im Dunkeln herangezogen. Beispielhaft ist dies bereits in den Abbildungen 4.2 und 4.3 für drei verschiedene Potentiale gezeigt worden. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse für die Vergleiche bei allen gemessenen Potentialen aufgelistet.

Anhand der Tabelle läßt sich tendenziell eine recht gute Übereinstimmung der Rekombinationswiderstände R_{rec}(EIS) in der zweiten Spalte mit den R_{rec}(IMPS) in der dritten Spalte feststellen, so daß man bei alleiniger Betrachtung dieses Ergebnisses annehmen könnte, der Ladungstransferprozeß liefe an beiden Elektroden nur über das Valenzband. Betrachtet man aber die Abbildungen 4.2(a) bis (c) genauer, so fällt eine Diskrepanz zwischen den Faraday'schen Teilen der Impedanzen der n- und der p-Elektrode auf.

j [μA cm^{-2}]	$Z(n) - Z(p)$ [Ω cm^2]	$Z(n) \cdot H(n)$ [Ω cm^2]
-712	6.3	18.8
-544	10.0	21.0
-376	14.4	24.4
-160	20.7	29.4
0	28.9	36.3
136	35.8	41.9
280	48.8	53.8
424	68.8	72.5
512	92.5	95.0
600	127.5	131.3
680	337.5	350.0

Tabelle 4.1: Ergebnisse aus den Vergleichen der EIS-Spektren der n- und p-GaAs-Elektroden nach Gleichung 2.47 und der EIS-Spektren mit den entsprechenden IMPS-Spektren der n-GaAs-Elektrode nach Gleichung 2.48.

An der n-GaAs Elektrode ist der Diffusionsprozeß langsamer und die Zeitkonstante der Warburgimpedanz bis zu einer Größenordnung größer als an der p-GaAs Elektrode.

Diese Beobachtung führt zu der Annahme, daß der Reduktionsprozeß an der n-GaAs Elektrode kein reiner Valenzbandprozeß ist und eine Beteiligung des Leitungsbandes nicht ausgeschlossen werden kann. Der oben durchgeführte Vergleich der Spektren mit Hilfe der Gleichungen 2.47 und 2.48 ist somit nicht gerechtfertigt. Aber auch ein Vergleich nach dem erweiterten Vergleichbarkeitsprinzip für Reaktionen bei Beteiligung beider Bänder (Abschnitt 2.5.2) ist nur unter ganz bestimmten Bedingungen durchführbar, da der Strom an der p-Elektrode ein reiner Valenzbandstrom und somit der Leitungsbandstrom immer Null ist. Dies wird zusammen mit der Konsequenz für das hier untersuchte System in Kapitel 6.2 diskutiert.

Flachbandpotentialbestimmung

Unabhängig von der Kenntnis eines kinetischen Modells kann die Raumladungskapazität aus den Spektren ermittelt werden. Dies beruht darauf, daß der hochfrequente Teil der Spektren nur durch die Raumladungskapazität des Halbleiters bestimmt ist. Wie Berechnungen von Impedanzen von Delahay [Del68] und Uhlendorf [Uhl94] zeigen, gilt dies auch im Fall einer Wechselwirkung von kapazitiven und Faraday'schen Strömen. Durch Auswertung der Spektren bei ausreichend hohen Frequenzen nach dem in Abbildung 4.9 dargestellten Ersatzschaltbild läßt sich also mit Hilfe der aus den dynamischen Kapazitätsmessungen bekannten Steigung der Mott-Schottky-Geraden das zu dem jeweiligen Potential gehörende Flachbandpotential bestimmen. Diese getrennte Auswertung von kapazitivem und Faraday'schem Teil der Impedanz hat den Vorteil der exakteren Bestimmung der Raumladungskapazität, weil die vor allem an der p-GaAs Elektrode auftretende Frequenzdispersion in dem von der Raumladungskapazität dominierten Frequenzbereich nur noch einen geringen Einfluß hat.

Für die Bestimmung des jeweiligen Flachbandpotentials aus der Raumladungskapazität wurden die Meßpunkte für Frequenzen von 40 – 630 kHz bei der n-GaAs Elektrode und

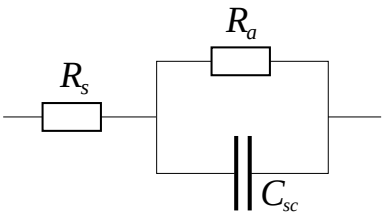


Abb. 4.9: Ersatzschaltbild EC1 zur Auswertung des hochfrequenten Bereichs der Impedanzspektren. Mit diesem Ersatzschaltbild wurden die stationären Werte für die Raumladungskapazität C_{sc} bestimmt (relevanter Frequenzbereich siehe Text).

bei der p-GaAs Elektrode wegen des CPE-Verhaltens nur die von 100 – 630 kHz mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 4.9 angefittet. Hierbei bestätigt sich die bereits bei den dynamischen Mott-Schottky-Messungen gemachte Beobachtung, daß sich an der n-GaAs Elektrode das Flachbandpotential während der Reduktion negativ verschiebt. An der p-GaAs Elektrode wird das „Knie“ in der dynamischen Mott-Schottky-Messung im Stromanstiegsbereich vermutlich durch den unter Stromfluß größer werdenden Einfluß des CPE bei 100 kHz verursacht, so daß hieraus keine Informationen über das jeweilige Flachbandpotential gezogen werden können. Die Auswertung der Impedanzspektren sollte hier genauere Werte für die Kapazität liefern. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind zusammen mit den während der Impedanzmessungen ebenfalls aufgezeichneten stationären Strom-Spannungswerten in Abb. 4.10 für beide Elektroden dargestellt. Es zeigt sich, daß durch die Berücksichtigung aller hochfrequenten Meßpunkte das CPE-Verhalten der p-Elektrode im Stromanstiegsbereich bei den stationären Werten deutlich kleiner ist als bei der bei $\nu = 100$ kHz durchgeführten dynamischen Messung, allerdings weichen auch hier die Kapazitätswerte noch leicht vom linearen Verhalten ab (gestrichelte Linie). Da die Abweichung aber nur gering ist, wird im Folgenden zunächst davon ausgegangen, daß nicht nur im Reduktionsgrenzstrombereich das Flachbandpotential konstant bleibt, sondern auch im Stromanstiegsbereich bis nahe an den Oxidationsgrenzstrom heran. Erst bei größeren anodischen Strömen nahe der Diffusionskontrolle, also bei Verarmung von Fc^0 an der Oberfläche, beginnt eine positive Verschiebung der Bänder.

Wie bereits bei der Vorstellung der Meßergebnisse erwähnt, weist sowohl die Abhängigkeit der Bandposition von der Ferrocenium-Konzentration als auch das Strom-Zeit-Verhalten der Potential-Sprung-Messungen (Abb. 4.8) auf eine Beteiligung von Adsorption bei der Redoxreaktion hin. Andererseits sollte bei einer Reaktion über einen geschwindigkeitsbestimmenden adsorbierten Zwischenzustand in den Impedanzspektren die Diffusion keine Rolle spielen oder bei vergleichbaren Raten eine weitere Zeitkonstante meßbar sein. Das Impedanzspektrum müßte dann aus zwei Halbkreisen und der Warburgimpedanz bestehen. Beides wird in den durchgeführten Messungen unter keiner der eingestellten Bedingungen beobachtet. Die Tatsache, daß sich die Bandposition an der p-GaAs Elektrode während der Reduktion nicht verändert, läßt weiterhin auf einen sich nicht ändernden Bedeckungsgrad mit Fc^+_{ad} schließen.[2] Eine mögliche Erklärung für ein derartiges Verhalten bietet eine sehr hohe Selbstaustauschrate der Ladung zwischen adsorbierter oxidierter Spezies und freier reduzierter Spezies und umgekehrt. Nach Ergebnissen der Arbeitsgruppe von M. J. Weaver [Nie88, McM89, Nie89a] liegt diese für freies $Fc^{0/+}$ in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-14}$ cm^3 s^{-1}. Im Falle einer langsamen Adsorption und Desorption ist es daher denkbar, daß der Selbstaustausch schneller ist als die Adsorptions- und Desorptionsschritte und an der p-Elektrode auch schneller als der Ladungstransfer, so daß der Bedeckungsgrad θ_+ durch den sofortigen

[2] Mit dem tiefgestellten „ad“ wird die jeweilige adsorbierte Redoxspezies gekennzeichnet.

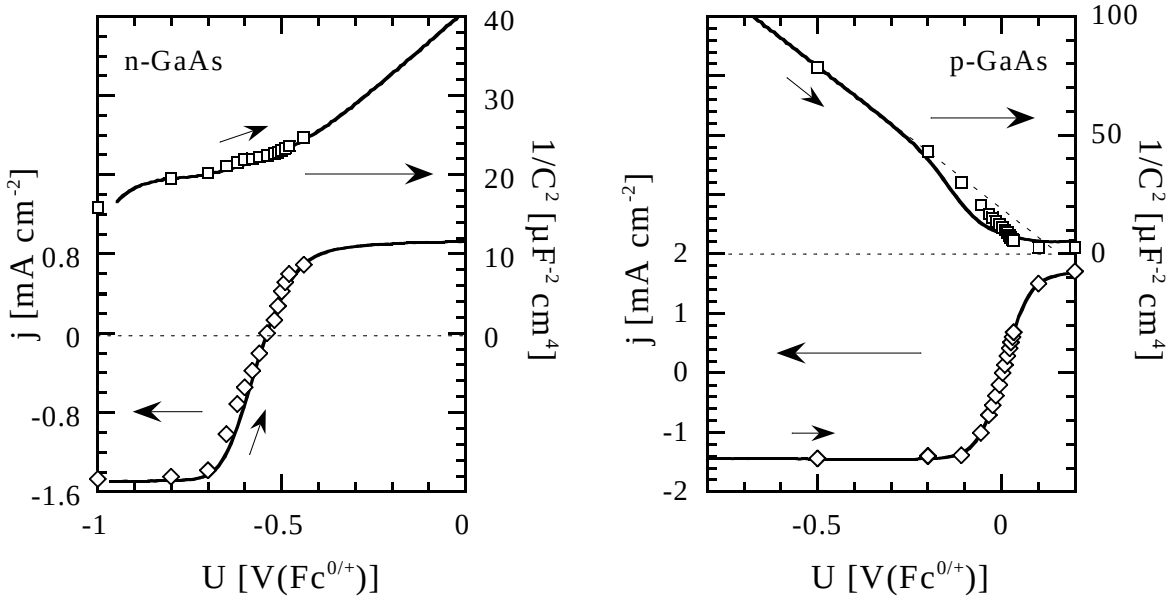


Abb. 4.10: Mott-Schottky-Darstellung der Raumladungskapazität (jeweils oben) und Strom-Spannungswerte (jeweils unten) für n-GaAs unter Belichtung (links) und p-GaAs im Dunkeln (rechts) in 2.5 mmol/l Fc^0 und 2.9 mmol/l Fc^+. Die stationären Kapazitätswerte (□) werden aus der HF-Anpassung der jeweiligen EIS-Spektren ermittelt (siehe Text). Ebenfalls eingezeichnet sind die während der EIS-Messungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungswerte (◇). Die dynamischen Messungen wurden vor den Impedanzmessungen durchgeführt. Nach den EIS-Serien aufgenommene Messungen weisen keine signifikanten Veränderungen auf.

Austausch von Fc^0_{ad} mit Fc^+ nicht auf Null absinkt und die Diffusion der Redoxpartner trotz der Reaktion über die adsorbierte Spezies zu einer Warburgimpedanz führt. Dagegen ist der Ladungstransfer an der n-Elektrode offensichtlich schneller als der Selbstaustauschprozeß, d.h. der Diffusionsgrenzstrom wird erreicht, θ_+ geht gegen Null und die Bandposition verschiebt sich negativ.

Konzentrationsabhängiges Flachbandpotential

Wie bereits in Abschnitt 4.1.4 bemerkt, weist das Flachbandpotenial über einen weiten Konzentrationsbereich eine logarithmische Abhängigkeit auf. Diese kann jedoch nicht mit einem gewöhnlichen Langmuir'schen Adsorptionsverhalten erklärt werden. Im Anhang B wird der Zusammenhang zwischen Konzentration und Bedeckungsgrad berechnet, wobei neben den üblichen Termen der Freien Energie auch eine Wechselwirkung zwischen bereits adsorbierten und noch freien Molekülen berücksichtigt wird. Hat die Wechselwirkung einen abstoßenden Charakter, so kann mit Gleichung B.7 das beobachtete Verhalten des Flachbandpotentials gut simuliert werden. Dabei wird von einer Proportionalität zwischen Flachbandpotentialverschiebung und Bedeckungsgrad gemäß

$$\delta U_{fb} = \delta U_{fb}^{max}\,\theta \tag{4.3}$$

ausgegangen. Die in Abb. 4.7 eingezeichneten Kurven zeigen die Simulationen nach Gl. B.7 bzw. den in den Gl. B.8 und B.9 angegebenen Spezialfällen unter der Annahme einer maximal möglichen Bandverschiebung von $\delta U_{fb}^{max} = 0.5$ V. Die weiteren Parameter

sind die Freie Energie der Adsorption des Ferroceniums ΔG_+ und des Ferrocens ΔG_0 sowie die Stärke der oben genannten Wechselwirkung zwischen bereits adsorbierten und noch freien Molekülen. Die bei den Simulationen benutzen Werte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet.

System	$\frac{\Delta G_0^+}{RT}$	$\frac{\Delta G_0^0}{RT}$	$\frac{C_{ww}}{RT}$	δU_{fb}^{max} [V]
n-GaAs/Fc^+	-18.0		13	0.5
n-GaAs/$Fc^{0/+}$	-18.0	-16.0	13	0.5
p-GaAs/Fc^+	-17.1		13	0.5
p-GaAs/$Fc^{0/+}$	-17.1	-16.0	13	0.5

Tabelle 4.2: Simulationsparameter der nach Gl. B.7 berechneten und in Abb. 4.7 dargestellten Adsorptionsisothermen für n- und p-GaAs in Ferrocenium-Lösung und in Lösungen mit gleichem Konzentrationsverhältnis $Fc^{0/+}$.

Danach muß lediglich die Freie Energie der Adsorption von Ferrocenium an p-GaAs etwas geringer gewählt werden als an n-GaAs, um die kleinere Bandverschiebung an der p-Elektrode erklären zu können. Alle anderen Parameter sind für n- und p-dotierte Elektroden gleich anzunehmen. Die Abweichung der Simulation für den Fall p-GaAs in Fc^+ bei größeren Konzentrationen ist vermutlich auf die Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die Bestimmung der Bandposition ist auch bei der Potential-Sprung-Methode nur unter Reduktion möglich. Da sich anfänglich kein Ferrocen in der Lösung befindet, findet an der Gegenelektrode nicht die Gegenreaktion zur Reduktion statt, sondern es wird wahrscheinlich der Elektrolyt zersetzt. Unter diesen Bedingungen erhöht sich die Ferrocenkonzentration in der Lösung also, was zu der Abweichung vom Fall $c_{red} = 0$ führen muß.

Vorläufige Diskussion der Potential-Sprung-Messungen und des Hell-Dunkel-Verhaltens von p-GaAs

Qualitativ lassen sich auch die Ergebnisse der Potential-Sprung-Messungen und das Hell-Dunkel-Verhalten der Strom-Spannungscharakteristik der p-GaAs Elektrode durch Adsorption erklären. Dabei sind in der folgenden vorläufigen Diskussion, falls nicht ausdrücklich anders erwähnt, immer gleiche Konzentrationsverhältnisse an Ferrocen und Ferrocenium gemeint, wenn von Konzentrationen (c) die Rede ist.

Durch anodische Vorpolarisation geht der Bedeckungsgrad mit Fc^+_{ad} (θ^+) wegen der Verarmung von Fc^0_{ad} an der Oberfläche gegen $\theta^{+max} = \theta$, d.h. die Bänder verschieben zusätzlich positiv, wie es auch in Abb. 4.10 andeutungsweise aus dem stationären Kapazitätswert bei 0.2 V($Fc^{0/+}$) für die p-Elektrode hervorgeht. Bei kleinen Konzentrationen ist das Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht zur Desorption hin verschoben, wodurch die Bänder nach einem Sprung zu negativen Potentialen schnell in ihre Gleichgewichtsposition zurückverschieben. Der Reduktionsprozess der adsorbierten Form ist dann reversibel möglich, da die Gleichgewichtsbandposition bei kleinen Konzentrationen noch eine ausreichende Überlappung mit der Zustandsdichte D_{ox} bietet und damit ein diffusionslimitierter Grenzstrom gewährleistet ist. Die im Dunkeln aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien stimmen wegen der vorliegenden Reversibilität mit den unter Belichtung aufgenommenen überein, und die Dunkelkennlinien weisen keine Hysterese auf (siehe kleines Bild in Abb. 4.5).

Bei größeren Konzentrationen sind die Bandpositionen weiter positiv verschoben als bei kleinen c, die Überlappung der Valenzbandkante E_v mit D_{ox} nimmt weiter ab und die Reduktion von Fc^+_{ad} wird kinetisch kontrolliert. Der kathodische Grenzstrom erreicht in diesem Fall den möglichen Diffusionsgrenzstrom nicht. Die Berechnungen der Austauschstromdichte über das Valenzband $j_{0,v}$ nach der Gleichung [Rei88]:

$$j_{0,v} = -\mathrm{F}\,\kappa\, c^s_{ox} \int_{-\infty}^{E_v} \rho(E)\, D^{00}_{ox}(E)\, dE \tag{4.4}$$

zeigen, daß bei einem Abstand des Redoxpotentials von der Valenzbandkante von 300 mV, wie es beim Ferrocen/Ferrocenium-System der Fall ist, die Austauschstromdichte $j_{0,v}$ 3 Größenordnungen kleiner ist, als wenn sich das Redoxpotential an der Valenzbandkante befände. Dabei ist κ eine Konstante, $\rho(E)$ die Dichte der elektronischen Zustände der Elektrode in [eV^{-1} cm^{-3}]:

$$\rho(E) = 4\pi \left(\frac{2m^*_p}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{für} \qquad E < E_v \tag{4.5}$$

und D^{00}_{ox} die zu $\int D^{00}_{ox}(E)\, dE = 1$ normierte Zustandsdichte der oxidierten Spezies:

$$D^{00}_{ox} = (4\pi\, \mathrm{k}T\, \lambda)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{(E - E_{00} - \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\, \lambda}\right) \tag{4.6}$$

c^s_{ox} ist die Konzentration der oxidierten Spezies an der Oberfläche, wobei im Falle von Adsorption nicht die Volumenkonzentration, sondern die Flächenkonzentration berücksicktigt werden muß. Bei weiterer anodischer Verschiebung der Bandkanten um ca. 80 mV durch die Vorpolarisation verringert sich $j_{0,v}$ um eine weitere Größenordnung. Da bei größeren Konzentrationen das Adsorptions-Desorptionsgleichgewicht stark zur Adsorption hin verschoben ist, ist die Desorption vernachlässigbar gering. Außerdem ist direkt nach dem negativen Sprung in Abb. 4.8 die Konzentration von Fc^0 an der Oberfläche sehr klein, so daß auch die Selbstausstauschreaktion keine Rolle spielt und die Bandposition nur durch Reduktion von Fc^+_{ad} zurückverschoben werden kann. Wegen der positiveren Bandposition ist die Reduktion allerdings noch mehr gehemmt als bei der Gleichgewichtsbandposition. Aus diesem Grund läuft der Strom bei dynamischen Strom-Spannungs-Messungen an p-GaAs im Dunkeln bei negativen Potentialdurchläufen hinter der Spannung her (s. Abb. 4.5).

Bei den Potential-Sprung-Messungen ist die Hemmung noch deutlicher erkennbar. Trägt man dabei den Strom nicht gegen die Zeit, sondern gegen die aus den gleichzeitig gemessenen Kapazitätswerten bestimmte Valenzbandenergie E_v auf, so spiegelt sich in der Hemmung des Stroms zum einen die Abhängigkeit des Austauschstroms von der Position der Valenzbandkante wider, und zum anderen die gleichzeitige Abnahme der adsorbierten oxidierten Spezies. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 4.11 in Abhängigkeit von der Vorpolarisationsspannung dargestellt. Im unteren Teil, rechte Skala, gibt die durchgezogende Kurve das für das System p-GaAs/$Fc^{0/+}$ berechnete Integral der Gl. 4.4 mit $\lambda = 0.85$ eV [Chi91] und $E_{00} = 0$ eV wider. Da die gemessenen Stromwerte (Symbole im unteren Bildteil, linke Skala) aus Abb. 4.8 Lochinjektionsströme sind, wird deren Abhängigkeit von der Valenzbandenergie durch Gl. 4.4 beschrieben.

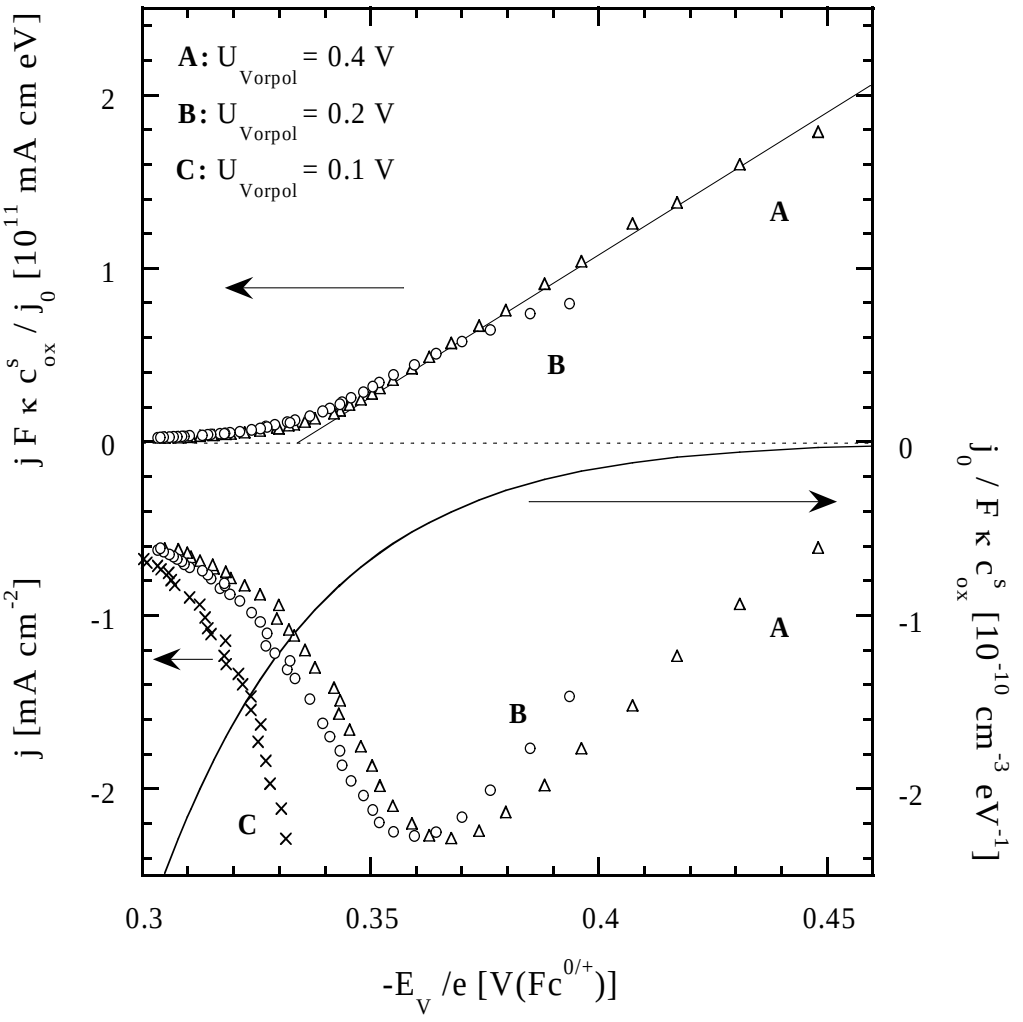


Abb. 4.11: Auftragung der nach Potentialsprüngen mit unterschiedlicher Vorpolarisation aufgenommenen Ströme aus Abb. 4.8 gegen das aus den gleichzeitig gemessenen Kapazitätswerten bestimmte Potential der Valenzbandkante der p-GaAs Elektrode (unten). Die Ströme der Kurven **A** und **B** stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut miteinander überein. Dies wird besonders deutlich, wenn man durch den theoretischen Wert für $j_0/\mathrm{F}\kappa c^s_{ox}$ (durchgezogene Kurve im unteren Teil, $\lambda = 0.85$ eV [Chi91], $E_{00} = 0$ eV, $m^*_p/m_e = 0.082$ [Sze81]) teilt, was im oberen Teil des Bildes dargestellt ist. So gibt es für jede Bandposition unabhängig von der Vorpolarisation einen Wert für $j/j_0 \sim c^s_{ox}$. Bei Kenntnis von κ könnte man auf diese Weise die Konzentration von Fc^+ an der Elektrodenoberfläche bestimmen, wobei die lineare Abhängigkeit der Konzentration von E_v darauf hinweist, daß es sich um die Reduktion adsorbierter Moleküle handeln muß (siehe Text). Die Abweichung der Kurve **C** von **A** und **B** ist auf den Einfluß der Diffusion schon beim ersten Meßpunkt zurückzuführen.

Der Quotient aus diesen Stromwerten und den Werten des Integrals (Symbole im oberen Bildteil, linke Skala) enthält Informationen über den Faktor $\mathrm{F}\kappa\, c^s_{ox} = const\, c^s_{ox}$ und damit über das Verhalten der Konzentration an der Oberfläche. Bei der Reduktion von freier Spezies aus der Lösung erwartet man bei großen Valenzbandenergien, bei denen die Reaktion rein kinetisch kontrolliert ist, eine von E_v unabhängige Konzentration. Erst, wenn die Reaktion durch die Rückverschiebung der Bandposition schnell wird, sollte sich der Einfluß der Diffusion bemerkbar machen und die Konzentration absinken. Das beobachtete lineare Absinken der Konzentration schon bei großen E_v kann daher nur bedeuten, daß die zu reduzierende Spezies adsorbiert ist. Zudem läßt dieser lineare

Zusammenhang vermuten, daß die Adsorption die Bandverschiebung erst verursacht. Da die Kurven **A** und **B** gut aufeinander liegen, läßt sich die in Abb. 4.8 beobachtete Abhängigkeit von der Vorpolarisation auf die Oberflächenkonzentration der oxidierten Spezies und damit auf die entsprechende Lage der Valenzbandkante zurückführen.

Zum Vergleich sind in Abb. 4.11 ebenfalls Stromwerte der Messung mit 0.1 V Vorpolarisation eingezeichnet (**C**). Hier ist der anfängliche Abstand zwischen Bandkante und Redoxpotential aber so klein, daß die Kinetik bereits beim ersten Meßpunkt in der Größenordnung der Diffusion liegt, wodurch die Abweichung von den Werten der Kurven **A** und **B** zu erklären ist.

Für die durchgeführten EIS-Messungen bedeuten die eben angestellten Betrachtungen, daß die Adsorptions- Desorptionsprozesse vernachlässigbar sind, da die Konzentrationen der Meßlösungen relativ hoch waren. Der Potentialdurchlauf von negativen zu positiven Potentialen gewährleistet zudem für die p-Elektrode eine während der Messungen zeitlich konstante und bis nahe an den Oxidationsgrenzstrom heran auch potentialunabhängige Bandposition. Diese oben beschriebenen Effekte an der p-GaAs Elektrode müssen also bei der Auswertung der Spektren nicht berücksichtigt werden, und es gilt $k_v^-(E_v) = \text{const}$ wegen $E_v = \text{const}$.

Die Tatsachen, daß die Hysterese in der Strom-Spannungs-Kennlinie an p-GaAs unter Belichtung verschwindet, der Diffusionsgrenzstrom erreicht wird und die Bänder kathodisch verschieben, lassen neben den Ergebnissen der Vergleichbarkeitsmessungen von n- und p-GaAs auf eine Beteiligung des Leitungsbandes an der Reduktion von Fc^+_{ad} an n-GaAs schließen. Diese Vermutung wird noch gestärkt durch die Beobachtung, daß die Bandverschiebung durch $Fc^{0/+}$ an n-GaAs ca. 60 – 80 mV größer ist als an p-GaAs bei gleichen Konzentrationsverhältnissen. Durch die weiter positiv liegenden Bänder an der n-Elektrode wird eine Lochinjektion unwahrscheinlicher und die Reduktion läuft hauptsächlich über das Leitungsband. Ausschlaggebend für die Annahme einer Dominanz des Leitungsbandprozesses ist allerdings die Auftragung des Stroms gegen die Bandverbiegung für die n-Elektrode, aus der hervorgeht, daß die Steigung der Kennlinie 66 mV/Dekade beträgt (siehe weiter hinten Kapitel 4.3.1, Abb. 4.19), so daß in diesem Fall eine Rekombination im Innern ausgeschlossen werden kann. Andernfalls sollte die Kennlinie sowohl im Photostromrekombinationsbereich als auch im Reduktionsbereich mit einer Steigung bis zu 120 mV/Dekade deutlich flacher sein (siehe auch Kapitel 2.2.3). Man kann also annehmen, daß im gesamten Stromanstiegsbereich der Strom durch Leitungsbandelektronen getragen wird. Dies ist gleichbedeutend mit einem Oxidations-Reduktionsprozeß, bei dem die durch das Licht erzeugten Löcher bei jedem Potential zur Oxidation führen, während die bei negativer Polarisation an die Oberfläche gelangenden Elektronen die oxidierte Spezies reduzieren und *nicht* mit den Löchern rekombinieren. In dem im Folgenden entwickelten Modell wird daher für die n-dotierte Elektrode die Valenzbandreaktion analog zur p-Elektrode zwar zugelassen, doch wird angenommen, daß sich diese nahezu im Gleichgewicht befindet, d.h. Hin- und Rückreaktion über das Valenzband sind etwa gleich groß, wodurch ein Beitrag zum Faraday'schen Strom vernachlässigt werden kann.

4.2.2 Das kinetische Modell

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse läßt sich ein kinetisches Modell für den Ladungstransfer von $Fc^{0/+}$ an GaAs entwickeln, welches für die unbeleuchtete p-Elektrode zwei und für die belichtete n-Elektrode drei Teilreaktionen enthält. An der p-GaAs Elektrode sind dies die Selbstaustauschreaktion von $Fc^{0/+}$ und $Fc_{ad}^{0/+}$ mit der Rate u_0 und die Redoxreaktion der adsorbierten Formen über das Valenzband mit der Rate u_1, während bei der n-Elektrode noch die Redoxreaktion über das Leitungsband (Rate u_2) hinzu kommt. Wie bereits angedeutet, liefert die Valenzbandreaktion allerdings keinen Beitrag zum Faraday'schen Strom an der n-GaAs Elektrode. Im Folgenden werden die Berechnungen für die p-Elektrode durchgeführt und die Ergebnisse für die n-Elektrode nur bei Abweichungen angegeben. In Bild 4.12 ist das Modell graphisch dargestellt. Die Einzelreaktionen sind in Gleichung 4.7 als Gleichgewichtsreaktionen und Formelumsätze aufgelistet und deren Raten mit u_0 bis u_2 gekennzeichnet.

$$\begin{aligned}
Fc_{ad}^{0} + Fc^{+} &\rightleftharpoons Fc_{ad}^{+} + Fc^{0} & u_0 &= N_{ad}^{max}\,\theta_0\,c_{ox}\,k_{se}^{-} - N_{ad}^{max}\,\theta_+\,c_{red}\,k_{se}^{+} \\
Fc_{ad}^{+} &\rightleftharpoons Fc_{ad}^{0} + h^{+} & u_1 &= N_{ad}^{max}\,\theta_+\,N_v\,k_v^{-} - N_{ad}^{max}\,\theta_0\,p_s\,k_v^{+} \\
Fc_{ad}^{+} + e^{-} &\rightleftharpoons Fc_{ad}^{0} & u_2 &= N_{ad}^{max}\,\theta_+\,n_s\,k_c^{-} - N_{ad}^{max}\,\theta_0\,N_c\,k_c^{+}
\end{aligned} \qquad (4.7)$$

Die Formelumsätze haben die Dimension [s^{-1} cm^{-2}], θ_+ und θ_0 sind die Bedeckungsgrade mit Fc_{ad}^{+} bzw. Fc_{ad}^{0}, N_{ad}^{max} ist die Zahl der maximalen Adsorptionsplätze je Fläche in [cm^{-2}] und c_{ox} und c_{red} sind die Konzentrationen der oxidierten und der reduzierten

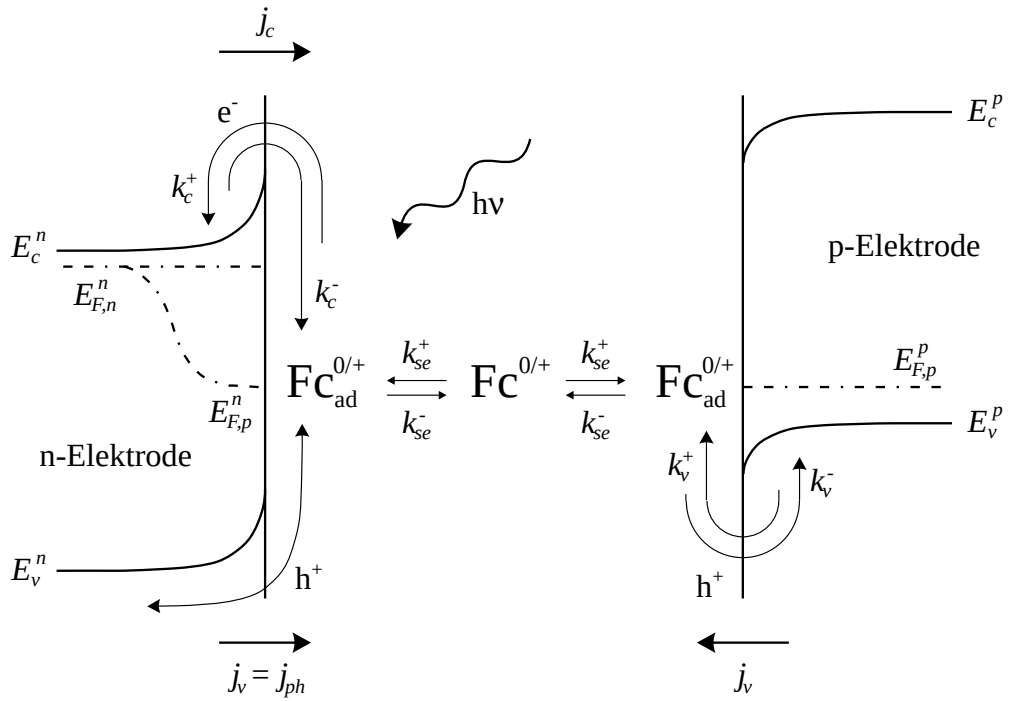


Abb. 4.12: Schematische Darstellung des für das System GaAs mit Ferrocen entwickelten kinetischen Modells. An der n-Elektrode (links) wird neben der Selbstaustauschreaktion und dem Leitungsbandprozeß auch der Valenzbandprozeß zugelassen. Allerdings wird angenommen, daß sich Hin- und Rückreaktion ausgleichen und damit im Dunkeln kein Strom über das Valenzband der n-Elektrode fließt. Unter Belichtung ist der Valenzbandstrom gleich dem Photostrom.

Spezies an der Oberfläche in [cm^{-3}]. Mit N_c und N_v sind die effektiven Zustandsdichten des Leitungs- und des Valenzbandes bezeichnet, und n_s, p_s und n_0, p_0 stehen für die Elektronen- bzw. Löcherkonzentrationen an der Halbleiteroberfläche und im Halbleiterinnern. Die Geschwindigkeitskonstanten sind wie folgt von der aktuellen Lage des Valenzbandes abhängig [Mem94]:

$$k_v^- = k_v^{-max}\,\mathcal{D}_{ox}(E_v) = k_v^{-max}\,\exp\left(-\frac{(E_v - E_{00} - \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \tag{4.8}$$

$$k_v^+ = k_v^{+max}\,\mathcal{D}_{red}(E_v) = k_v^{+max}\,\exp\left(-\frac{(E_v - E_{00} + \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \tag{4.9}$$

Dabei sind $\mathcal{D}_{ox}(E_v)$ und $\mathcal{D}_{red}(E_v)$ die dimensionslosen Werte der auf ihr Maximum normierten Zustandsdichten der oxidierten und der reduzierten Spezies im Elektrolyten an der Valenzbandkante, k_v^{-max} und k_v^{+max} sind die kathodischen bzw. anodischen Geschwindigkeitskonstanten an den Maxima der Zustandsdichten, E_{00} ist das Standardredoxpotential der Lösung und λ die Reorientierungsenergie (vgl. a. Abb. 2.2). Analoge Ausdrücke erhält man für die Geschwindigkeitskonstanten der Leitungsbandreaktion, indem E_v durch E_c ersetzt wird. Zu beachten ist, daß eine Änderung des Flachbandpotentials eine Änderung der Geschwindigkeitskonstanten bewirken kann. Für die Geschwindigkeitskonstanten der Selbstaustauschreaktion k_{se}^+ und k_{se}^- wird angenommen, daß sie weder von der Polarisation noch vom Flachbandpotential abhängig sind. Bei allen Geschwindigkeitskonstanten handelt es sich um Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung der Dimension [$\mathrm{cm}^3\ \mathrm{s}^{-1}$] (s. S. 5).

Da das Flachbandpotential einer Elektrode in reiner Fc^+-Lösung durch Zugabe von Fc^0 wieder leicht negativ verschoben wird, ist anzunehmen, daß Fc^+_{ad} und Fc^0_{ad} die gleichen Plätze auf der Elektrode belegen, d.h. für die Bedeckungsgrade gilt:

$$\theta \stackrel{!}{=} \frac{N_{ad}}{N_{ad}^{max}} = \theta_+ + \theta_0 \tag{4.10}$$

Der Gesamtbedeckungsgrad θ ist definiert als Verhältnis von besetzten zu maximal vorhandenen Adsorptionsplätzen. Er ist im Allgemeinen konzentrationsabhängig. Da sich aber die Gesamtkonzentration $c_{ox} + c_{red}$ in der Lösung für die durchgeführten EIS-Messungen nicht ändert und die Adsorptions- und Desorptionsprozesse als vernachlässigbar langsam im Vergleich zur Selbstaustauschrate angenommen werden, bleibt θ unter diesen Versuchsbedingungen konstant, was weiter unten auch in Gleichung 4.35 zum Ausdruck kommt.

Betrachtet man den Fall der p-Elektrode, so trägt nur der Formelumsatz u_1 zum Faraday'schen Strom bei:

$$\frac{j_F}{\mathrm{e}} = -u_1 \tag{4.11a}$$

$$= N_{ad}^{max}\left(-\theta_+\, N_v\, k_v^- + \theta_0\, p_s\, k_v^+\right) \tag{4.11b}$$

Der Bedeckungsgrad θ_0 nimmt bei der p-Elektrode mit dem Formelumsatz u_1 zu und mit dem Formelumsatz u_0 ab, entsprechende Überlegungen gelten für θ_+. Die Raten, mit denen sich die Bedeckungsgrade zeitlich ändern, sind demnach durch folgende

Gleichungen gegeben:

$$v_{\mathrm{Fc}^0_{\mathrm{ad}}} \equiv N_{ad}^{max}\frac{d\theta_0}{dt} = -u_0 + u_1 \tag{4.12a}$$

$$= N_{ad}^{max}\left(-\theta_0\, c_{ox}\, k_{se}^- + \theta_+\, c_{red}\, k_{se}^+ + \theta_+\, N_v\, k_v^- - \theta_0\, p_s\, k_v^+\right) \tag{4.12b}$$

$$v_{\mathrm{Fc}^+_{\mathrm{ad}}} \equiv N_{ad}^{max}\frac{d\theta_+}{dt} = u_0 - u_1 = -v_{\mathrm{Fc}^0_{\mathrm{ad}}} \tag{4.13}$$

Auch für die Zahl der freien, nicht-adsorbierten Moleküle an der Grenzfläche können entsprechende Bildungsraten definiert werden, wobei eine Eröhung der reduzierten Spezies immer mit einer Verringerung der oxidierten Spezies einhergeht, da die Konzentrationen c_{ox} und c_{red} nur in der Selbstaustauschreaktion u_0 auftreten. Bei den Bildungsraten ist zu beachten, daß dort nur die *Zahl* der freien Moleküle an der Grenzfläche N_{red} bzw. N_{ox} in [cm^{-2}] eingeht, *nicht* aber deren *Konzentration an der Oberfläche* in [cm^{-3}].

$$v_{\mathrm{Fc}^0} \equiv \frac{dN_{red}}{dt} = u_0 \tag{4.14a}$$

$$= -v_{\mathrm{Fc}^+} \equiv -\frac{dN_{ox}}{dt} \tag{4.14b}$$

Analoge Gleichungen ergeben sich für die n-GaAs Elektrode mit u_2 statt u_1.

4.2.3 Stationärer Fall

Unter stationären Bedingungen bleiben die Bedeckungsgrade zeitlich konstant, d.h. $v_{\mathrm{Fc}^+_{\mathrm{ad}}} = 0$ und $v_{\mathrm{Fc}^0_{\mathrm{ad}}} = 0$. Zusammen mit Gleichung 4.10 folgt daraus für die p-Elektrode:

$$\theta_+^{stat} = \frac{c_{ox}\, k_{se}^- + p_s\, k_v^+}{c_{ox}\, k_{se}^- + p_s\, k_v^+ + c_{red}\, k_{se}^+ + N_v\, k_v^-}\,\theta^{stat}$$

$$= \frac{a_p}{a_p + b_p}\,\theta^{stat} \tag{4.15}$$

und

$$\theta_0^{stat} = \frac{b_p}{a_p + b_p}\,\theta^{stat} \tag{4.16}$$

mit

$$a_p = c_{ox}\, k_{se}^- + p_s\, k_v^+ \quad (4.17a) \qquad \text{und} \qquad b_p = c_{red}\, k_{se}^+ + N_v\, k_v^- \quad (4.17b)$$

Zusammen mit Gleichung 4.11 läßt sich hiermit der stationäre Strom berechnen. Für die n-Elektrode gelten unter der oben gemachten Voraussetzung, daß nur die Leitungsbandreaktion zum Faraday'schen Strom beiträgt, die gleichen Gleichungen mit

$$a_n = c_{ox}\, k_{se}^- + N_c\, k_c^+ \quad (4.18a) \qquad \text{und} \qquad b_n = c_{red}\, k_{se}^+ + n_s\, k_c^- \quad (4.18b)$$

Wird an der n-Elektrode unter Belichtung gemessen, so muß die Erhöhung von θ_+ und Verringerung von θ_0 durch den Photostrom in den Raten

$$v^{ph}_{\mathrm{Fc}^+_{\mathrm{ad}}} = v_{\mathrm{Fc}^+_{\mathrm{ad}}} + j_{ph}/\mathrm{e} \quad \text{und} \quad v^{ph}_{\mathrm{Fc}^0_{\mathrm{ad}}} = v_{\mathrm{Fc}^0_{\mathrm{ad}}} - j_{ph}/\mathrm{e}$$

berücksichtigt werden, wonach sich die stationären Bedeckungsgrade unter Belichtung ergeben zu:

$$\theta_+^{stat,ph} = \frac{a_n\,\theta^{stat} + j_{ph}/\mathrm{e}}{a_n + b_n} \tag{4.19a}$$

$$\theta_0^{stat,ph} = \frac{b_n\,\theta^{stat} - j_{ph}/\mathrm{e}}{a_n + b_n} \tag{4.19b}$$

4.2.4 Bedingungen am Redoxpotential

Ist $\mathrm{Fc}^{0/+}$ das einzige Redoxsystem in der Lösung und spielt insbesondere die Korrosion keine Rolle, wovon man hier ausgehen darf, da sich weder Sauerstoff noch Wasser in der Lösung befinden, so erhält man Randbedingungen für die Wahl der Geschwindigkeitskonstanten aus der Bedingung, daß am Ruhepotential der Lösung der Strom der Einzelreaktionen Null sein muß. Das Ruhepotential zeichnet sich dadurch aus, daß keine äußeren Einflüsse, also auch kein Licht, das System stören. Im Dunkeln ist dieses Potential identisch mit dem Redoxpotential der Lösung. Für das Verhältnis der Bedeckungsgrade erhält man hier:

$$\begin{aligned} u_0(U_0) &\stackrel{!}{=} 0 = c^0_{ox}\,N^{max}_{ad}\,\theta^0_0\,k^-_{se} - c^0_{red}\,N^{max}_{ad}\,\theta^0_+\,k^+_{se} \\ \Rightarrow \quad \frac{\theta^0_+}{\theta^0_0} &= \frac{c^0_{ox}\,k^-_{se}}{c^0_{red}\,k^+_{se}} \end{aligned} \tag{4.20}$$

Dabei kennzeichnet die hochgestellte Null die entsprechenden Größen am Ruhepotential, wobei die Konzentrationen hier identisch mit den Lösungskonzentrationen sind. Das Verhältnis der Bedeckungsgrade ist damit am Ruhepotential durch die Verhältnisse der Konzentrationen und der Geschwindigkeitskonstanten für den Selbstaustausch bestimmt. Für die p-Elektrode im Dunkeln erhält man desweiteren:

$$\begin{aligned} u_1(U_0) &\stackrel{!}{=} 0 = N^{max}_{ad}\,\theta^0_+\,N_v\,k^{-0}_v - N^{max}_{ad}\,\theta^0_0\,p^0_s\,k^{+0}_v \\ \Rightarrow \quad k^{+0}_v &= \frac{\theta^0_+}{\theta^0_0}\,\frac{N_v}{p^0_s}\,k^{-0}_v \end{aligned} \tag{4.21}$$

Auf diese Weise sind die beiden Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion des Ladungstransfers miteinander verknüpft, wobei nach den Gleichungen 4.8 und 4.9 für die Geschwindigkeitskonstante k^{+0}_v am Ruhepotential gilt:

$$\begin{aligned} k^{+0}_v &= k^{+max}_v \exp\left(-\frac{(E^0_v - E_0 + \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \\ &= \frac{\theta^0_+}{\theta^0_0}\,\frac{N_v}{p_s}\,k^{-max}_v \exp\left(-\frac{(E^0_v - E_0 - \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \end{aligned} \tag{4.22}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung für k_v^{+0} lassen sich die unbekannten Größen k_v^{-max} und k_v^{+max} aus den Gleichungen 4.8 und 4.9 eliminieren, so daß das Paar der Geschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion durch den Parameter k_v^{0+} wie folgt bestimmt ist:

$$k_v^+ = k_v^{+0} \exp\left(\frac{(E_v^0 - E_0 + \lambda)^2 - (E_v - E_0 + \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \tag{4.23}$$

$$k_v^- = k_v^{+0} \frac{p_s^0}{N_v} \frac{\theta_0^0}{\theta_+^0} \exp\left(\frac{(E_v^0 - E_0 - \lambda)^2 - (E_v - E_0 - \lambda)^2}{4\mathrm{k}T\lambda}\right) \tag{4.24}$$

Durch die Bedingung am Ruhepotential kann die Zahl der frei wählbaren Parameter für eine Simulation somit um eins reduziert werden. Die Gleichungen 4.23 und 4.24 beschreiben die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der aktuellen Bandposition E_v. Analoge Betrachtungen lassen sich für eine n-Elektrode im Dunkeln durchführen. Gleichung 4.25 gibt die Verknüpfung der Geschwindigkeitskonstanten für diesen Fall wieder:

$$k_c^{-0} = \frac{\theta_0^0}{\theta_+^0} \frac{N_c}{n_s^0} k_c^{+0} \tag{4.25}$$

Etwas komplizierter sind die Verhältnisse unter Belichtung. Hier kommt es darauf an, ob Rekombination im Innern des Halbleiters eine Rolle spielt. Ist das der Fall, so gilt Gl. 4.25 unverändert auch im Hellen. Wie weiter oben bereits erläutert, wird aber für die n-Elektrode angenommen, daß der gesamte Strom von Leitungsbandelektronen getragen wird. In diesem Fall gilt nach wie vor $u_2(U_0) = 0$, allerdings müssen hier die durch die Belichtung veränderten Konzentrations- bzw. Bedeckungsgradverhältnisse berücksichtigt werden. Das Verhältnis θ_0^0/θ_+^0 im Dunkeln ist also ein anderes als das Verhältnis $\theta_0^{0,ph}/\theta_+^{0,ph}$ im Hellen. Dieses ergibt sich aus den Gl. 4.19a und 4.19b für die stationären Bedeckungsgrade am Redoxpotential zu:

$$\frac{\theta_+^{0,ph}}{\theta_0^{0,ph}} = \frac{c_{ox}^{0,ph}\, k_{se}^-\, \theta + \frac{j_{ph}}{\mathrm{e}\, N_{ad}^{max}}}{c_{red}^{0,ph}\, k_{se}^+\, \theta - \frac{j_{ph}}{\mathrm{e}\, N_{ad}^{max}}} \tag{4.26}$$

wobei sich die relevanten Konzentrationen $c_{ox}^{0,ph}$ und $c_{red}^{0,ph}$ aus dem Photostrom und der Diffusionsgleichung 2.16 zu:

$$c_{ox}^{0,ph} = c_{ox}^0 + \frac{j_{ph}\, \delta_N}{n\, F\, D} \tag{4.27}$$

sowie aus $c_{red} = c_{ox}^0 + c_{red}^0 - c_{ox}$ bestimmen lassen.

Damit hat man auch für den Fall der belichteten Elektrode die Zahl der frei wählbaren Parameter um eins reduziert.

4.2.5 System bei kleiner externer Störung

Formelumsätze

Zur Bestimmung der Impedanz und der relativen inversen Quantenausbeute dieses Systems wird die Spannung U – wie bereits im Theorieteil beschrieben – von einer kleinen Wechselspannung ΔU überlagert bzw. die Lichtintensität jeweils mit der Frequenz $\omega = 2\pi\nu$ moduliert. Durch diese Variation wird eine Variation der Formelumsätze und der Bildungsraten der Zwischenprodukte Δv_{ad}^{i} hervorgerufen. Dabei sind die Größen ΔX als komplexwertige Amplituden der physikalischen Parameter $\Re(X(t))$ oder $\Im(X(t))$ mit $X(t) = X + \Delta X \exp(i\omega t)$ aufzufassen. Nimmt man an, daß die Potentialvariation nicht nur einen Einfluß auf die Elektronen- und Löcherdichte an der Halbleiteroberfläche und auf die Bedeckungsgrade und Konzentrationen hat, sondern auch auf das Flachbandpotential und somit auf die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungsdurchtritts, so erhält man aus Gl. 4.7 für die Formelumsätze des Selbstaustauschprozesses u_0, der Valenzbandreaktion u_1 und des Leitungsbandprozesses u_2:

$$\Delta u_0 = N_{ad}^{max}\left(c_{ox}\, k_{se}^{-}\, \Delta\theta_0 + \theta_0\, k_{se}^{-}\, \Delta c_{ox} - c_{red}\, k_{se}^{+}\, \Delta\theta_+ - \theta_+\, k_{se}^{+}\, \Delta c_{red}\right) \tag{4.28}$$

$$\Delta u_1 = N_{ad}^{max}\left(N_v\, k_v^{-}\, \Delta\theta_+ + N_v\, \theta_+\, \Delta k_v^{-} - p_s\, k_v^{+}\, \Delta\theta_0 - p_s\, \theta_0\, \Delta k_v^{+} - \theta_0\, k_v^{+}\, \Delta p_s\right) \tag{4.29}$$

$$\Delta u_2 = N_{ad}^{max}\left(n_s\, k_c^{-}\, \Delta\theta_+ + n_s\, \theta_+\, \Delta k_c^{-} + \theta_+\, k_c^{-}\, \Delta n_s - N_c\, k_c^{+}\, \Delta\theta_0 - N_c\, \theta_0\, \Delta k_c^{+}\right) \tag{4.30}$$

Konzentrationen und Bedeckungsgrad

Neben den Variationen der Formelumsätze führt die externe Störung auch zu einer Variation der Bildungsraten der adsorbierten und der freien Moleküle an der Elektrodenoberfläche (vgl. Gl. 4.13 und 4.14):

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}_{\mathrm{ad}}^{+}} = \Delta u_0 - \Delta u_1 = -\Delta v_{\mathrm{Fc}_{\mathrm{ad}}^{0}} \tag{4.31}$$

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}^{+}} = -\Delta u_0 = -\Delta v_{\mathrm{Fc}^{0}} \tag{4.32}$$

Diese halbleiterseitigen Variationen der Bildungsraten der Zwischenprodukte führen zu Variationen der Bedeckungsgrade und der Konzentrationen. Nach den Definitionen der Gleichungen 4.12, 4.13 und 4.14 ergibt sich mit $dX(t)/dt = f(\omega)\,\Delta X$ und der entsprechenden Frequenzabhängigkeit $f(\omega)$:

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}_{\mathrm{ad}}^{0}} = i\omega\, N_{ad}^{max}\, \Delta\theta_0 \tag{4.33a}$$

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}_{\mathrm{ad}}^{+}} = i\omega\, N_{ad}^{max}\, \Delta\theta_+ \tag{4.33b}$$

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}^{0}} = N(\omega)^{-1}\, \Delta c_{red} \tag{4.34a}$$

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}^{+}} = N(\omega)^{-1}\, \Delta c_{ox} \tag{4.34b}$$

$N(\omega)$ beschreibt das Frequenzverhalten der Diffusion und ist in Gleichung 2.30 definiert, wobei für beide Redoxformen der gleiche Diffusionskoeffizient angenommen wird. Zusammen mit den Gleichungen 4.31 und 4.32 ergibt sich daraus eine Unabhängigkeit der Konzentrationsvariationen der freien Spezies von denen der adsorbierten Spezies.

$$\Delta\theta_0 = -\Delta\theta_+ \tag{4.35}$$

$$\Delta c_{red} = -\Delta c_{ox} \tag{4.36}$$

Aus der Kombination der Gleichungen 4.34b, 4.32, 4.28 sowie 4.35 und 4.36 erhält man damit einen Ausdruck für die Konzentrationsvariation in Abhängigkeit von der Variation des Bedeckungsgrades:

$$\Delta c_{ox} \;=\; \frac{N(\omega)\, a_0}{N(\omega)\, b_0 + 1}\; N_{ad}^{max}\, \Delta\theta_+ \tag{4.37}$$

mit

$$a_0 \;=\; c_{ox}\, k_{se}^- + c_{red}\, k_{se}^+ \qquad \text{und} \qquad b_0 \;=\; N_{ad}^{max}(\theta_0\, k_{se}^- + \theta_+\, k_{se}^+)$$

Die Konzentrationsvariationen der freien Spezies sind also mit denen der adsorbierten Spezies über die Selbstaustauschreaktion verknüpft. Direkt führt eine Änderung der Konzentration der einen freien Spezies immer zu einer entgegengesetzten, vom Wert aber gleichen Änderung der Konzentration der anderen freien Spezies. Das entsprechende gilt für die Bedeckungsgrade.

Elektronen- und Löcherkonzentration

Die Elektronen- und Löcherkonzentration an der Halbleiteroberfläche hängen exponentiell von der Bandverbiegung $\Delta\phi_{sc}$ und damit sowohl vom Elektrodenpotential als auch vom Flachbandpotential ab. Schließt man in dieses Modell bereits ein, daß es eine Flachbandverschiebung während der Reduktion gibt, was ja bei der Reduktion von Ferrocenium auch beobachtet wird, so muß bei der Variation der Elektronen- bzw. Löcherkonzentration neben der Variation des Elektrodenpotentials auch die des Flachbandpotentials berücksichtigt werden. Es gilt dann für die Löcherkonzentration:

$$p_s \;=\; p_0\, \exp\!\left(\frac{\mathrm{e}\Delta\phi_{sc}}{\mathrm{k}T}\right) \;=\; p_0\, \exp\!\left(\frac{\mathrm{e}(U_{E,p} - U_{fb,p})}{\mathrm{k}T}\right) \tag{4.38}$$

$$\Delta p_s \;=\; \frac{\mathrm{e}p_s}{\mathrm{k}T}\,(\Delta U_{E,p} - \Delta U_{fb,p}) \tag{4.39}$$

Analog ergibt sich für die Elektronenkonzentration:

$$\Delta n_s \;=\; -\frac{\mathrm{e}n_s}{\mathrm{k}T}\,(\Delta U_{E,n} - \Delta U_{fb,n}) \tag{4.40}$$

Geschwindigkeitskonstanten

Da die Geschwindigkeitskonstanten für den Ladungstransfer von der energetischen Position des Valenzbandes bzw. des Leitungsbandes abhängen (siehe Gleichungen 4.23 und 4.24), führt eine Variation des Flachbandpotentials auch zu einer Variation der Geschwindigkeitskonstanten. Den Zusammenhang geben die Gleichungen 4.41 und 4.42 wieder.

$$\Delta k_v^- \;=\; \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{k}T}\, k_v^-\, \frac{E_v - E_0 - \lambda}{2\lambda}\, \Delta U_{fb,p} \tag{4.41}$$

$$\Delta k_v^+ \;=\; \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{k}T}\, k_v^+\, \frac{E_v - E_0 + \lambda}{2\lambda}\, \Delta U_{fb,p} \tag{4.42}$$

Die gleichen Ausdrücke erhält man für Δk_c^- und Δk_c^+ mit E_c statt E_v.

Flachbandpotential

Abschließend muß noch ein Ausdruck für die Variation des Flachbandpotentials in Abhängigkeit von der Bedeckungsgradvariation gefunden werden. Dabei kommen die im Anhang B durchgeführten Überlegungen zur Adsorption zum tragen. Unter der Annahme, daß die Adsorptions- und Desorptionsprozesse der einzelnen Spezies sehr langsam sind und somit nur die Gleichgewichtsbandposition bestimmen, kann das Flachbandpotential durch diese Gleichgewichtsbandposition U_{fb}^0 und die Gleichung B.16 für eine belichtete bzw. Gleichung B.17 für eine unbelichtete Elektrode beschrieben werden:

$$U_{fb} = U_{fb}^0 + \frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{F}} \left(\ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} \underbrace{+ \ln \frac{\theta_+}{\theta_0}} \right) - \frac{\Delta G_e^0}{\mathrm{F}} - \frac{\Delta G_c^0}{\mathrm{F}} - \frac{\Delta G_{se}^0}{\mathrm{F}} \underbrace{+ \frac{\Delta G_{h\nu}^0}{\mathrm{F}}} \tag{4.43}$$

wobei hier wie auch bei den folgenden Gleichungen die unter- oder überklammerten Terme entsprechend Gl. B.16 nur bei einer belichteten Elektrode auftreten. Bemerkenswert ist, daß die Bandkante offenbar wegen $U_0 = U_{00} + \mathrm{R}T/\mathrm{F}\,\ln(c_{ox}/c_{red})$ an das Redoxpotential der Lösung und unter Belichtung zusätzlich an das Redoxpotential direkt an der Oberfläche gepinnt ist. Eine anschauliche Begründung dieser Zusammenhänge, vor allem für das Auftreten des zusätzlichen Terms unter Belichtung, kann allerdings nicht gegeben werden.

Für die Variation müssen noch die partiellen Ableitungen der Konzentrationen nach θ_+ bekannt sein, die sich aus Gl. 4.15 für eine unbelichtete p-Elektrode bzw. aus Gl. 4.19a für eine belichtete n-Elektrode ergeben:

$$\frac{\partial c_{ox}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+} = \frac{(N_v\,k_v^-\,k_{se}^- - p_s\,k_v^+\,k_{se}^+ + (c_{ox}^0 + c_{red}^0)\,k_{se}^-\,k_{se}^+)\,N_{ad}^{max}\,\theta \overbrace{- \frac{j_{ph}}{\mathrm{e}}\,(k_{se}^- - k_{se}^+)}}{b_0^2} \tag{4.44}$$

Für eine n-dotierte Elektrode muß lediglich $N_v\,k_v^-$ durch $n_s\,k_c^-$ und $p_s\,k_v^+$ durch $N_c\,k_c^+$ ersetzt werden. Wegen $c_{red} = c_{ox}^0 + c_{red}^0 - c_{ox}$ erhält man dann für die Flachbandvariation:

$$\begin{aligned} \Delta U_{fb} &= \frac{\delta U_{fb}}{\delta\theta_+}\,\Delta\theta_+ \\ &= \frac{\mathrm{k}T}{\mathrm{e}} \left[\frac{\partial c_{ox}}{\partial\theta_+} \left(\frac{1}{c_{ox}} + \frac{1}{c_{red}} \right) \underbrace{+ \left(\frac{1}{\theta_+} + \frac{1}{\theta_0} \right)} \right] \Delta\theta_+ \end{aligned} \tag{4.45}$$

Bei einer belichteten Elektrode verschiebt sich somit das Flachbandpotential stärker als bei einer unbelichteten Elektrode. Entsprechend erhält man unter Belichtung auch einen größeren Beitrag zur Impedanz.

Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen

Die gerade diskutierte Änderung des Flachbandpotentials während der Reduktion hat eine weitere Konsequenz. Da der Ladestrom j_{sc} von der Bandverbiegung $\Delta\phi_{sc}$ und damit vom Flachbandpotential abhängt, führt die Variation des Flachbandpotentials zu einer Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen. Dieser Sachverhalt soll im Folgenden näher untersucht werden.

Das Flachbandpotential der GaAs-Elektrode in $Fc^{0/+}$ wird bestimmt durch die Gleichung 4.43 und die Variation durch Gleichung 4.45. Diese Variation des Flachbandpotentials muß bei der Variation des Ladestroms $j_{sc}(t) = j_{sc} + \Delta j_{sc}\exp(i\omega t)$ der Raumladungskapazität C_{sc} berücksichtigt werden. Für n-dotierte Elektroden gilt:

$$\Delta j_{sc} = C_{sc}\frac{d\Delta\phi_{sc}}{dt} \tag{4.46a}$$

$$= C_{sc}\left(\frac{dU_E}{dt} - \frac{dU_{fb}}{dt}\right) = C_{sc}\left(\frac{dU_E}{dt} - \frac{\partial U_{fb}}{\partial\theta_+}\frac{d\theta_+}{dt}\right)$$

$$= C_{sc}\left(i\omega\,\Delta U_E - i\omega\,\frac{\partial U_{fb}}{\partial\theta_+}\,\Delta\theta_+\right) \tag{4.46b}$$

Der Ladestrom zerfällt also in zwei Teile, von denen der erste identisch mit dem Ausdruck für den Fall konstanter Flachbandpotentiale und somit entkoppelt vom Faraday'schen Strom ist. Der zweite Teil ist zwar auch kapazitiv, kann aber wegen seiner Proportionalität zu $\Delta\theta_+$ zum Faraday'schen Strom aufgeschlagen werden. Unter Berücksichtigung der Gleichung 4.11 läßt sich die Variation des Gesamtstroms neu aufteilen:

$$\Delta j = i\omega C_{sc}\,\Delta U_E + \Delta j_F^* \tag{4.47}$$

mit

$$\frac{\Delta j_F^*}{\mathrm{e}} = \frac{\Delta j_F}{\mathrm{e}} - i\omega\,\frac{C_{sc}}{\mathrm{e}}\,\frac{\partial U_{fb}}{\partial\theta_+}\,N_{ad}^{max}\,\Delta\theta_+ \tag{4.48}$$

Der hochgestellte $*$ kennzeichnet dabei die durch die Kopplung veränderten Größen. Da bei Impedanzmessungen nur Z_F^* meßbar ist, muß bei der Berechnung der Impedanz Δj_F^* statt Δj_F berücksichtigt werden.

4.2.6 Berechnung der Impedanz

Um die Impedanz der p-GaAs Elektrode zu berechnen, wird zunächst Gleichung 4.31 mit Gleichung 4.33b kombiniert und alle oben berechneten Variationen eingesetzt. Dadurch erhält man einen Ausdruck für $\Delta\theta_+$ in Abhängigkeit von der Variation des Elektrodenpotentials:

$$N_{ad}^{max}\,\Delta\theta_+ = \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{k}T}\,\frac{b_1}{i\omega + a_0\,L + a_1 + M_1}\,\Delta U_{E,p} \tag{4.49}$$

Dabei gilt für die Abkürzungen:

$$a_0 = c_{ox}\, k_{se}^- + c_{red}\, k_{se}^+ \quad (4.50a)$$

$$b_0 = N_{ad}^{max}(\theta_0\, k_{se}^- + \theta_+\, k_{se}^+) \quad (4.50b)$$

$$a_1 = N_v\, k_v^- + p_s\, k_v^+ \quad (4.50c)$$

$$b_1 = N_{ad}^{max}\, \theta_0\, p_s\, k_v^+ \quad (4.50d)$$

$$c_1 = N_{ad}^{max}\, \theta_+\, N_v\, k_v^- \quad (4.50e)$$

$$L = (N(\omega)\, b_0 + 1)^{-1} \quad (4.50f)$$

$$M_1 = \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{k}T}\, \frac{E_v - E_0 - \lambda}{2\lambda}\, (c_1 - b_1)\, \frac{\partial U_{fb}}{\partial \theta_+} \quad (4.50g)$$

Nachdem auf diese Weise alle Abhängigkeiten bis auf die von der Elektrodenpotentialvariation aus dem Ausdruck für $\Delta\theta_+$ eliminiert wurden, muß das gleiche für die Variation des Faraday'schen Stroms durchgeführt werden. Dabei müssen im Folgenden zwei Fälle unterschieden werden. Zunächst soll der einfachere Fall ohne Kopplung von Faraday'schem und kapazitivem Strom betrachtet werden.

Impedanz ohne Kopplung von Faraday'schem und kapazitivem Strom

Für die Berechnung der Impedanz benötigt man einen Ausdruck für die Variation des Faraday'schen Stroms, der nur noch eine Abhängigkeit von der Elektrodenpotentialvariation aufweist. Mit Gleichung 4.11 und 4.49 ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta j_{F,p}}{\mathrm{e}} &= -\Delta u_1 \\ &= \frac{\mathrm{e}\, b_1}{\mathrm{k}T}\, \frac{i\omega + a_0\, L}{i\omega + a_0\, L + a_1 + M_1}\, \Delta U_{E,p} \end{aligned} \quad (4.51)$$

Daraus ergibt sich die Impedanz der p-Elektrode zu:

$$Z_{F,p} = \frac{1}{K\, b_1}\, \frac{1 + \frac{a_1 + M_1}{a_0\, L} + \frac{i\omega}{a_0\, L}}{1 + \frac{i\omega}{a_0\, L}} \quad (4.52)$$

mit $K = \mathrm{e}^2\, A/\mathrm{k}T$.

Um die gemessenen Spektren durch eine Fitprozedur auszuwerten, ist es sinnvoll, ein Ersatzschaltbild zu verwenden. Dieses muß das gleiche Frequenzverhalten aufweisen wie die durch das Modell bestimmte Impedanz 4.52. Nachdem der Ausdruck für die Impedanz des Ersatzschalbildes auf die gleiche formale Form gebracht worden ist wie Gleichung 4.52, kann durch einen Koeffizientenvergleich die Beziehung zwischen den Parametern des Ersatzschaltbildes und des kinetischen Modells bestimmt werden. Dieses Verfahren hat zum einen den Vorteil, daß unterschiedliche kinetische Modelle mit dem gleichen Frequenzverhalten mit ein und demselben Ersatzschaltbild gefittet werden können. Das Fitprogramm muß also nicht für jedes neue kinetische Problem umgeschrieben werden. Zum anderen sind die Impedanzausdrücke der Ersatzschaltbilder und deren Abhängigkeiten von den Parametern meistens einfacher als die der kinetischen Modelle, was die Fitprozedur deutlich vereinfacht. Das Ersatzschaltbild repräsentiert die maximal mit einem Frequenzdurchgang bestimmbare Zahl an Parametern. Die meist größere Zahl der Parameter des kinetischen Modells ist nur in Kombination weiterer Messungen, z.B. bei anderen Potentialen, Konzentrationen usw., bestimmbar.

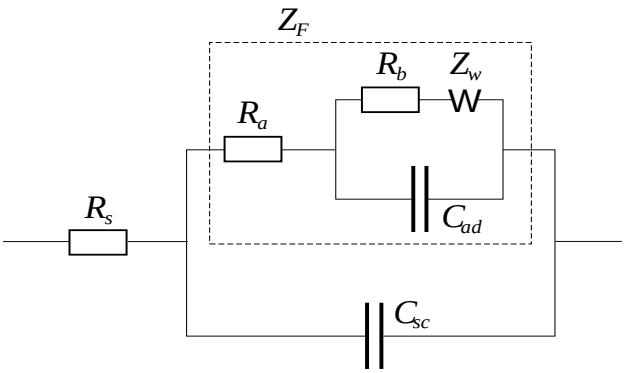


Abb. 4.13: Ersatzschaltbild EC20 zur Auswertung der Impedanzmessungen am System GaAs mit $Fc^{0/+}$. Der Faraday'sche Teil der Impedanz wird durch den oberen, gestrichelt umrahmten Zweig des Ersatzschaltbilds beschrieben.

Ein Ersatzschaltbild, welches das gleiche Frequenzverhalten zeigt wie die Impedanz in Gleichung 4.52, ist in Abb. 4.13 dargestellt.

Für einen Vergleich der Impedanzausdrücke ist nur der Faraday'sche, in der Abbildung umrahmte Teil der Impedanz von Bedeutung, der durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$Z_F = \frac{R_a + (R_b + \sigma_0\, N(\omega)) + i\omega\, C_{ad}\, R_a\, (R_b + \sigma_0\, N(\omega))}{1 + i\omega\, C_{ad}\, (R_b + \sigma_0\, N(\omega))} \tag{4.53}$$

Der Koeffizientenvergleich mit Gleichung 4.52 ergibt dann:

$$R_a = \frac{1}{K\, b_1} \tag{4.54a}$$

$$R_b = \frac{a_1 + M_1}{K\, b_1\, a_0} \tag{4.54b}$$

$$C_{ad} = \frac{K\, b_1}{a_1 + M_1} \tag{4.54c}$$

$$\sigma_0 = R_b\, b_0 \tag{4.54d}$$

Dabei ist σ_0 der Parameter der Warburgimpedanz.

Wie bereits in 2.3.2 erwähnt, haben diese Parameter des Ersatzschaltbildes nicht unbedingt eine physikalische Bedeutung. In diesem Fall kann man lediglich R_a und σ_0 physikalisch interpretieren. R_a hängt nur von $b_1 = N_{ad}^{max}\, \theta_0\, p_s\, k_v^+$ ab, also von dem Term, der den potentialabhängigen Ladungsdurchtritt beschreibt. Damit kann R_a als Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} identifiziert werden. σ_0 hat bereits seine physikalische Bedeutung als Parameter der Warburgimpedanz.

Die beiden anderen Parameter R_b und C_{ad} können dagegen besser durch die beiden Zeitkonstanten des Systems, d.h. die Zeitkonstante der Impedanz und die der Admittanz, ersetzt werden. Unter Vernachlässigung der Warburgimpedanz gilt für diese:

$$\begin{aligned} \tau_{imp} &\approx C_{ad}\, R_b = a_0^{-1} \\ &= (c_{ox}\, k_{se}^- + c_{red}\, k_{se}^+)^{-1} \end{aligned} \tag{4.55}$$

$$\begin{aligned} \tau_{admit} &\approx \left((C_{ad}\, R_{ct})^{-1} + (C_{ad}\, R_b)^{-1}\right)^{-1} \\ &= (a_0 + a_1 + M_1)^{-1} \end{aligned} \tag{4.56}$$

Nach dem vorliegenden Modell erwartet man demnach für die Impedanzspektren insgesamt zwei Halbkreise mit $\tau_{sc} = C_{sc}\, R_{ct}$ und $\tau_{imp} = C_{ad}\, R_b$ und zusätzlich die Warburgimpedanz. Die gemessenen Impedanzspektren weisen allerdings keine deutlich sichtbare

zweite Zeitkonstante auf. Die Ursache hierfür kommt in der folgenden Überlegung zum Ausdruck.

Die Zeitkonstante der Faraday'schen Impedanz wird durch den Prozeß des Selbstaustausches bestimmt. Werte für die Geschwindigkeitskonstante des Selbstaustausches geben Weaver et.al. in [Gen85, Nie88, McM89, Nie89a, Nie89b] für verschiedene, in freier Lösung befindliche Metallocenverbindungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln an. Es ist zu beachten, daß die Geschwindigkeitskonstanten sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Elektrolyten und dessen Konzentration abhängen. Der im Folgenden berechnete Wert für die Zeitkonstante der Impedanz kann daher nur eine Abschätzung sein, da es sich hier um den Selbstaustausch adsorbierter Moleküle handelt und sich die Konzentrationen an der Oberfläche mit dem Potential ändern. Weaver et al. haben für Ferrocen/Ferrocenium in 0.25 M Tetraethylammoniumhexafluorophosphat (Et_4NPF_6) eine Geschwindigkeitskonstante von $7.1 \cdot 10^6$ M^{-1} s^{-1} = $1.2 \cdot 10^{-14}$ cm^3 s^{-1} gemessen [Nie89a]. Damit erhält man für das Produkt $C_{ad}\, R_b = (c_{ox}\, k_{se}^- + c_{red}\, k_{se}^+)^{-1}$ einen Wert von etwa $3 \cdot 10^{-5}$ s für $c_{ox}^0 = c_{red}^0 = 2.5$ mmol/l.

Die Zeitkonstante für den Prozeß des Selbstaustausches unterscheidet sich somit nicht mehr signifikant von $C_{sc} \cdot R_{ct} > 1 \cdot 10^{-6}$ s, so daß kein zusätzlicher ausgeprägter Halbkreis in den Spektren zu erwarten ist. Betrachtet man allerdings die hochfrequenten kapazitiven Halbkreise an n-GaAs genauer, so kann man Abweichungen der Meßpunkte von dem sonst nahezu idealen Halbkreis bei Frequenzen unterhalb von 10 kHz feststellen. Aus diesem Grund ist eine Anpassung der Spektren nach dem Ersatzschaltbild aus Abbildung 4.13 wenigstens an der n-GaAs Elektrode gerechtfertigt. Bei der p-Elektrode ist diese Argumentation wegen des auftretenden CPE schwieriger, doch sollte der Selbstaustauschprozeß unabhängig von n- oder p-Dotierung sein und auch hier eine Anpassung nach Ersatzschaltbild Abb. 4.13 möglich sein.

Der Ausdruck für die Zeitkonstante der Admittanz ist etwas komplizierter. Hier gehen alle drei an der Elektrode auftretenden Prozesse ein: die Selbstaustauschreaktion (a_0), die Ladungsdurchtrittsreaktion (a_1) und die Verschiebung der Bänder (M_1), welche ja einen Einfluß auf die Durchtrittsreaktion hat.

Zusammen mit dem stationären Faraday'schen Strom und dem Flachbandpotential hat man damit 6 physikalische Größen, die mit Hilfe der Parameter k_{se}^-, k_{se}^+, k_v^{-0} bzw. k_c^{-0} und N_{ad} simuliert werden können.

Impedanz mit Kopplung von Faraday'schem und kapazitivem Strom

Im Fall der Kopplung von Faraday'schem und kapazitivem Strom muß man bei der Berechnung der Impedanz von Gleichung 4.48 ausgehen. Mit den Gleichungen 4.51 und 4.49 erhält man daraus

$$\begin{aligned}\frac{\Delta j_{F,p}^*}{\mathrm{e}} &= \frac{\mathrm{e}\, b_1}{\mathrm{k}T}\, \frac{i\omega + a_0\, L}{i\omega + a_0\, L + a_1 + M_1}\, \Delta U_{E,p} \\ &\quad - \frac{\mathrm{e}\, b_1}{\mathrm{k}T}\, \frac{i\omega\, (C_{sc}/\mathrm{e})\, \dfrac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\, \partial\theta_+}}{i\omega + a_0\, L + a_1 + M_1}\, \Delta U_{E,p}\end{aligned} \tag{4.57}$$

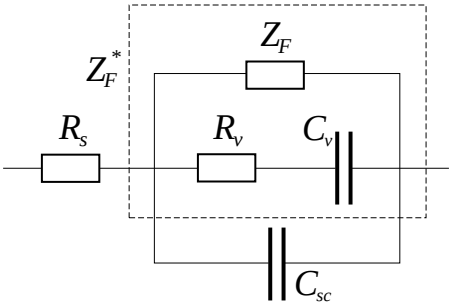


Abb. 4.14: Ersatzschaltbild zur Auswertung der Impedanzmessungen am System GaAs mit $Fc^{0/+}$ unter Berücksichtigung der Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen. Der gestrichelt umrahmte Teil stellt den Pseudo-Faraday'schen Teil der Impedanz dar. In dem hier betrachteten Fall ist für die Faraday'sche Impedanz Z_F der umrahmte Teil der Impedanz aus Abb. 4.13 einzusetzen.

Es ist leicht zu sehen, daß hier die Betrachtung der Admittanz einige Vorteile gegenüber der Berechnung der Impedanz aufweist. So erhält man für die Admittanz:

$$\begin{aligned} Y_{F,p}^* &= (Z_{F,p}^*)^{-1} \\ &= \frac{1}{Z_{F,p}} - \frac{\dfrac{i\omega\,(C_{sc}/\mathrm{e})\,\dfrac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+}}{K\,b_1\,a_0\,L}}{\dfrac{i\omega}{K\,b_1\,a_0\,L} + \dfrac{1}{K\,b_1} + \dfrac{a_1 + M_1}{K\,b_1\,a_0\,L}} \end{aligned} \tag{4.58}$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 4.54a bis 4.54c läßt sich die Admittanz so umformen, daß der durch die Kopplung entstandene Zusatzterm durch die Elemente des Ersatzschaltbilds der Faraday'schen Impedanz aus Gleichung 4.53 ausgedrückt werden kann.

$$\begin{aligned} Y_F^* &= \frac{1}{Z_F} - \frac{i\omega\,(C_{sc}/\mathrm{e})\,\dfrac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+}\,C_{ad}\,R_b\,L^{-1}}{R_a + R_b\,L^{-1} + i\omega\,C_{ad}\,R_b\,L^{-1}\,R_a} \\ &= \frac{1}{Z_F} - \frac{i\omega\,(C_{sc}/\mathrm{e})\,\dfrac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+}\,\dfrac{C_{ad}\,R_b\,L^{-1}}{R_a + R_b\,L^{-1}}}{1 + i\omega\,\dfrac{C_{ad}\,R_b\,L^{-1}\,R_a}{R_a + R_b\,L^{-1}}} \end{aligned} \tag{4.59}$$

Ein Ersatzschaltbild, welches ein derartiges Frequenzverhalten aufweist, ist in Abb. 4.14 dargestellt. Neben der Faraday'schen Impedanz tritt ein paralleler Zweig mit einem Widerstand R_v und einer Kapazität C_v für die Flachbandverschiebung auf. Für die Admittanz des umrahmten Teils dieses Ersatzschaltbildes gilt:

$$Y_F^* = \frac{1}{Z_F} + \frac{i\omega\,C_v}{1 + i\omega\,C_v\,R_v} \tag{4.60}$$

Durch Koeffizientenvergleich ergibt sich der Zusammenhang zwischen den Größen C_v, R_v und den Komponenten der Faraday'schen Impedanz.

$$C_v = (C_{sc}/\mathrm{e})\,\frac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+}\,\frac{C_{ad}\,R_b\,L^{-1}}{R_a + R_b\,L^{-1}} \tag{4.61a}$$

$$R_v = \frac{R_a}{(C_{sc}/\mathrm{e})\,\frac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+}} \tag{4.61b}$$

Mit Gl. 4.53 und 4.59 erhält man für Z_F^*:

$$Z_F^* = \frac{R_a + R_b\, L^{-1} + i\omega\, C_{ad}\, R_b\, L^{-1}\, R_a}{1 + i\omega\, C_{ad}\, R_b\, L^{-1}\,(1 - (C_{sc}/\mathrm{e})\,\frac{\partial U_{fb}}{N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+})} \tag{4.62}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann abgeschätzt werden, ob die Kopplung von Faraday'schem und kapazitivem Strom einen merklichen Einfluß auf die Impedanz hat oder ob sie vernachlässigt werden kann. Ist der Term $(C_{sc}/\mathrm{e}) \cdot \partial U_{fb}/(N_{ad}^{max}\,\partial\theta_+)$ klein gegen 1, so geht $C_v \to 0$ und $R_v \to \infty$, d.h. $Z_F^* \to Z_F$.

Spielt also die Kopplung der Ströme eine Rolle, so macht sich dies nur in der Zeitkonstante der Impedanz, nicht aber in der der Admittanz bemerkbar.

Für die n-Elektrode gelten die analogen Gleichungen mit a_2, b_2, c_2 und M_2 statt a_1, b_1, c_1 und M_1:

$$a_2 = N_c\, k_c^+ + n_s\, k_c^- \tag{4.63a}$$

$$b_2 = N_{ad}^{max}\,\theta_+\, n_s\, k_c^- \tag{4.63b}$$

$$c_2 = N_{ad}^{max}\,\theta_0\, N_c\, k_c^+ \tag{4.63c}$$

$$M_2 = \frac{\mathrm{e}}{\mathrm{k}T}\,\frac{E_c - E_0 + \lambda}{2\lambda}\,(b_2 - c_2)\,\frac{\partial U_{fb}}{\partial\theta_+} \tag{4.63d}$$

4.2.7 Berechnung der relativen inversen Quantenausbeute

Da neben den Impedanzmessungen auch IMPS-Messungen durchgeführt wurden, soll auch ein Ausdruck für die relative inverse Quantenausbeute abgeleitet werden. Bei den IMPS-Messungen hat man wie bei den Impedanzmessungen an der belichteten n-Elektrode einen Photostrom, jedoch variiert dann der Photostrom und nicht das Elektrodenpotential. Es gilt also:

$$u_1 = -\frac{j_{ph}}{\mathrm{e}} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta u_1 = -\frac{\Delta j_{ph}}{\mathrm{e}} \tag{4.64}$$

und

$$\Delta U_{E,n} = 0 \tag{4.65}$$

Der stationäre Bedeckungsgrad ist wie bei der EIS-Messung unter Belichtung gegeben durch Gleichung 4.19a. Ist die Störung durch die Lichtvariation klein, so berechnet sich die Variation des Bedeckungsgrades mit

$$\Delta v_{\mathrm{Fc}_{\mathrm{ad}}^+} = \Delta u_0 + \frac{\Delta j_{ph}}{\mathrm{e}} - \Delta u_2 = i\omega\, N_{ad}^{max}\,\Delta\theta_+ \tag{4.66}$$

zu

$$\Delta\theta_+ = \frac{\Delta j_{ph}/\mathrm{e}}{i\omega + a_0\, L + a_2 + M_2} \tag{4.67}$$

Eingesetzt in die Variation des Faraday'schen Stroms ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta j_{F,n(IMPS)}}{\mathrm{e}} &= \frac{\Delta j_{ph}}{\mathrm{e}} - \Delta u_2 \\ &= \frac{\Delta j_{ph}}{\mathrm{e}} \frac{i\omega + a_0\, L}{i\omega + a_0\, L + a_2 + M_2} \end{aligned} \tag{4.68}$$

Nach der Definition der relativen inversen Quantenausbeute 2.32 gilt dann:

$$\begin{aligned} H^{-1} &= \frac{i\omega + a_0\, L + a_2 + M_2}{i\omega + a_0\, L} \\ &= K\, b_2\, Z_{F,n} \;=\; \frac{1}{R_a}\, Z_{F,n} \end{aligned} \tag{4.69}$$

Die zweite Zeile in Gleichung 4.69 ergibt sich durch Vergleich mit der für die n-Elektrode geänderten Gleichung 4.52. Die IMPS-Spektren müssen sich also durch Multiplikation mit einem Widerstand mit den Faraday'schen Teilen der Impedanzspektren in Übereinstimmung bringen lassen können. Zudem handelt es sich bei diesem Widerstand R_a gerade um den Durchtrittswiderstand R_{ct}, den man auch durch den Fit der EIS-Spektren mit dem Ersatzschaltbild aus Abb. 4.13 erhält.

Mit diesem Formalismus hat man eine auf den physikalischen Vorgängen basierende Methode zur Verfügung, mit der die Impedanzspektren weiter ausgewertet und Informationen über die Kinetik dieses Prozesses erhalten werden können. Es wird sich zeigen, daß die Messungen an GaAs mit Cobaltocen und die an InP in Ferrocen und Cobaltocen ebenfalls auf der Grundlage dieses Modells ausgewertet werden können. Obwohl die Systeme auf den ersten Blick ein recht unterschiedliches Verhalten zeigen, ist die Kinetik an der Grenzfläche doch für alle Systeme ähnlich. Bevor aber die mit Hilfe des beschriebenen Formalismus erzielten Ergebnisse für das System GaAs mit Ferrocen vorgestellt und diskutiert werden, sollen zunächst einige kritische Grenzfälle des kinetischen Modells simuliert werden, um vorab an der Potentialabhängigkeit der Größen des Ersatzschaltbildes erkennen zu können, wie die Geschwindigkeitskonstanten zu wählen sind, um die Ergebnisse optimal zu simulieren.

4.2.8 Potentialabhängigkeiten von R_a, τ_{imp}, τ_{admit} und θ_+

Für eine Simulation ist es wichtig, die frei wählbaren Parameter des Modells vorab grob abzuschätzen, um von sinnvollen Startwerten für einen Vergleich mit den Messungen ausgehen zu können. Dies ist auch hier für alle Parameter möglich. So ergeben am NREL durchgeführte QCM-Messungen (quartz crystal microbalance) mit GaAs und Cobaltocen/Cobaltocenium einen totalen Bedeckungsgrad der Elektrode mit etwa $4 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm^2 [Meib]. Bei allen folgenden Berechnungen wird dieser Wert für N_{ad}^{max} eingesetzt.

Desweiteren läßt sich aus der Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie nach Gleichung 2.13 die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Ladungstransfer abschätzen. Da es sich hier um die Reduktion von adsorbierten Molekülen handelt, muß man für die Oberflächenkonzentration die Zahl der adsorbierten Moleküle einsetzen. Unter der Annahme, daß alle zur Verfügung stehenden Plätze belegt sind, ergibt sich

für die Reduktion von Fc^{+}_{ad} an n-GaAs eine Geschwindigkeitskonstante der Größenordnung $k_c^{-0} = 1 \cdot 10^{-6}$ cm^3 s^{-1}.

Für die Geschwindigkeitskonstante des Selbstaustausches wird der von Weaver et al. angegebene Wert von $k_{se} = 1.2 \cdot 10^{-14}$ cm^3 s^{-1} [Nie89a] und zur Überprüfung der Abhängigkeit von der Größenordnung ein um 2 Größenordnungen reduzierter Wert verwendet.

Die Untersuchungsbedingungen für die Impedanzmessungen am System GaAs/$Fc^{0/+}$ basieren auf der Annahme, daß der Reduktionsprozeß an der n-Elektrode ein reiner Valenzbandprozeß ist, d.h. an der n-Elektrode wurde unter Belichtung gemessen, um Meßpunkte entlang der gesamten Strom-Spannungs-Kennlinie, also sowohl im Oxidations- als auch im Reduktionsbereich, für einen Vergleich mit der p-GaAs Elektrode zur Verfügung zu haben. Obwohl sich diese Annahme im Nachhinein als falsch erwiesen hat, können die unter Belichtung aufgenommenen Impedanzspektren der n-Elektrode zur Klärung der Kinetik beitragen. Um eine Abschätzung für die an n-GaAs unter Belichtung ermittelten Größen R_a, τ_{imp} und τ_{admit} zu erhalten, werden im Folgenden die Simulationen für eine belichtete n-Elektrode durchgeführt. Dabei ist zu beachten, daß der Photostrom gemäß Gl. 4.19 nur in die Berechnung der Bedeckungsgrade eingeht. Da die Steigung der Kennlinie, wie bereits erwähnt, mit 66 mV/Dekade auf einen Oxidations-Reduktionsvorgang an der Oberfläche hinweist, also auf einen reinen Leitungsbandprozeß, ist die Einführung einer Geschwindigkeitskonstante für den Oxidationsprozeß nicht erforderlich.

Um einen Eindruck von der Potentialabhängigkeit der zu simulierenden Größen zu bekommen, lassen sich im Wesentlichen drei Fälle unterscheiden, die charakterisiert sind durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion für den Selbstaustausch. Wie bereits erwähnt gilt der von Weaver et al. angegebene Wert nur für freie Moleküle, d.h. der Selbstaustauschprozeß ist ein einzelner Prozeß. Im vorliegenden Fall des Austausches mit adsorbierten Molekülen besteht der Prozeß allerdings aus einer Hin- und einer Rückreaktion, so daß man folgende Fälle zu unterscheiden hat:

$$1.\quad k_{se}^{-} = k_{se}^{+} = 1.2 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1} \tag{4.70a}$$

$$2.\quad k_{se}^{-} = 1.2 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1} \gg k_{se}^{+} = 1.2 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1} \tag{4.70b}$$

$$3.\quad k_{se}^{-} = 1.2 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1} \ll k_{se}^{+} = 1.2 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^3\ \text{s}^{-1} \tag{4.70c}$$

Darüber hinaus spielt auch der Einfluß von k_c^{-0} eine Rolle. In Abb. 4.15 sind die Simulationen für eine n-Elektrode dargestellt, allerdings unter der Annahme, daß θ_+ nicht zu einer Flachbandverschiebung führt, d.h. es wird mit $U_{fb} = const$ gerechnet.

Der Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten k_c^{-0} zeigt sich allein in der Lage des Stromanstiegsbereichs und damit des Potentialbereichs, in dem sich das Verhalten der zu untersuchenden Größen ändert. Verringert man k_c^{-0}, so wandert der Bereich zu negativen Potentialen, die Reduktion setzt erst später ein. Dies würde man auch für eine einfache Ladungsdurchtrittsreaktion erwarten. Dieser Sachverhalt wird daher in Abb. 4.15 nicht dargestellt.

Interessanter ist das Verhalten bei Variation des Verhältnisses k_{se}^{-}/k_{se}^{+}. Wie in Abb. 4.15 unten links zu erkennen ist, wirkt sich dieses auf den Bedeckungsgrad mit Fc^{+}_{ad} aus. Für $k_{se}^{-}/k_{se}^{+} \gg 1$ ist im Sperrbereich der Elektrode $\theta_+ = \theta$, wodurch die anderen Größen

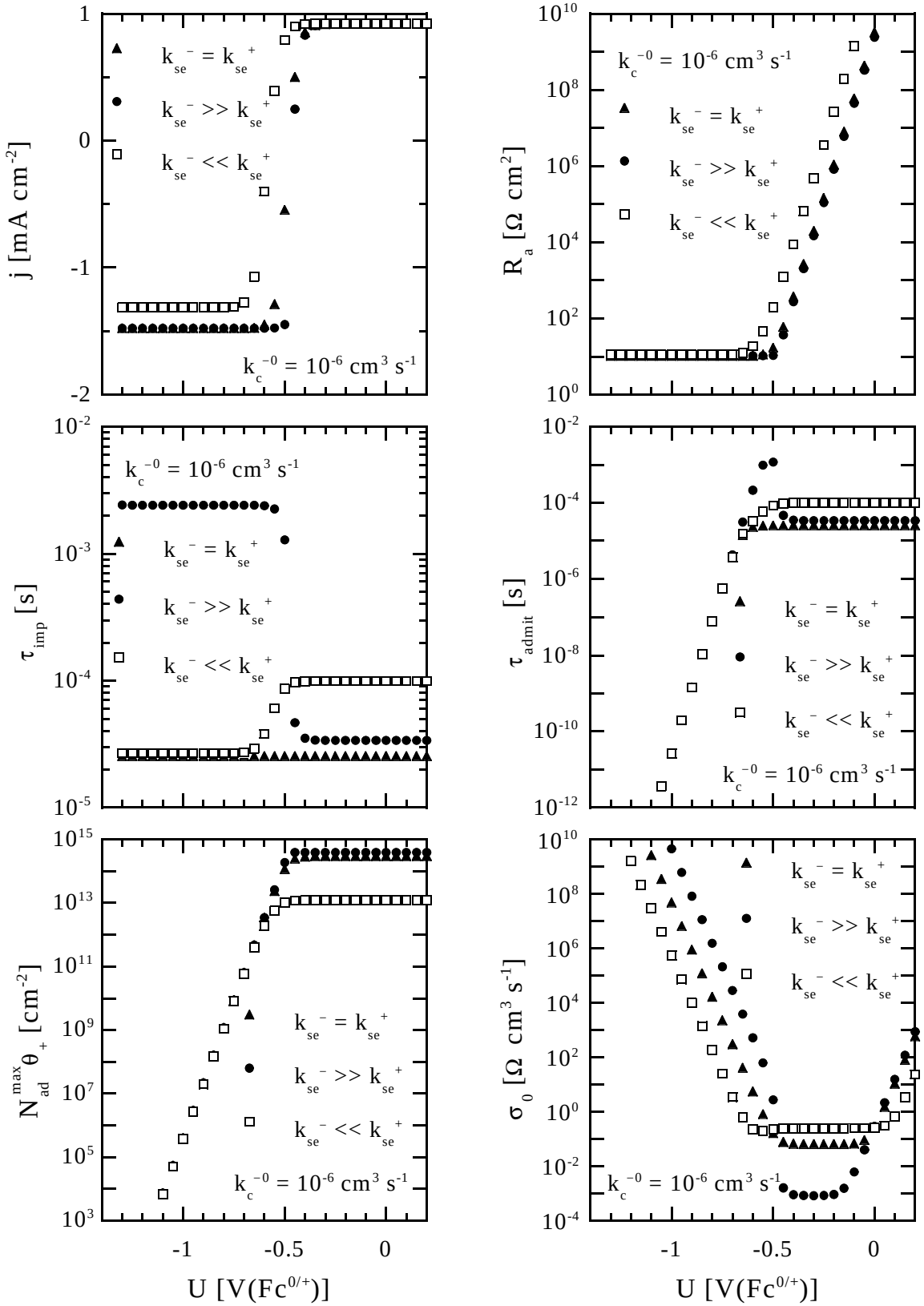


Abb. 4.15: Potentialabhängigkeiten der physikalischen Größen des kinetischen Modells für eine belichtete n-GaAs Elektrode. Die Simulationen sind bei konstantem Flachbandpotential mit folgenden kinetischen Parametern und Systemgrößen durchgeführt worden: $k_{se}^{+/-}$ entsprechend Gl. 4.70, $k_c^{-0} = 10^{-6}$ cm^3 s^{-1}, $N_{ad} = 4 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}, $n_0 = 2.8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}, $c_{ox} = 1.5 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}, $c_{red} = 1.7 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}, $U_{fb} = -1.05$ V(Fc$^{0/+}$), $j_{ph} = 0.92$ mA cm^{-2}

in diesem Potentialbereich konstant (j, τ_{imp} und τ_{admit}) sind bzw. eine logarithmische Abhängigkeit (R_a) zeigen. Lediglich der Parameter der Warburgimpedanz σ_0 weist in diesem Fall eine signifikante Potentialcharakteristik auf, die auf die bereits früh einsetzende Verarmung der freien oxidierten Spezies in der Lösung zurückzuführen ist, welche durch den sehr schnellen Austausch von Fc^0_{ad} mit Fc^+ verursacht wird. Da θ_+ hier seinen maximal möglichen Wert besitzt, ist der kathodische Strom im Vergleich zu den anderen betrachteten Fällen am größten und erreicht wegen der sehr schnellen Austauschreaktion $Fc^0_{ad} \Longleftrightarrow Fc^+$ den kathodischen Diffusionsgrenzstrom. Aber auch für $k^-_{se}/k^+_{se} = 1$, wo θ_+ im Sperrbereich nur wenig vom maximalen Bedeckungsgrad abweicht, ist die Austauschreaktion noch schnell genug, um den Diffusionsgrenzstrom zu sichern. Erst, wenn k^-_{se} kleiner ist als k^+_{se}, limitiert die Kinetik des Selbstaustausches den Grenzstrom. In allen drei Fällen sinkt der Bedeckungsgrad θ_+ im kathodischen Grenzstrombereich logarithmisch ab.

Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in der Charakteristik des Durchtrittswiderstands $R_a = R_{ct} = 1/(Kb_2)$ wider. Diese wird im anodischen Bereich bestimmt durch die Elektronenkonzentration an der Elektrodenoberfläche, die bei negativer Potentialänderung mit 60 mV/Dekade steigt, während der Bedeckungsgrad θ_+ in diesem Potentialbereich konstant bleibt. Im kathodischen Bereich nimmt dagegen θ_+ mit 60 mV/Dekade ab, so daß sich die Potentialabhängigkeiten von n_s und θ_+ gerade aufheben und R_a konstant wird. Dabei ist der Durchtrittswiderstand für $k^-_{se}/k^+_{se} \ll 1$ aufgrund des kleineren Bedeckungsgrades θ_+ größer als in den beiden anderen Fällen, in denen sich die Werte nur wenig unterscheiden.

Die Zeitkonstante der Impedanz spiegelt wegen $\tau_{imp} = (c_{ox}\, k^-_{se} + c_{red}\, k^+_{se})^{-1}$ die Potentialabhängigkeit der Konzentrationen in der Lösung wider. Ist k^-_{se} deutlich größer als k^+_{se}, so bestimmt die Änderung von c_{ox} die Potentialabhängigkeit von τ_{imp} und man erwartet einen Übergang von einem kleineren konstanten Wert im Anodischen zu einem größeren Wert im Kathodischen. Gerade entgegengesetzt ist das Verhalten für $k^-_{se} \ll k^+_{se}$, wo c_{red} die Charakteristik bestimmt. Im Fall gleicher Geschwindigkeitskonstanten bleibt τ_{imp} konstant, da die Summe der Konzentrationen ebenfalls konstant ist ($\tau^{-1}_{imp} = k_{se}(c_{ox} + c_{red})$). Zu bemerken ist hier, daß die Konzentration c_{ox} an der Oberfläche der Elektrode im Gegensatz zu einfachen, diffusionskontrollierten Ladungsdurchtrittsreaktionen nicht auf Null absinkt, sondern einen von der Größenordnung von k^+_{se} und k^-_{se} und deren Verhältnis abhängigen Grenzwert annimmt. Erst wenn die Rate für den Selbstaustausch größer ist als die des Ladungsdurchtritts, führt die Diffusionsbegrenzung zum Absinken von c_{ox} auf Null.

Einen Anstieg der Zeitkonstante der Admittanz von 60 mV/Dekade erhält man für kathodische Potentiale. In diesem Bereich bestimmt die Durchtrittsreaktion a_2 mit der Elektronenkonzentration n_s die Potentialabhängigkeit, bei anodischen Potentialen ist es dagegen die Austauschreaktion a_0, welche die Charakteristik von τ_{admit} im Stromanstiegsbereich bedingt. Dabei macht sich $k^-_{se} \gg k^+_{se}$ in Form eines Maximums bemerkbar, bevor τ_{admit} im Sperrbereich konstant wird, während bei $k^-_{se} \ll k^+_{se}$ der Übergangsbereich vom logarithmischen Anstieg im Kathodischen zum konstanten Wert im Anodischen breiter und flacher wird. Bei beiden Zeitkonstanten wird die Größenordnung von dem größeren der beiden Werte k^-_{se} und k^+_{se} bestimmt.

Um das Verhalten des Parameters der Warbungimpedanz verstehen zu können, ist es

sinnvoll, den Ausdruck explizit hinzuschreiben:

$$\sigma_0 = R_b\, b_0 = \frac{n_s\ k_c^- + N_c\ k_c^+}{\theta_+\, n_s\ k_c^-} \cdot \frac{\theta_0\, k_{se}^- + \theta_+\, k_{se}^+}{c_{ox}\, k_{se}^- + c_{red}\, k_{se}^+} \tag{4.71}$$

Betrachtet man zunächst den einfachsten Fall $k_{se}^- = k_{se}^+$, so ist der zweite Faktor konstant. Bei kathodischen Potentialen kann die Rückreaktion $N_c\, k_c^+$ vernachlässigt werden, wodurch der erste Faktor und damit auch σ_0 durch den Kehrwert von θ_+ bestimmt wird. Ist bei anodischen Potentialen die Elektronenkonzentration n_s sehr klein, so muß die Rückreaktion $N_c\, k_c^+$ berücksichtigt werden. Da θ_+ hier konstant ist, bestimmt n_s^{-1} den Parameter der Warburgimpedanz, der wieder ansteigt. Das Potential, bei dem dieser Anstieg eintritt, hängt von der Bedingung $N_c\, k_c^+ > n_s\, k_c^-$ ab, wobei zu berücksichtigen ist, daß k_c^+ das Bedeckungsgradverhältnis am Ruhepotential enthält. Im mittleren Potentialbereich bleibt σ_0 konstant. Die beiden anderen Fälle unterscheiden sich hiervon nur durch diesen mittleren Potentialbereich, da sich hier die Konzentrationen und Bedeckungsgrade ändern. Am auffälligsten ist der oben schon angesprochene Fall für $k_{se}^- \gg k_{se}^+$, dessen Verhalten durch die schnelle Änderung von c_{ox} im Stromanstiegsbereich bestimmt wird. Im entgegengesetzten Fall sind die Änderungen der Konzentrationen und Bedeckungsgrade nicht so gravierend, weshalb sie in σ_0 nicht zu beobachten sind.

Ähnliche Überlegungen lassen sich für eine p-Elektrode durchführen. In Abb. 4.16 sind Simulationen für eine unbelichtete p-GaAs Elektrode dargestellt. Ein Unterschied zur n-Elektrode besteht darin, daß hier der Reduktionsstrom ein Injektionsstrom ist, der ganz wesentlich von k_v^- abhängt. Der in den Simulationen einzusetzende Wert kann mit Hilfe der Tatsache, daß die Kennlinie nahezu reversibel ist, abgeschätzt werden. Bei Reversibilität einer Reaktion liegt das Halbstufenpotential am Standardredoxpotential. Ein derartiger Fall liegt vor, wenn die Bedingung [RK]

$$\frac{D}{\delta_N} \ll k_v^-\, N_{ad}^{max} \tag{4.72}$$

erfüllt ist. Mit dem Diffusionskoeffizienten $D = 1.7 \cdot 10^{-5}$ cm^2 s^{-1}, der Nernst'schen Diffusionsschichtdicke $\delta_N = 2.8 \cdot 10^{-3}$ cm und $N_{ad}^{max} = 4 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} ergibt sich ein Wert von $k_v^- \gg 1.5 \cdot 10^{-17}$ cm^3 s^{-1}. Für die Simulationen wird $k_v^- = 5 \cdot 10^{-16}$ cm^3 s^{-1} gewählt, womit Reversibilität gegeben ist.

Unter dieser Bedingung reduziert sich der Einfluß von k_{se}^- und k_{se}^+ auf die Einstellung der Grenzströme. So werden anodischer und kathodischer Diffusionsgrenzstrom nur erreicht, wenn die Raten des Selbstaustausches größer sind als die des Ladungstransfers. Dies gilt unter der Annahme gleicher Selbstaustauschraten für $k_{se}^- = k_{se}^+ N_v\, k_v^- / c_{ox}^0 \approx 2 \cdot 10^{-15}$ cm^3 s^{-1}. Ist k_{se}^+ kleiner als dieser Wert, so limitiert der langsame Austausch von Fc^0 mit Fc_{ad}^+ den anodischen Grenzstrom, was bei den Simulationen in Fall 2. zum Ausdruck kommt. Entsprechend ist es bei zu kleinem k_{se}^- der Austausch von Fc^+ mit Fc_{ad}^0, der den kathodischen Grenzstrom begrenzt. Fall 3. der Simulationen beschreibt dieses Verhalten. Hier ist der Bedeckungsgrad θ_+ kleiner als in den anderen beiden Fällen. Bemerkenswert ist, daß θ_+ im Grenzstrombereich unabhängig vom betrachteten Fall immer einen konstanten Wert annimmt. Anhand von Gl. 4.15 kann dies verdeutlicht werden. Die einzige im Grenzstrombereich potentialabhängige Größe in diesem Term ist die Löcherkonzentration p_s, die in diesem Bereich aber sehr klein wird,

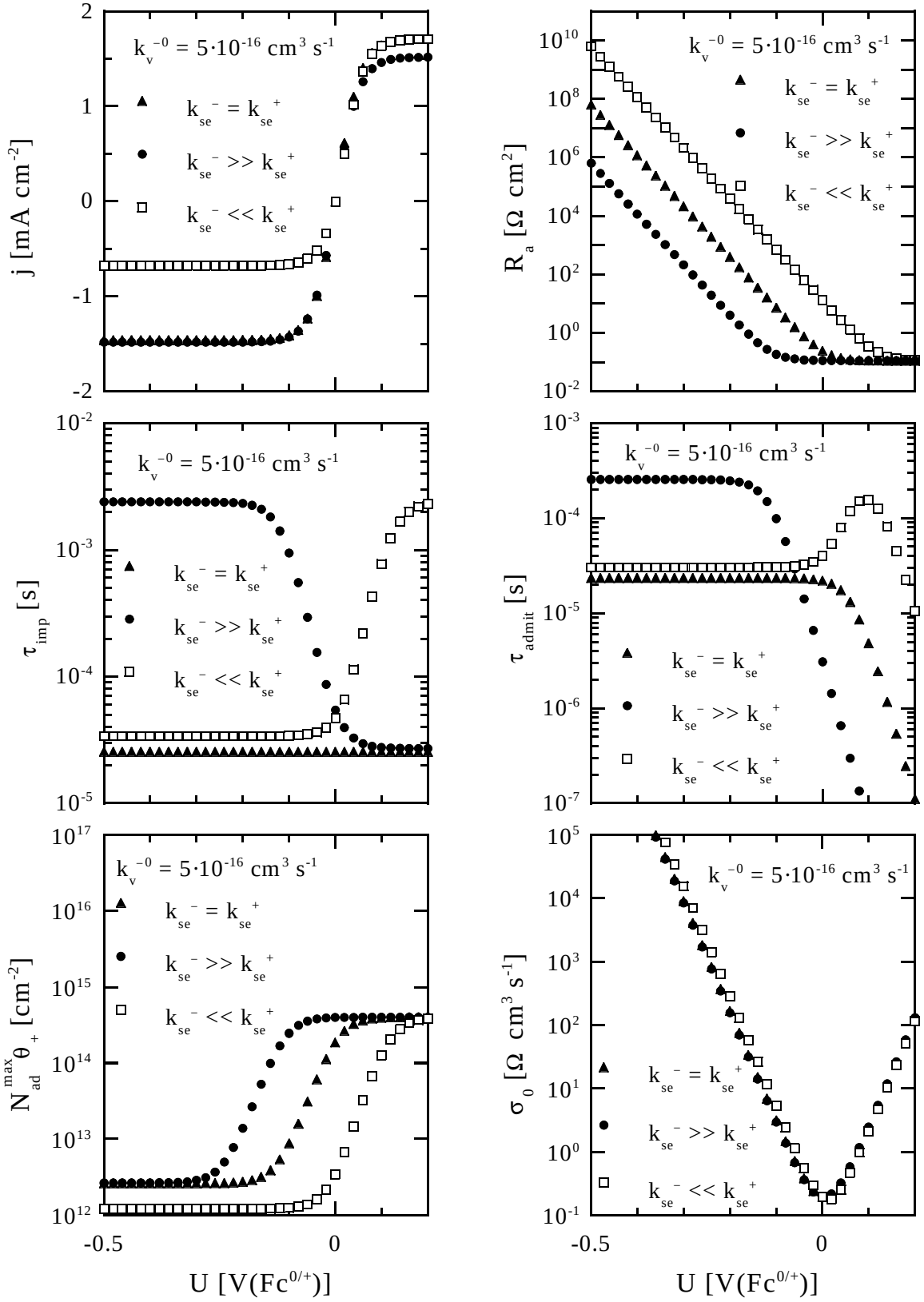


Abb. 4.16: Potentialabhängigkeiten der physikalischen Größen des kinetischen Modells für eine unbelichtete p-GaAs Elektrode. Die Simulationen sind bei konstantem Flachbandpotential mit folgenden kinetischen Parametern und Systemgrößen durchgeführt worden: $k_{se}^{+/-}$ entsprechend Gl. 4.70, $k_v^{-0} = 5{\cdot}10^{-16}$ cm^3 s^{-1}, $N_{ad} = 4{\cdot}10^{14}$ cm^{-2}, $p_0 = 9.0{\cdot}10^{16}$ cm^{-3}, $c_{ox} = 1.5{\cdot}10^{18}$ cm^{-3}, $c_{red} = 1.7 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}, $U_{fb} = 0.19$ V(Fc$^{0/+}$)

so daß $p_s\, k_v^+$ gegen die anderen konstanten Terme vernachlässigbar ist. Hiermit ist eine der Hauptanforderungen des Modells, nämlich daß an der p-Elektrode im Reduktionsbereich θ_+ nahezu konstant bleibt, auf jeden Fall erfüllt. Im Gegensatz dazu steigt die Elektronenkonzentration bei einer n-Elektrode im negativen Grenzstrombereich an, so daß n_s das logarithmische Absinken von θ_+ verursacht.

Dieser Gegensatz in der Potentialabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration macht sich auch in der Potentialabhängigkeit des Durchtrittswiderstands und der Zeitkonstanten der Admittanz der p-Elektrode bemerkbar. Bei kathodischen Potentialen sinkt demnach der Durchtrittswiderstand mit 60 mV/Dekade, bis er bei positiveren Potentialen einen konstanten Wert erreicht. Die Zeitkonstante der Admittanz ist bei kathodischen Potentialen konstant und fällt bei anodischer Polarisation mit 60 mV/Dekade ab. Das charakteristische Verhalten im Übergangsbereich wird wie an der n-Elektrode durch die Austauschreaktion a_0 bestimmt. Die unterschiedliche Größenordnung von τ_{admit} bei anodischen Potentialen erklärt sich aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_v^+ vom Bedeckungsgradverhältnis gemäß Gl. 4.21.

Da die Zeitkonstante der Impedanz nur von der Selbstaustauschreaktion abhängt, zeigt sie für die p-Elektrode das gleiche Verhalten wie für die n-Elektrode. Lediglich die Konzentration c_{red} ist im anodischen Grenzstrom der p-Elektrode kleiner als an der belichteten n-Elektrode, was im Fall 3. deutlich zum Ausdruck kommt ($\tau_{imp} \approx (k_{se}^+\, c_{red})^{-1}$).

Eine charakteristische Abhängigkeit von der Wahl der Parameter kann bei σ_0 nicht festgestellt werden, da alle drei Fälle einen nahezu reversiblen Prozeß beschreiben. Erst bei einer sehr viel kleineren Injektionsrate verschiebt sich das Minimum anodisch und wird breiter. Dann gelten unter Berücksichtigung der Löcher- statt der Elektronenkonzentration die gleichen Überlegungen wie an der n-Elektrode.

Wird bei den Simulationen eine Flachbandverschiebung berücksichtigt, so ändert sich die Potentialabhängigkeit der Größen nur in den Bereichen, in denen die Majoritätsladungsträgerkonzentration das Verhalten bestimmt. Die Steigung dieser Bereiche wird flacher und Charakteristika wie das Maximum in τ_{admit} werden breiter. Der Einfluß der Kopplung von Faraday'schem und kapazitivem Strom muß im Einzelfall untersucht werden, da hier die Abhängigkeit des Flachbandpotentials vom Bedeckungsgrad eingeht.

Die Berücksichtigung einer Flachbandverschiebung bei der Simulation konkreter Messungen bringt folgendes Problem mit sich: Aufgrund der Notwendigkeit, für die Simulation die Elektronenkonzentration an der Halbleiteroberfläche zu berechnen, muß die Bandverbiegung bzw. das Flachbandpotential bekannt sein. Da in die Simulation des Flachbandpotentials der Bedeckungsgrad θ_+ eingeht, der seinerseits wieder von der Elektronenkonzentration abhängt, handelt es sich hier um ein selbstkonsistentes Problem, welches eigentlich durch numerische Iteration zu lösen ist. Um den Aufwand für eine derartige Lösung zu vermeiden, wird für die Berechnung der Elektronenkonzentration, wenn möglich, das gemessene Flachbandpotential eingesetzt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt auf der Hand. Als Nachteil ist zu nennen, daß dadurch Fehler bei der Bestimmung der Raumladungskapazität in die Simulation mit eingehen. Bei einigen Systemen kann zudem aufgrund eines CPEs oder einer zu geringen Anzahl von Meßpunkten keine gemessene Flachbandposition im Stromanstiegsbereich angegeben werden. In diesen Fällen wird ein zuvor berechnetes Flachbandpotential vorgegeben

und anschließend so oft simuliert, bis die eingesetzten und simulierten Werte zufriedenstellend übereinstimmen.

Mit Hilfe der in diesem Abschnitt beschriebenen charakteristischen Verhaltensweisen sollte es möglich sein, geeignete Parameter zur Simulation der Meßergebnisse zu finden. Wie aussagekräftig die Ergebnisse der Simulationen sind, vor allem aber wie groß der Einfluß des Verhältnisses von k_{se}^{-}/k_{se}^{+} ist, wird beispielhaft in Abb. 6.2 für verschiedene Simulationen der Meßergebnisse an n-GaAs/$Fc^{0/+}$ deutlich.

4.3 Ergebnisse der Auswertung für GaAs

In den vorangegangenen Abschnitten wurde aus den direkten Meßergebnissen und Beobachtungen am System GaAs mit Ferrocen ein Modell zur weiteren Auswertung der Messungen entwickelt. Damit ist es möglich, nicht nur Informationen über die Raumladungskapazität und damit über das Flachbandpotential aus den hochfrequenten Teilen der Impedanzspektren zu gewinnen, wie es bereits in 4.2.1 geschehen ist, sondern auch aus dem niederfrequenten Teil der Spektren Informationen über die Reaktionskinetik zu erhalten. Da die Impedanzspektren im gesamten Potentialbereich eine Warburgimpedanz aufweisen, können alle Spektren mit dem Ersatzschaltbild EC20 aus Abb. 4.13 ausgewertet werden. Für die genauere Bestimmung der Elemente R_b und C_{ad}, deren Zeitkonstante neben der durch R_{ct} und C_{sc} bestimmten Zeitkonstante kaum aufzulösen ist, ist es sinnvoll, nur den hochfrequenten Halbkreis ohne die Warburgimpedanz mit einem um die Warburgimpedanz reduzierten Ersatzschaltbild EC6 (siehe Abb. 4.17(b)) zu fitten. Bei den Spektren der n-Elektrode kann damit nicht nur die Form des HF-Halbkreises sehr gut angepaßt werden, sondern es werden auch die Meßwerte für die einzelnen Frequenzen nahezu perfekt wiedergegeben, was mit einem Fit nach dem Ersatzschaltbild für einen einfachen Ladungsdurchtritt EC1 (Abb. 4.17(a)) nicht möglich ist. In Abb. 4.17 ist dies für den hochfrequenten Teil eines Spektrums, aufgenommen an einer n-GaAs Elektrode in 2.9/2.5 mmol/l $Fc^{0/+}$ bei $U_E = -0.65$ V und einem Strom von $j = -1.02$ mA cm^{-2}, dargestellt.

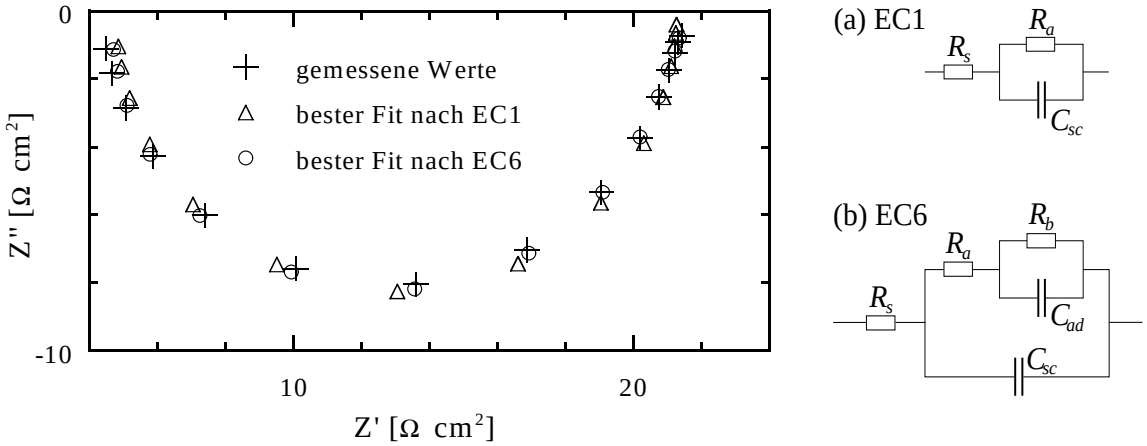


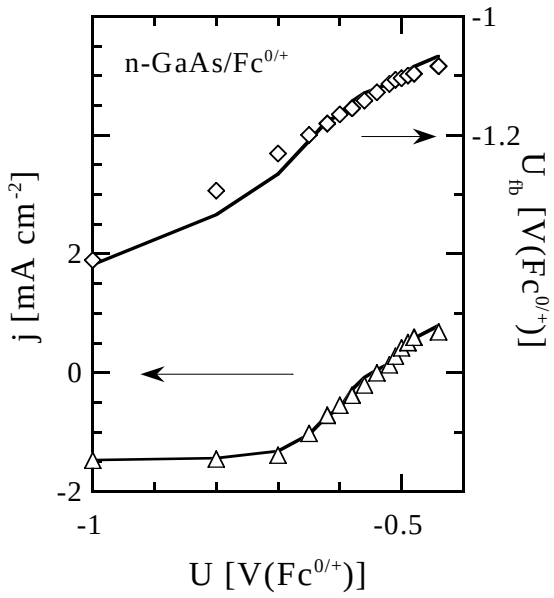
Abb. 4.17: Vergleich zweier Anpassungen mit den Ersatzschaltbildern EC1 und EC6 (rechts) mit den Meßdaten. Mit dem Ersatzschaltbild EC6 kann nicht nur die Form des Spektrums sehr gut angepaßt werden, sondern auch die Meßwerte für die einzelnen Frequenzen werden nahezu perfekt wiedergegeben. Letzteres trifft für den Fit nach Ersatzschaltbild EC1 nicht zu.

Die analoge Auswertung für die Spektren der p-Elektrode erweist sich wegen des CPE als schwieriger. Es stellt sich hier die Frage, ob die Anwendung des Ersatzschaltbildes Abb. 4.13 mit der zusätzlichen Zeitkonstante für die Selbstaustauschreaktion überhaupt gerechtfertigt ist. Da es aber keinen Grund zu der Annahme gibt, daß sich n- und p-Elektrode in dieser Hinsicht unterschiedlich verhalten, sollte der gleiche Prozeß des Selbstaustausches auch an der p-GaAs Elektrode stattfinden. Eine Auswertung nach dem reduzierten Ersatzschaltbild EC6 ergibt dann auch Werte für $R_b \cdot C_{ad}$, die mit denen der n-Elektrode gut übereinstimmen. Bei einer Diskussion und Interpretation dieser Ergebnisse muß aber immer berücksichtigt werden, daß die Werte für $R_b \cdot C_{ad}$ stark fehlerbehaftet sind.

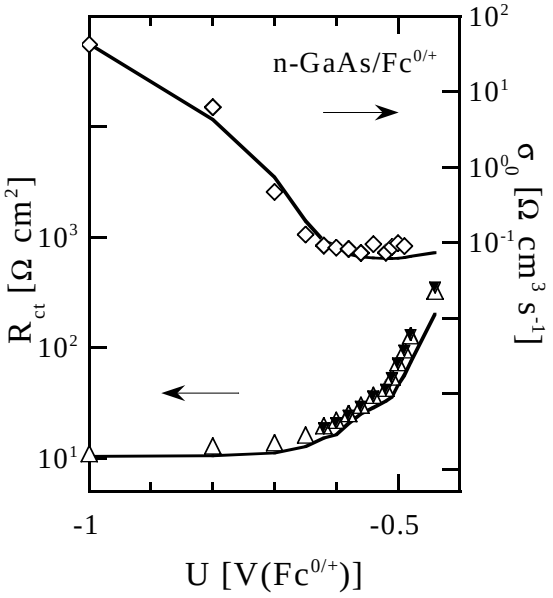
4.3.1 Ergebnisse für die n-Elektrode

In Abb. 4.18 sind die aus der Fitprozedur erhaltenen Potentialabhängigkeiten der physikalischen Größen des Ersatzschaltbildes für die n-Elektrode dargestellt. Für den Durchtrittswiderstand R_{ct} erkennt man zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung. Der Übergangsbereich stimmt mit dem Übergang von kathodischen zu anodischen Strömen j und gleichzeitig mit der Änderung der Stärke der Flachbandverschiebung U_{fb} überein (Abb. 4.18(a)). Während man bei anodischen Strömen nur eine geringe Flachbandverschiebung findet, sinkt hier der Durchtrittswiderstand R_{ct} mit einer Steigung von 90 mV/Dekade ab, um bei kathodischen Strömen mit 300 mV/Dekade nahezu potentialunabhängig zu werden. Allerdings verändert sich gerade in diesem Bereich das Flachbandpotential stark. Da es sich in Abb. 4.18(b) um eine Auftragung gegen das Elektrodenpotential handelt, erstaunt diese Korrelation des Potentialverhaltens des Durchtrittswiderstands mit dem Verhalten des Flachbandpotentials aber nicht weiter. Wie bereits bei den Erläuterungen der theoretischen Grundlagen erwähnt, müssen für eine korrekte Bestimmung der Potentialabhängigkeit im Falle von Flachbandverschiebungen die Größen gegen die Bandverbiegung $\Delta\phi_{sc}$ aufgetragen werden. Eine derartige Auftragung von stationärem Strom und Durchtrittswiderstand R_{ct} gegen $\Delta\phi_{sc}$ ist in Abb. 4.19 zu sehen. Beim stationären Strom wurde dabei berücksichtigt, daß der gesamte Ladungstransfer über das Leitungsband läuft, so daß man die Differenz $j - j_{ph}$ gegen $\Delta\phi_{sc}$ auftragen muß. Für beide Größen zeigt sich hier nur ein Bereich mit einer Steigung von 66 bzw. 60 mV/Dekade. Der Strom wird also nur durch die Elektronenkonzentration n_s an der Halbleiteroberfläche bestimmt und nicht, wie es nach der für n-Elektroden entsprechenden Gleichung 4.11 zu erwarten war, zusätzlich durch die Potentialabhängigkeit des Bedeckungsgrades. In der Tat ändert sich der Bedeckungsgrad im logarithmischen Maßstab bis nahe an den Diffusionsgrenzstrom heran nur wenig (vgl. Abb. 4.15). Zudem zeigt ein Vergleich des stationären Stroms mit dem in Abb. 4.19 ebenfalls eingezeichneten, berechneten thermionischen Strom, daß es sich um ein sehr schnelles System handelt, bei dem der Ladungstransport im Halbleiter der bestimmende Schritt ist. Wie bei der Wasserstoffentwicklung an n-GaAs [Uhl94, Uhl95] liegt also auch hier der in Kapitel 2.6 behandelte Fall eines thermionisch begrenzten Stromes vor, bei dem eine Kopplung von thermionischem und kinetischem Modell zur Erklärung der Meßergebnisse herangezogen werden muß.

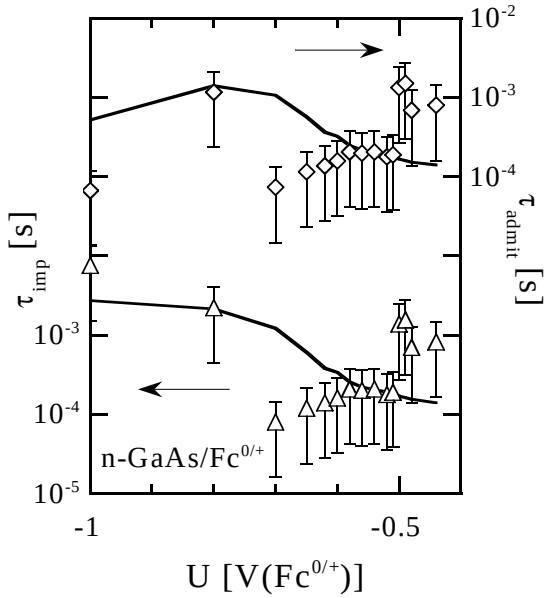
In Abb. 4.18(b) sind außerdem mit dem Symbol ▼ die Werte für den Durchtrittswiderstand eingezeichnet, die man nach Gleichung 4.69 aus dem Vergleich der Impedanz-



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇)



(b) Durchtrittswiderstand (△, ▼) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)



(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

Abb. 4.18: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für eine belichtete n-GaAs Elektrode mit $Fc^{0/+}$ (Symbole). Die mit ▼ gekennzeichneten Werte für R_{ct} stammen aus dem Vergleich der EIS- und IMPS-Spektren. Eingezeichnet sind ebenfalls Simulationen nach dem kinetischen Modell unter Berücksichtigung der gemessenen Flachbandverschiebung einschließlich Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen mit den folgenden kinetischen Parametern und Systemgrößen (durchgezogene Linien):

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 3.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 1.0 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{c}^{-0} &= 1.5 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 3.4 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
n_0 &= 2.8 \cdot 10^{17}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 1.5 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 1.7 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= -1.05\ \mathrm{V(Fc^{0/+})} \\
j_{ph} &= 0.92\ \mathrm{mA\ cm^{-3}}
\end{aligned}
$$

mit den IMPS-Messungen erhält. Die Übereinstimmung mit dem aus den Impedanzspektren ermittelten Durchtrittswiderstand ist sehr gut.

Der Parameter der Warburgimpedanz σ_0 weist, wie nach den in Abb. 4.15 gezeigten Simulationen zu erwarten, ein breites Minimum im Übergangsbereich von anodischen zu kathodischen Strömen auf. Im negativen Grenzstrombereich steigt er dann wieder an, wobei sich hier die Flachbandverschiebung in der flachen Steigung von etwa 160 mV/Dekade bemerkbar macht.

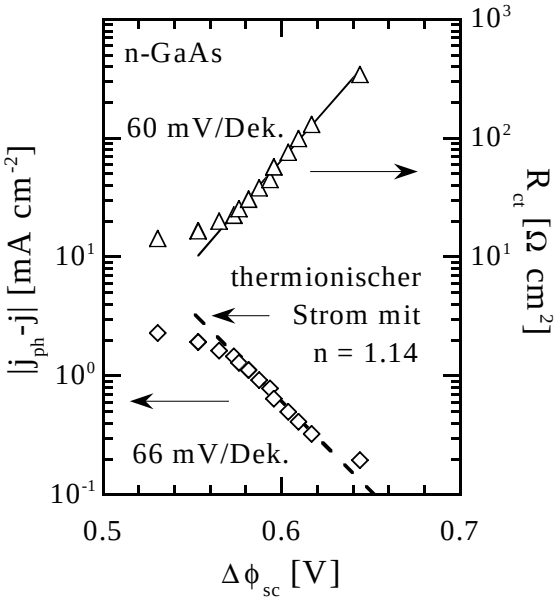


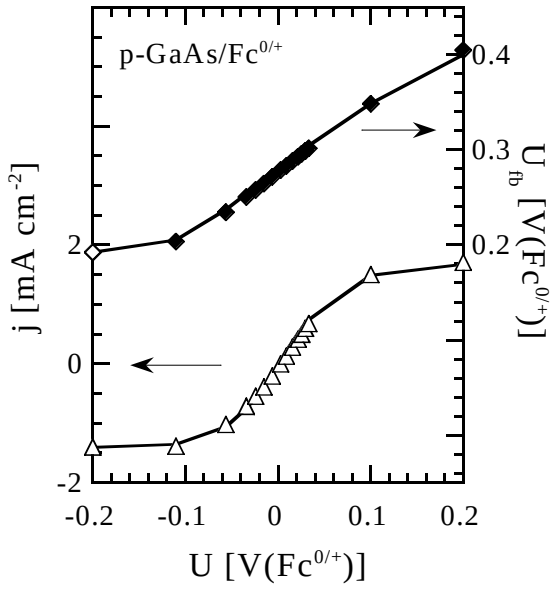
Abb. 4.19: Halblogarithmische Darstellung von stationärem Strom (unten, linke Skala, als Differenz zum Photostrom) und Ladungsdurchtrittswiderstand (oben, rechte Skala) gegen die Bandverbiegung für eine belichtete n-GaAs Elektrode in 2.9/2.5 mmol/l $Fc^{0/+}$. Der ebenfalls eingezeichnete thermionische Strom wird nach Gl. 2.3 und 2.4 mit einer Barrierenhöhe $\Delta\phi_b = 1.05$ V und einem Idealitätsfaktor von 1.14 berechnet.

Die Zeitkonstanten der Impedanz τ_{imp} und der Admittanz τ_{admit} zeigen ein ähnliches Verhalten. Beide liegen in der Größenordnung von 10^{-3} - 10^{-4} s und sinken aus dem Sperrbereich kommend kontinuierlich ab. Die Streuung der Werte liegt wie oben schon angesprochen an der schlechten Auflösung des von der Selbstaustauschreaktion bestimmten Halbkreises. Aus diesem Grund sind R_b und C_{ad} nur mit großen Fehlern bestimmbar, was in den zur Verdeutlichung eingezeichneten Fehlerbalken für die Zeitkonstanten zum Ausdruck kommt. Diese können daher nur zur Abschätzung der Größenordnung von k_{se}^- und k_{se}^+ herangezogen werden. Eine Information darüber, welcher der drei Grenzfälle aus Gl. 4.70 hier am ehesten zutrifft, ist aber nicht abzuleiten.

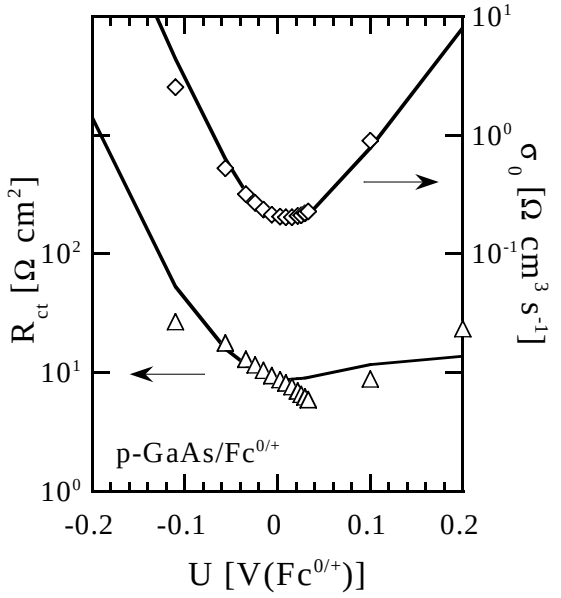
In den Abbildungen 4.18(a)-(c) sind ebenfalls die nach dem kinetischen Modell bestmöglichen Simulationen der physikalischen Größen eingezeichnet. Dabei wird vor allem auf eine möglichst gute Wiedergabe der Stromwerte und der Werte für den Durchtrittswiderstand R_{ct} geachtet, da diese mit dem geringsten Fehler behaftet sind. Die Parameter werden weiterhin so gewählt, daß die Potentialabhängigkeit des Flachbandpotentials und die Größenordnung der Zeitkonstanten der Impedanz und der Admittanz befriedigend wiedergegeben wird. Diese Kriterien werden durch die Wahl der in Abb. 4.18 angegebenen Parameter erfüllt. Die schlechte Übereinstimmung in der Potentialabhängigkeit der Simulationen für τ_{imp} und τ_{admit} mit den Meßwerten darf wegen der großen Meßfehler dieser Größen nicht überbewertet werden. Eine detaillierte Diskussion der Simulationsergebnisse folgt weiter unten (Kap. 6).

4.3.2 Ergebnisse für die p-Elektrode

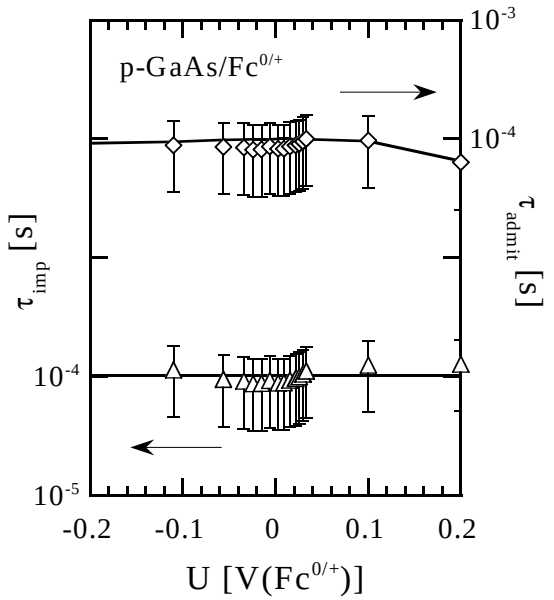
Analoge Betrachtungen lassen sich für die Ergebnisse der p-GaAs Elektrode durchführen. Im Unterschied zur n-GaAs Elektrode kann man hier, wie schon erwähnt, im Reduktionsbereich keine Flachbandverschiebung messen (s. Abb. 4.10). Ob im Oxidationsbereich allerdings auch keine Verschiebung stattfindet, kann nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da trotz genauer Auswertung der hochfrequenten Spektren immer noch Anzeichen für ein sogenanntes „Knie“ in der Mott-Schottky-Auftragung (vgl. Abb.



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇ gemessen, ◆ berechnet)



(b) Durchtrittswiderstand (△) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)



(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

Abb. 4.20: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für eine unbelichtete p-GaAs Elektrode mit $Fc^{0/+}$ (Symbole). Eingezeichnet sind ebenfalls die Simulationen nach dem kinetischen Modell, wobei im Stromanstiegsbereich eine hypothetische Flachbandpotentialverschiebung (◆) in die Simulationen eingerechnet wird. Die Simulationen erhält man mit folgenden kinetischen Parametern und Systemgrößen (durchgezogene Linien):

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 3.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 3.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{v}^{-0} &= 1.4 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 3.4 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
p_0 &= 9 \cdot 10^{16}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 1.5 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 1.7 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= 0.28\ \mathrm{V(Fc^{0/+})}
\end{aligned}
$$

4.10rechts) zu sehen sind, wie man es bei den dynamischen Messungen an p-GaAs sehr häufig beobachtet (s. Abb. 4.6). Da eine negative Flachbandverschiebung bei positivem Potentialvorschub unphysikalisch erscheint und somit das „Knie“ vermutlich auf eine immernoch zu niedrige Meßfrequenz zurückzuführen ist, könnte zunächst angenommen werden, daß die Bandposition an der p-Elektrode während der Reaktion unverändert bleibt. Die durchgeführten Simulationen geben allerdings Anlaß zu der Annahme einer positiven Flachbandverschiebung bereits im Stromanstiegsbereich. In Abb. 4.20(a) (oben, rechte Skala) ist mit den Symbolen ◆ eine hypothetische Flachbandverschiebung dargestellt, mit der die Meßergebnisse gut simuliert werden können. Diese in Abb. 4.20 eingezeichneten Simulationen werden weiter unten zusammen mit den Ergebnissen der

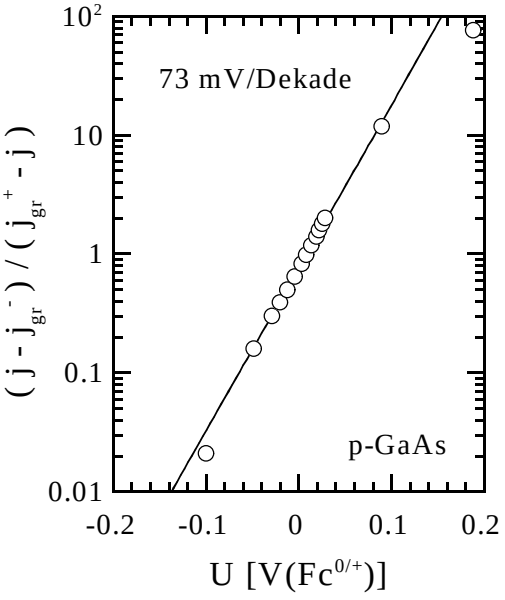


Abb. 4.21: Heyrovský-Il'kovič-Auftragung der während der Impedanzmessungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungswerte einer unbelichteten p-GaAs Elektrode mit $Fc^{0/+}$. Die Steigung von 73 mV/Dekade weist auf eine kompliziertere Kinetik hin. Eine $I \cdot R$-Kompensation ist berücksichtigt.

n-GaAs Elektrode diskutiert. Im Folgenden sollen zunächst die Meßergebnisse vorgestellt werden.

Da es sich bei der Reaktion an der p-Elektrode wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt um einen reversiblen Prozeß handelt, sollte die Steigung der Kennlinie in einer Heyrovský-Il'kovič-Auftragung [Vet61, Mem92], also einer Auftragung von $(j - j_{gr}^-)/(j_{gr}^+ - j)$ vs. $U - U_0$[3], nur von der Nernst-Gleichung bestimmt sein und somit 60 mV/Dekade betragen. Eine derartige Auftragung ist in Abb. 4.21 für die während der Impedanzmessungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungswerte dargestellt. Dabei wird mit einer $I \cdot R$-Kompensation gemäß $U_{korr} = U - j \cdot R_s$ der Spannungsabfall am Serienwiderstand des Systems, der hier bei etwa 5 Ω cm^2 liegt, berücksichtigt. Dies ist vor allem bei Auftragungen gegen das Elektrodenpotential von Bedeutung. Im vorliegenden Fall ergibt sich eine Vergrößerung der Steigung um fast 10 mV/Dekade. Bei Auftragungen gegen die Bandverbiegung ist der Effekt aufgrund der Differenzbildung zweier Potentiale vernachlässigbar gering. Auch auf die Bestimmung der kinetischen Größen durch die Simulationen ist der Einfluß vernachlässigbar. Weiterhin wird hier angenommen, daß das Redoxpotential konstant ist, so daß nur die Änderung der Elektrodenspannung zu berücksichtigen ist. Die so bestimmte Steigung von etwa 73 mV/Dekade weicht von den für eine diffusionskontrollierte reversible Reaktion erwarteten 60 mV/Dekade nur leicht ab. Dies kann entweder an dem im Dunkeln vom Diffusionsgrenzstrom abweichenden Reduktionsgrenzstrom liegen, oder auf eine Änderung des relevanten Redoxpotentials, das bei Adsorption durch das Verhältnis der Bedeckungsgrade bestimmt wird, zurückgeführt werden. Der Durchtrittswiderstand R_{ct} an der p-Elektrode (Abb. 4.20(b) (unten, linke Skala)) weist eine völlig andere Potentialabhängigkeit auf als der der n-Elektrode. Aus dem Sperrbereich der p-dotierten Elektrode kommend, sinkt er mit etwa 230 mV/Dekade ab, um erst nahe am positiven Grenzstrom wieder anzusteigen. Dieser Anstieg ist vermutlich auf eine wachsende Hemmung der Reaktion aufgrund der positiven Flachbandverschiebung zurückzuführen. Die beobachtete Potentialabhängigkeit sowohl der Stromdichte j wie auch des Durchtrittswiderstands R_{ct} weisen auf eine

[3] j_{gr}^- und j_{gr}^+ sind der negative und positive Grenzstrom.

kompliziertere Kinetik hin.

Ähnlich wie an der n-Elektrode spielt auch an der p-Elektrode die Diffusion in allen Potentialbereichen eine merkliche Rolle. In allen Impedanzspektren kann eine Warburgimpedanz beobachtet werden, die bei gleichen Stromwerten sogar deutlicher ausgeprägt ist als an der n-dotierten Elektrode. Entsprechend kann auch der Parameter der Warburgimpedanz σ_0 an der p-GaAs Elektrode genauer bestimmt werden, was bei einem Vergleich der Abbildungen 4.18(b) und 4.20(b) auffällt. Ein breites, flaches Minimum wie an der n-Elektrode wird hier wegen der Reversibilität nicht beobachtet.

Anders als bei n-GaAs verhalten sich die Zeitkonstanten der Impedanz und der Admittanz bei der p-Elektrode nahezu potentialunabhängig. Sie liegen allerdings in der gleichen Größenordnung wie die der n-Elektrode und sind auch nur leicht größer als der Wert, der sich aus der von Weaver angegebenen Geschwindigkeitskonstanten der Selbstaustauschreaktion bestimmen läßt (vgl. Abb. 4.16).

4.4 Ergebnisse für InP

InP ist mit seiner Bandlücke von 1.35 V und seiner Bandlage dem GaAs sehr ähnlich und wird daher genau wie dieses gerne in der Elektrochemie als Halbleitermaterial verwendet. Elektrochemische Messungen an InP mit Ferrocen sind bereits von anderen Arbeitsgruppen durchgeführt worden [Kov85, Pom97], wobei festgestellt wurde, daß die Kinetik an InP sehr empfindlich von der Polarisation abhängt. In [Pom97] wird aus Strom-Spannungs- und Kapazitätsmessungen zudem eine Geschwindigkeitskonstante für den Reduktionsprozeß von Ferrocenium an n-InP in Methanol von $1.6 \cdot 10^{-16}$ cm^4 s^{-1} abgeleitet, wobei davon ausgegangen wird, daß es sich um einen einfachen Ladungstransfer ohne Komplikationen handelt. Da man unter der Annahme eines derartigen Prozesses für n-GaAs mit Ferrocenium eine um mehr als 4 Größenordnungen größere Geschwindigkeitskonstante erhält [Mei97], besteht die Hoffnung, an diesem langsameren System n-InP/$Fc^{0/+}$ die Kinetik an der Grenzfläche mit Hilfe von Impedanzmessungen besser untersuchen zu können als an dem schnellen GaAs/$Fc^{0/+}$-Kontakt. Daher werden sowohl an n- als auch an p-InP Messungen in 2.5 mmol/l Fc^0 / 2.0 mmol/l Fc^+ / 0.5 M $TBABF_4$ bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 U/min und bei Potentialdurchläufen mit einer Geschwindigkeit von 20 mV/s durchgeführt.

4.4.1 Kennlinien und Mott-Schottky-Messungen

Erste Untersuchungen wie Strom-Spannungs- und Kapazitätsmessungen (siehe Abb. 4.22) zeigen, daß sich das System in vielen Punkten wie GaAs mit $Fc^{0/+}$ verhält. So verschieben sich durch Zugabe von Ferrocenium ebenfalls die Bandpositionen positiv, und an p-InP kann im Dunkeln ein Reduktionsstrom beobachtet werden, der wie an p-GaAs eine induktive Hysterese zeigt und auf eine Valenzbandreaktion hinweist. Außerdem erreicht auch hier der Reduktionsstrom den Diffusionsgrenzstrom, wenn die Elektrode belichtet wird, wobei die Hysterese verschwindet. Der Injektionsstrom ist allerdings nur an einer reduzierten Oberfläche meßbar, d.h. die p-Elektrode muß zuvor bei kathodischen Potentialen unter Belichtung polarisiert werden. Das Flachbandpotential liegt dann in einer Lösung von 2.0 mmol/l Fc^+ und 2.5 mmol/l Fc^0 bei 0.37 V($Fc^{0/+}$).

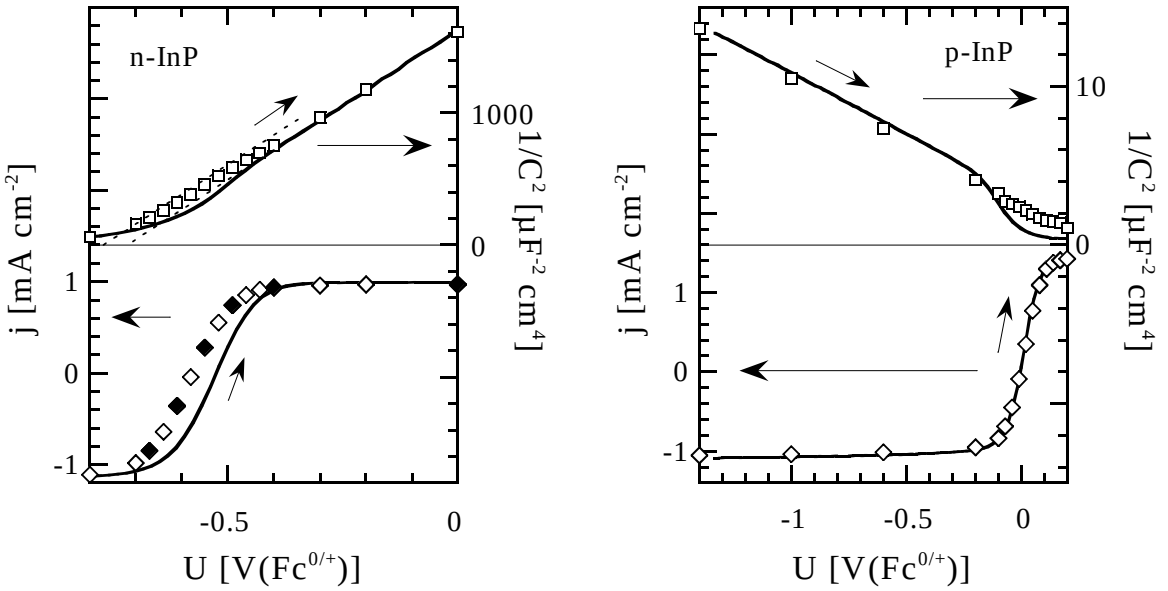


Abb. 4.22: Mott-Schottky-Darstellung der Raumladungskapazität (oben) und Strom-Spannungswerte (unten) für n-InP unter Belichtung (links) und p-InP im Dunkeln (rechts) in 2.5 mmol/l Fc^0 und 2.0 mmol/l Fc^+. Die stationären Kapazitätswerte (□) werden aus der HF-Anpassung der jeweiligen EIS-Spektren ermittelt. Ebenfalls eingezeichnet sind die während der EIS-Messungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungswerte (◇), wobei die ausgefüllten Symbole die Meßpunkte der in Abb. 4.24 dargestellten Spektren markieren. Die dynamischen Messungen (——) wurden vor den Impedanzmessungen durchgeführt. Die an der n-InP Elektrode nach der EIS-Serie aufgenommene Messung weist keine signifikanten Veränderungen auf. An der p-Elektrode ist das Flachbandpotential nach der EIS-Serie, die von negativen zu positiven Potentialen durchgeführt wird, fast 150 mV positiv gegen den stationären Wert verschoben, so daß nur ein deutlich geringerer Injektionsstrom als vor der Serie gemessen werden kann (siehe Text).

Wird positiver als 0.2 V($Fc^{0/+}$) polarisiert, so verschiebt sich die Bandposition weiter positiv und der Injektionsstrom nimmt ab.

Während man an der reduzierten Oberfläche der p-InP Elektrode eine Bandverschiebung von +0.12 V gegen eine Lösung ohne Redoxsystem mißt, findet man an n-InP bei gleicher Lösungszusammensetzung eine Verschiebung um +0.27 V ($U_{fb} = -0.99$ V($Fc^{0/+}$) ohne und $U_{fb} = -0.72$ V($Fc^{0/+}$) mit Redoxsystem). Da nach dieser Verschiebung das Redoxpotential nahezu in der Bandmitte der n-InP Elektrode liegt, ist anzunehmen, daß hier wie auch bei n-GaAs die Reduktion nicht über das Valenzband abläuft, sondern ein Majoritätsladungsträgertransfer vorliegt. Eine Vergleichbarkeit der Prozesse an der n- und der p-InP Elektrode ist damit nicht zu erwarten, was sich auch in den aufgenommenen Impedanzspektren widerspiegelt.

4.4.2 Impedanzmessungen

So weisen die Spektren der mit $1.4 \cdot 10^{18}$ cm^{-3} recht hoch dotierten p-InP Elektrode eine zu denen der p-GaAs Elektrode sehr ähnliche Struktur auf. In Abb. 4.23 ist ein typisches Spektrum der p-InP Elektrode in $Fc^{0/+}$ dargestellt. Neben der Warburgimpedanz mißt man nur den hochfrequenten, durch die Raumladungskapazität bestimmten Halbkreis, dessen Winkel zur Abszisse in seinem niederfrequenten Bereich deutlich von

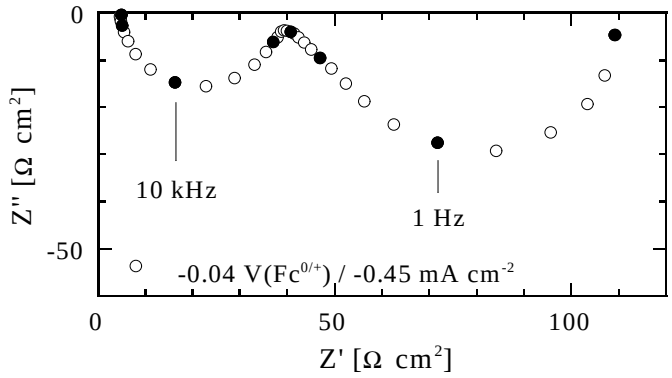


Abb. 4.23: EIS-Spektrum einer rotierenden (400 U/min) p-InP Elektrode in 2.5 mmol/l Fc^0 und 2.0 mmol/l Fc^+ bei -0.04 V($Fc^{0/+}$) / -0.45 mA cm^2 s^{-1}.

den erwarteten 90° abweicht. Da die Bandposition im Reduktionsgrenzstrombereich genauso wie bei p-GaAs unverändert bleibt, wird im Folgenden angenommen, daß das in 4.2.2 hergeleitete kinetische Modell auch auf InP anwendbar ist. Die Auswertung der Impedanzspektren, deren Ergebnisse in Abb. C.5 zusammen mit den Simulationsergebnissen zu finden sind, erfolgt daher analog zu den Spektren der GaAs Elektrode.

Die Spektren der n-InP Elektrode unterscheiden sich dagegen deutlich von denen der n-GaAs Elektrode, da man hier im Potentialbereich von -0.5 V($Fc^{0/+}$) bis -0.7 V($Fc^{0/+}$), also bis auf den Stromanstiegsbereich im gesamten Reduktionsbereich, neben dem durch die Raumladungskapazität bestimmten Halbkreis deutlich eine zusätzliche Zeitkonstante beobachten kann. Erst bei Erreichen des Diffusionsgrenzstroms wird die Warburgimpedanz so groß, daß die beiden hochfrequenten Halbkreise nicht mehr klar voneinander zu trennen sind. In Abbildung 4.24 sind einige bei verschiedenen Potentialen aufgenommene Spektren dargestellt. Daß die zusätzliche Zeitkonstante erst im Reduktionsbereich deutlich hervortritt, liegt an dem kleiner werdenden Durchtrittswiderstand bei steigendem Reduktionsstrom, wodurch die Eckfrequenz des kapazitiven Halbkreises von weniger als 100 Hz im Sperrbereich auf über 100 kHz im Reduktionsbereich ansteigt, d.h. die Zeitkonstante sinkt von über 10^{-3} s auf 10^{-6} s ab. Da die Zeitkonstante des vermuteten Selbstaustauschprozesses in der Größenordnung von 10^{-4} s und darüber liegt, kann sie im Reduktionsbereich aufgelöst werden. Jedoch sind die zusätzlichen Halbkreise stark abgeflacht, was auf eine Verteilung von Zeitkonstanten für diesen Prozeß hinweist. Eine Auswertung nach den Ersatzschaltbildern EC6 (Abb. 4.17(b)) und EC20 (Abb. 4.13) ist daher mit sehr großen Fehlern behaftet. Die Halbkreise sind aber ab einem Potential von -0.5 V($Fc^{0/+}$) gut vom hochfrequenten Halbkreis zu unterscheiden, so daß die mittlere Zeitkonstante der Faraday'schen Impedanz nach der graphischen Methode [Mac87] direkt aus der gemessenen Eckfrequenz bestimmt werden kann, wie es in Abbildung 4.25 dargestellt ist. Es zeigt sich, daß τ_{imp} nahezu konstant ist und zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ s und $5 \cdot 10^{-4}$ s liegt. Die Zeitkonstante der Admittanz kann entsprechend aus einer Auftragung von $Y = 1/Z$ ermittelt werden, wobei die Fehler hier deutlich größer sind als bei τ_{imp}, da hier auch der HF-Halbkreis abgeflacht ist und zudem beide Halbkreise weniger gut voneinander zu trennen sind als bei der Impedanz. Ist die Verteilungsfunktion der Zeitkonstanten τ_{imp} bekannt, was hier nicht der Fall ist, so kann aus der Größe α aus Abb. 4.25 die Breite der Verteilung ermittelt werden (siehe [Mac87, S. 34ff]). Die Werte für α liegen bei dem betrachteten Prozeß zwischen 0.3 und 0.4. Darüber hinaus ergeben sich Werte für den Widerstand R_R, dem jedoch keine direkte physikalische Bedeutung zugewiesen werden kann. Da für die Simulationen und damit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der

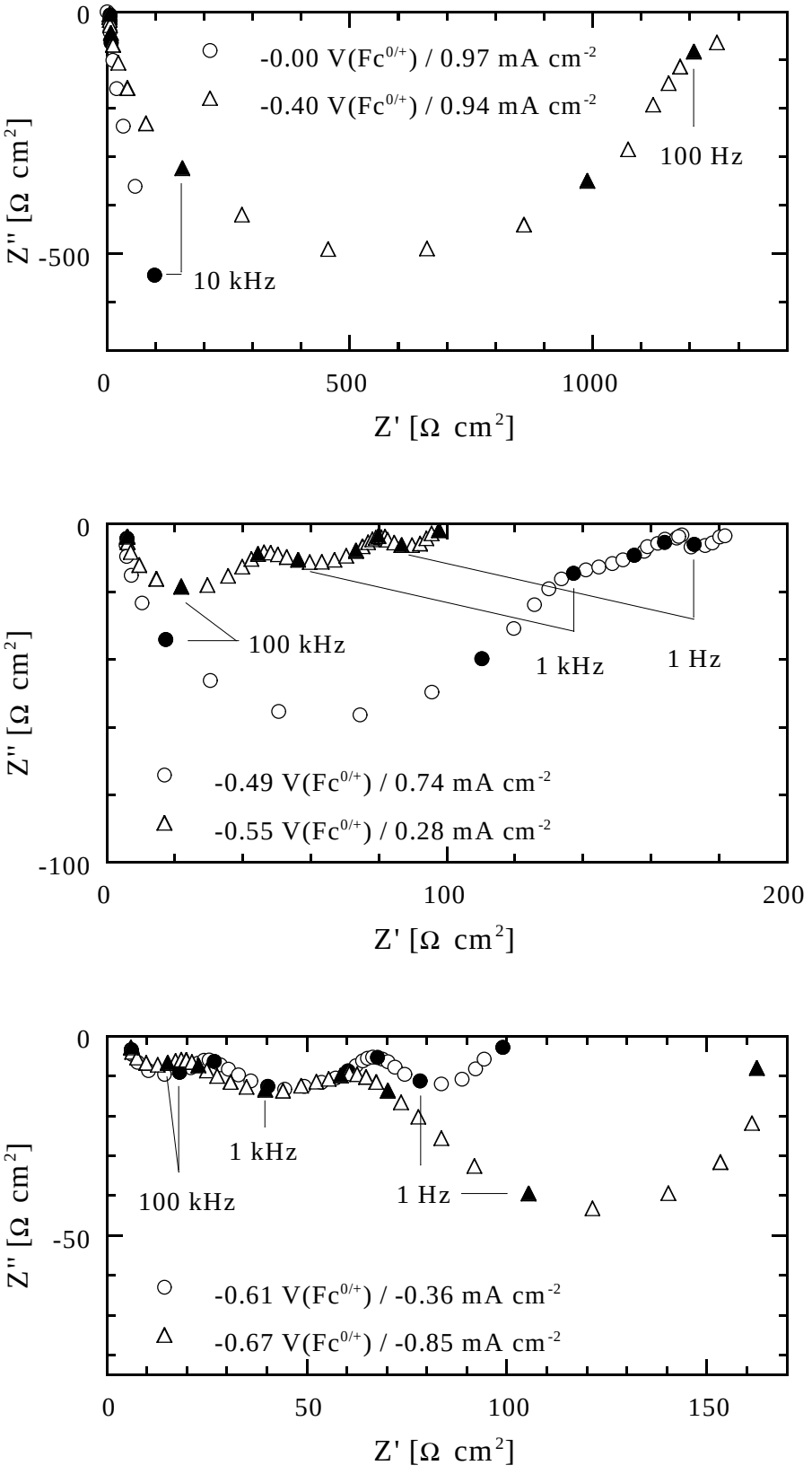


Abb. 4.24: EIS-Spektren einer rotierenden (400 U/min) n-InP Elektrode in 2.5 mmol/l Fc^0 und 2.0 mmol/l Fc^+ an verschiedenen Punkten der IU-Kennlinie (siehe Abb. 4.22, ausgefüllte Symbole).

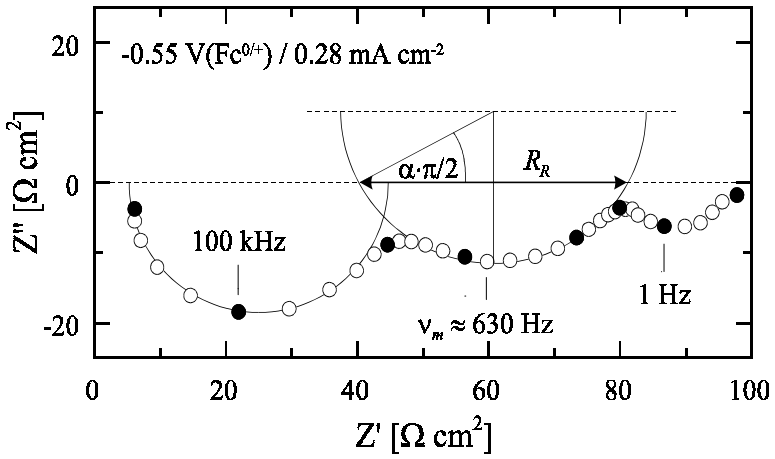


Abb. 4.25: Graphische Auswertung eines EIS-Spektrums an n-InP mit CPE. Näheres siehe Text.

ablaufenden Prozesse nur die physikalischen Größen des kinetischen Modells, also unter anderem τ_{imp} und τ_{admit}, und nicht die Größen R_b und C_{ad} des Ersatzschaltbildes bekannt sein müssen, sind die Informationen, die man aus dieser graphischen Auswertung des mittleren Halbkreises erhält, voll ausreichend.

Durch die Auswertung der hochfrequenten, durch die Raumladungskapazität bestimmten Teile der Spektren erhält man Informationen über das Flachbandpotential und damit über die Bandverbiegung bei jedem Potential. Die stationären Werte für die Raumladungskapazität sind in Abb. 4.22 in der Mott-Schottky Darstellung zu sehen. Bei der p-InP Elektrode macht sich ähnlich wie bei der p-GaAs Elektrode mit steigendem Stromfluß ein CPE bemerkbar, weshalb die Kapazitätswerte in diesem Potentialbereich zunächst in Richtung kleinerer Potentiale von der Mott-Schottky Geraden abweichen. Man kann also auch hier nicht jedem Potentialwert eindeutig eine Flachbandposition zuweisen. Es wird daher im Weiteren erst einmal angenommen, daß sich das Flachbandpotential nicht verändert. Die weiter unten vorgestellten und diskutierten Simulationen werden zeigen, ob diese Annahme gerechtfertigt ist.

Die n-dotierte InP-Elektrode zeigt wie n-GaAs eine Flachbandverschiebung im Reduktionsstrombereich, doch ist die Verschiebung mit etwa 130 mV deutlich schwächer ausgeprägt (Abb. 4.22).

In Abbildung 4.26 links findet man eine Auftragung von Stromdichte und Durchtrittswiderstand R_{ct} gegen die Bandverbiegung für die n-Elektrode. Neben den stationären Stromwerten, hier $j_{ph} - j$ als Gesamtstrom über das Leitungsband, ist auch der thermionische Strom für die Dotierung $n_0 = 5 \cdot 10^{15}$ mit der Idealität $n = 1$ eingezeichnet. Ein Vergleich zeigt, daß der Faraday'sche Strom etwa $1\frac{1}{2}$ Größenordnungen unter dem thermionisch erlaubten Strom liegt, so daß die Reaktion an n-InP im Gegensatz zu n-GaAs nicht durch den Transport von Ladungsträgern im Halbleiterinnern, sondern durch die Kinetik an der Oberfläche limitiert wird.

Die Steigung von Strom und Durchtrittswiderstand an der n-InP Elektrode weicht mit etwa 80 mV/Dekade von den erwarteten 60 mV/Dekade ab. Eine mögliche Ursache hierfür könnte eine aufgrund der sehr kleinen Zeitkonstante des hochfrequenten Halbkreises fehlerhaft bestimmte Raumladungskapazität sein. Da die Eckfrequenz im Reduktionsstrombereich größer als 100 kHz und die Meßfrequenz auf 1 MHz beschränkt ist, stehen für die Bestimmung von C_{sc} nur sehr wenig Meßpunkte zur Verfügung. Eine $I \cdot R$-Kompensation, wie sie für die p-Elektrode in Abb. 4.26 (rechts) durchgeführt wird,

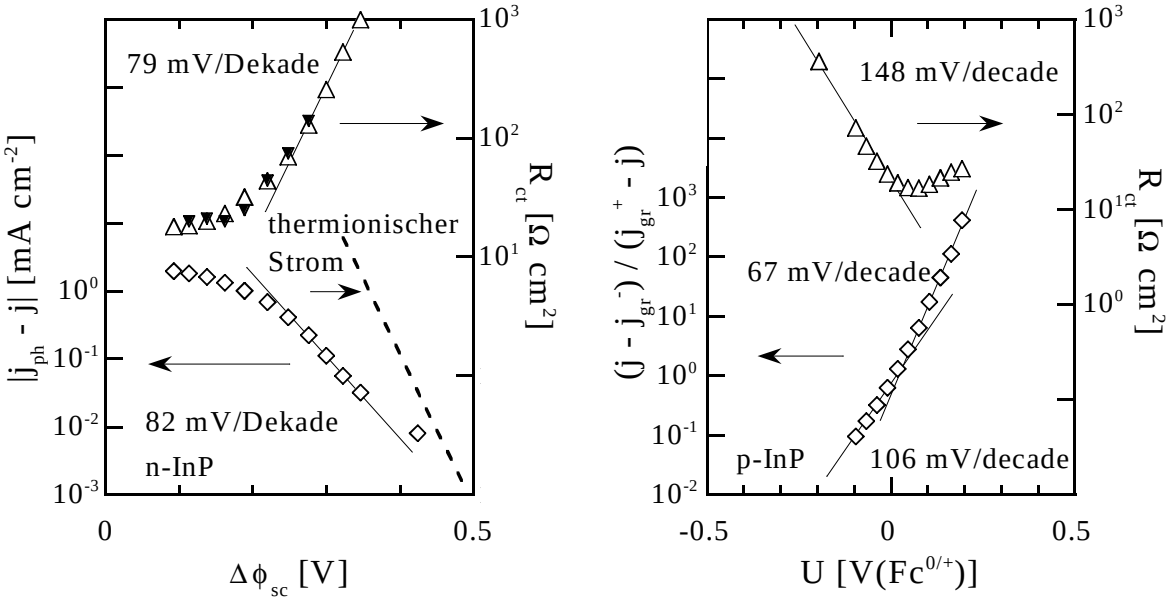


Abb. 4.26: *Links:* Darstellung von Durchtrittswiderstand (oben) und Leitungsbandstromdichte (unten) gegen die Bandverbiegung für n-InP unter Belichtung in 2.5 mmol/l Fc^0 und 2.0 mmol/l Fc^+. Zusätzlich sind auch der thermionische Strom für $n_0 = 5 \cdot 10^{15}$ mit der Idealität $n = 1$ (gestrichelte Linie) und die aus dem Vergleich von EIS- und IMPS-Spektren erhaltenen Werte für den Durchtrittswiderstand (▼) eingezeichnet. *Rechts:* Auftragung von R_{ct} und Stromdichte für die p-InP Elektrode in gleicher Lösungszusammensetzung gegen das Elektrodenpotential. Die Stromdichte der p-InP Elektrode im Dunkeln (unten) ist in der Heyrovský-Il'kovič-Auftragung dargestellt (s.a. S. 84). Eine $I \cdot R$-Kompensation ist berücksichtigt.

erhöht die Steigung wegen der Potentialdifferenz $\Delta\phi_{sc} = U_E - U_{fb}$ nur geringfügig um etwa 2 – 3 mV/Dekade und wird daher vernachlässigt. Die Ergebnisse der Auswertung für die n-InP Elektrode findet man zusammen mit den entsprechenden Simulationen in Abb. C.4.

An der p-InP Elektrode findet man zwei Bereiche unterschiedlicher Steigung sowohl für den Durchtrittswiderstand als auch für die Stromdichte, die in Abb. 4.26 in der Heyrovský-Il'kovič-Auftragung dargestellt ist. Bei kathodischen Strömen steigt der Strom mit etwa 110 mV/Dekade an und der Widerstand sinkt mit ca. 150 mV/Dekade ab. Werden positive Ströme erreicht, so steigt die Steigung des Stromes auf 70 mV/Dekade an, während der Durchtrittswiderstand nahezu potentialunabhängig wird. Da die Steigung einer reversiblen Kennlinie durch die Nernst'sche Gleichung (Gl. 2.17) bestimmt wird und somit 60 mV/Dekade aufweisen sollte, muß die Potentialabhängigkeit der beiden Größen durch die Kinetik bestimmt sein, wie es auch für die p-GaAs Elektrode vermutet wird. In Kapitel 6.4 wird dies im Zusammenhang mit den Simulationsergebnissen weitergehend diskutiert.

4.4.3 IMPS-Messungen

Die neben den Impedanzmessungen an der n-InP Elektrode zusätzlich durchgeführten IMPS-Messungen zeigen ebenfalls eine weitere Zeitkonstante, deren Struktur im Rahmen der Meßgenauigkeit gut mit der Struktur der Faraday'schen Impedanz in Übereinstimmung zu bringen ist. In Abb. 4.27 wird ein EIS-Spektrum mit einem ebenfalls

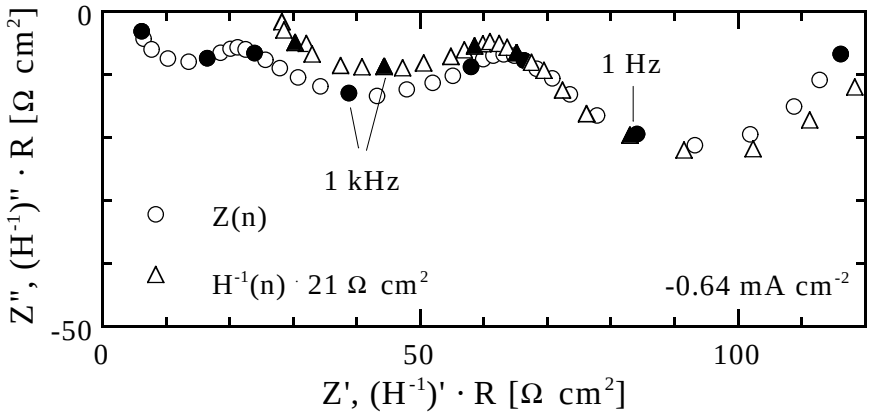


Abb. 4.27: Vergleich eines IMPS-Spektrums mit einem EIS-Spektrum. Beide Spektren wurden bei einer Stromdichte von $j = -0.64$ mA cm^{-2} aufgenommen.

bei $j = -0.64$ mA cm^{-2} aufgenommenen IMPS-Spektrum verglichen, wobei die relative inverse Quantenausbeute mit einem Wert von 21 Ω cm^2 multipliziert werden muß. Durch den Vergleich der Impedanz- und IMPS-Spektren erhält man die in Abb. 4.26 durch die ausgefüllten Dreiecke gekennzeichneten Widerstandswerte. Gemäß Gleichung 2.55 sollen sie mit dem Durchtrittswiderstand übereinstimmen, was auch recht gut zutrifft.

Kapitel 5

Untersuchungen mit Cobaltocen

5.1 Meßergebnisse an GaAs

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ergebnisse der Messungen an GaAs und InP mit Ferrocen sehr ausführlich behandelt wurden, sollen hier die entsprechenden Untersuchungen mit Cobaltocen vorgestellt werden. Ferrocen und Cobaltocen unterscheiden sich nur durch das Zentralatom, die Cyclopentadienylringe sind bei beiden Komplexen die gleichen (vgl. Abb. 3.2). Während Ferrocen mit seinem Redoxpotential von 0 V($Fc^{0/+}$) nahe an der Valenzbandkante von GaAs liegt, befindet sich das Redoxpotential von Cobaltocen mit -1.32 V($Fc^{0/+}$) dicht an der Leitungsbandkante. Hier sollte der Reduktionsprozeß also auf jeden Fall ein Leitungsbandprozeß sein, und ein Elektroneninjektionsstrom im Dunkeln an der n-Elektrode wäre durchaus denkbar. Für die Untersuchungen der Kinetik eines Majoritätsladungsträgerprozesses an n-GaAs scheint Cobaltocen daher ein geeignetes System zu sein.

5.1.1 Kennlinien und Mott-Schottky-Messungen

Die an n-GaAs durchgeführten Strom-Spannungs-Messungen zeigen allerdings, daß Cobaltocen nicht im Dunkeln oxidiert werden kann, d.h. es liegt keine Elektroneninjektion ins Leitungsband vor. Weder an n- noch an p-GaAs ist das System reversibel, denn das Halbstufenpotential der Reduktion an der n-Elektrode ist etwa 350 mV negativ und das der Oxidation an der p-Elektrode etwa 150 – 170 mV positiv gegen das Standardredoxpotential verschoben. In Abb. 5.1 sind die Kennlinien der n- (links) und der p-Elektrode (rechts) im Hellen und im Dunkeln in $Cc^{0/+}$ dargestellt.

Die Ursache hierfür ist die auch bei Cobaltocen auftretende Verschiebung des Flachbandpotentials. Im Gegensatz zum Ferrocen, wo die oxidierte Form für die Verschiebung verantwortlich ist, ist es beim Cobaltocen die reduzierte Spezies. In reiner Cobaltocenlösung ohne Cobaltocenium kann man eine negative Verschiebung von über 900 mV messen und bei einem Konzentrationsverhältnis Cc^0/Cc^+ von 1 eine von über 800 mV, so daß das Flachbandpotential der n-GaAs Elektrode in Cc^0 bei -2.31 V($Fc^{0/+}$) liegt. Das Redoxpotential der Lösung befindet sich dann nicht mehr in der Nähe des Leitungsbandes, sondern in der Mitte der Bandlücke. Eine Elektroneninjektion ins Leitungsband ist damit nicht mehr möglich.

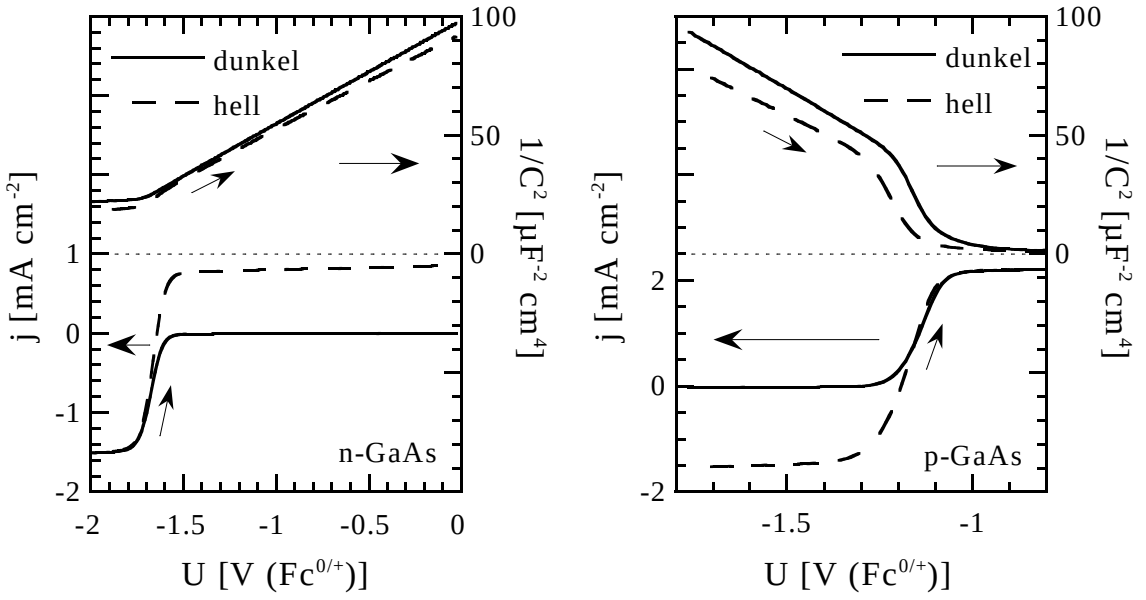


Abb. 5.1: Mott-Schottky-Darstellung der Raumladungskapazität (oben) und Strom-Spannungs-Kennlinie (unten) für n-GaAs in 2.7 mmol/l Cc^+ und 3.6 mmol/l Cc^0 (links) und für p-GaAs in 2.9 mmol/l Cc^+ und 3.6 mmol/l Cc^0 (rechts). Dargestellt sind jeweils die Messungen im Dunkeln und unter Belichtung. Aufgenommen bei positivem Potentialdurchlauf mit 20 mV/s, 400 U/min und 100 kHz.

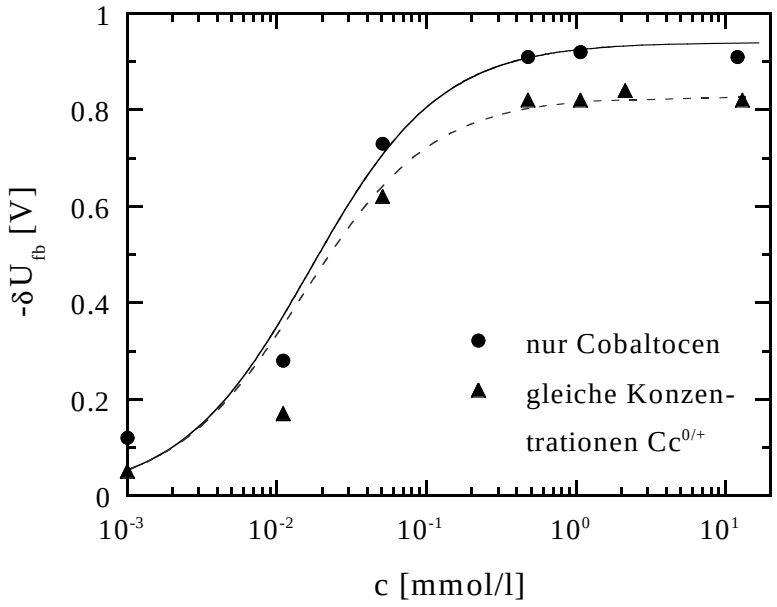


Abb. 5.2: Konzentrationsabhängigkeit der Flachbandverschiebung an n-GaAs; Cobaltocen verschiebt die Bänder aktiv negativ, durch Zugabe von Cobaltocenium läßt sich die Bandposition nur leicht wieder zurückverschieben. Die Flachbandpotentiale wurden aus Mott-Schottky-Messungen bei 100 kHz, 400 U/min und 20 mV/s bestimmt. Im Gegensatz zu den Messungen in Ferrocen findet man hier ein Langmuir'sches Adsorptionsverhalten. Bei den durchgezogenen Linien handelt es sich um Anpassungen nach Gl. B.7 mit $C_{ww} = 0$, $\Delta G_0^0 = -11RT$, $\Delta G_+^0 = -9RT$ und $U_{fb}^{max} = 0.94$ V.

Die Wechselwirkung des Cobaltocens mit der p-GaAs Elektrode scheint dagegen etwas schwächer zu sein. In einer Lösung gleicher Konzentrationen findet man aber immerhin

eine negative Bandverschiebung von bis zu 650 mV im Dunkeln. Dynamische Mott-Schottky-Messungen für beide Elektroden sind in Abb. 5.1(oben) zu sehen. Auffällig ist die geringere Steigung der Mott-Schottky-Geraden unter Belichtung vor allem an der p-Elektrode. Bedenkt man aber, daß bei diesem System die reduzierte Spezies für die Flachbandverschiebung verantwortlich ist, und daß an der p-Elektrode im Dunkeln nicht reduziert werden kann, so erklärt sich die veränderte Steigung durch den unter Belichtung bei kathodischen Potentialen anwachsenden Reduktionsstrom und die damit größer werdende Oberflächenkonzentration von Cc^0.

Weiterhin weisen die Mott-Schottky Messungen der p-Elektrode ein „Knie“ auf, welches sich auch durch Korrektur mit einem Parallelwiderstand nicht verkleinert (s. Anhang A). Vermutlich ist es wie beim Ferrocen auf ein CPE-Verhalten der Impedanz zurückzuführen, was weiter unten anhand der EIS-Messungen überprüft werden kann. An der n-Elektrode findet man ebenfalls ein derartiges Knie, das allerdings nach Auswertung mit einem Parallelwiderstand fast vollständig verschwindet. Diese korrigierten Daten sind in Abb. 5.1 dargestellt.

Beim Vergleich mit den Ergebnissen an Ferrocen fällt außerdem auf, daß es beim Cobaltocen keine induktiven Hysteresen in den Strom-Spannungs Kennlinien der p-Elektrode gibt. Dies verwundert aber nicht, da es sich bei der Reduktion von Cc^+ um eine Leitungsbandreaktion handelt, während die Reduktion von Fc^+ über das Valenzband läuft und zu einer katalytisch-beschleunigend-wirkenden Flachbandverschiebung führt.

5.1.2 Konzentrationsabhängige Flachbandpotentiale

Die Mott-Schottky-Messungen in Lösungen mit nur einer Redoxspezies haben gezeigt, daß nur die reduzierte Form Cc^0 die Flachbandposition aktiv verändert, in reiner Cc^+-Lösung kann keine Verschiebung festgestellt werden. Analog zu den Ergebnissen mit Fc^0 wird aber auch hier eine passive Wirkung von Cc^+ beobachtet, wenn es zu einer reinen Cc^0-Lösung zugegeben wird. Bei gleichem Konzentrationsverhältnis wird die Flachbandposition dadurch um ca. 100 mV zurückverschoben. Um zu überprüfen, ob die Wechselwirkung von GaAs mit Cobaltocen vergleichbar ist mit der mit Ferrocenium, wurden ebenfalls konzentrationsabhängige Messungen an n-GaAs durchgeführt. Abb. 5.2 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen. Aufgetragen ist die Fachbandverschiebung bezogen auf das Flachbandpotential ohne Redoxsystem gegen den Logarithmus der Konzentration. Anders als beim Ferrocenium (Abb. 4.7) findet man hier das für eine Adsorption erwartete Langmuir'sche Verhalten. Bereits ab einer Konzentration von 1 mmol/l $Cc^{0/+}$ geht die Flachbandverschiebung in eine Sättigung über. Die Art der Wechselwirkung von Cobaltocen mit GaAs scheint also eine andere zu sein als die von Ferrocenium mit GaAs, wenn es sich auch in beiden Fällen um Adsorption handelt. Mit am NREL durchgeführten QCM-Messungen (quartz crystal microbalance) kann die Adsorption beider Oxidationsformen sowohl für $Cc^{0/+}$ auf GaAs [Meib] als auch für $Fc^{0/+}$ auf GaAs [Mei98] nachgewiesen werden.

5.1.3 Impedanz- und IMPS-Messungen

Die Strom-Spannungs-Kennlinien an n-GaAs im Dunkeln zeigen, daß keine Elektroneninjektion ins Leitungsband vorliegt, daß also im Dunkeln an der n-Elektrode nicht

oxidiert werden kann, und damit unter Belichtung sowohl an n- als auch an p-GaAs ein Prozeß mit Beteiligung beider Bänder vorliegt. Zur Untersuchung der Kinetik wurden auch hier Impedanz- und IMPS-Messungen entlang der Kennlinien durchgeführt und miteinander verglichen. Die Versuchsbedingungen waren die gleichen wie bei den entsprechenden Messungen mit Ferrocen, außer daß die Stabilität des Systems es zuließ, bereits bei 100 mHz mit den EIS- und IMPS-Messungen zu beginnen. Untersucht wurden beide Elektroden unter Belichtung in Lösungen von 2.7 mmol/l Cc^+ und 3.6 mmol/l Cc^0(n-GaAs) bzw. 2.9 mmol/l Cc^+ und 3.6 mmol/l Cc^0(p-GaAs).

Die Struktur der Spektren (Abb. 5.3) unterscheidet sich nicht von derjenigen, die man bei Ferrocen beobachten kann. Außer in den Grenzstrombereichen sind bei allen Potentialen der von der Raumladungskapazität und dem Durchtrittswiderstand bestimmte hochfrequente Halbkreis und bei kleineren Frequenzen bis 1 kHz die Warburgimpedanz deutlich erkennbar. An der p-Elektrode ist ähnlich wie beim Ferrocen, wenn auch nicht so stark ausgeprägt wie dort, der HF-Halbkreis durch ein CPE abgeflacht, wodurch sich auch das Knie in den dynamischen Mott-Schottky-Messungen erklären läßt. Ebenfalls vergleichbar sind die hochfrequenten Halbkreise der n-Elektroden. Auch hier kann in dem von 90° abweichenden Abfall des Halbkreises auf die Realachse bei niedrigen Frequenzen eine weitere Zeitkonstante vermutet werden.

Auf der Grundlage des im Theorieteil Kap. 2.5.2 erläuterten Konzepts für die Vergleichbarkeit der Prozesse an zwei entgegengesetzt dotierten Elektroden bei Beteiligung beider Bänder wurden neben Messungen entlang der Kennlinie auch gezielt Messungen bei gleichen Teilströmen über das Valenz- und Leitungsband durchgeführt. An der n-Elektrode werden dafür bei einem fest eingestellten Photostrom mehrere EIS- und IMPS-Messungen entlang der Kennlinie aufgenommen. An der p-Elektrode muß bei jeder Messung der Photostrom so eingestellt werden, daß er dem zugehörigen Leitungsbandstrom an der n-Elektrode entspricht. Gemessen wird dann an der p-Elektrode bei einem Strom $j_{ph}^p + j_{ph}^n = j_p = j_n$. Wie im Theorieteil bereits erläutert läßt sich dieses Konzept nur in dem Fall anwenden, wenn keine Rekombination im Innern der Elektroden stattfindet. Geht man hier wie bei n-GaAs/$Fc^{0/+}$ auch von einem Oxidations-Reduktionsmechanismus an der Elektrodenoberfläche aus, so liegt neben dem Photostrom, der über das Band der jeweiligen Minoritäten läuft, ein reiner Majoritätsladungsträgertransferprozeß vor. Bei den Messungen an der p-Elektrode ist hier die Lösungszusammensetzung die gleiche wie die oben für die n-Elektrode angegebene.

Die in Abb. 5.3 für einen Strom von $j_n = j_p = 288\ \mu$A beispielhaft dargestellten Messungen zeigen, daß durch Addition bzw. Subtraktion von Widerständen eine gute Übereinstimmung der Spektren für die n- und p-Elektroden erzielt werden kann. Auch ein Vergleich der EIS-Spektren mit den entsprechenden Spektren der IMPS-Messungen ist sowohl für die n- als auch für die p-Elektrode sehr zufriedenstellend.

5.2 Auswertung und Ergebnisse

Die oben dargestellten Meßergebnisse, vor allem die konzentrationsabhängige Verschiebung des Flachbandpotentials, lassen vermuten, daß sich das System GaAs mit Cobaltocen/Cobaltocenium analog zum System GaAs mit Ferrocen/Ferrocenium beschreiben läßt. Daher erfolgt die Auswertung der Impedanzspektren ebenfalls nach dem in 4.2.1

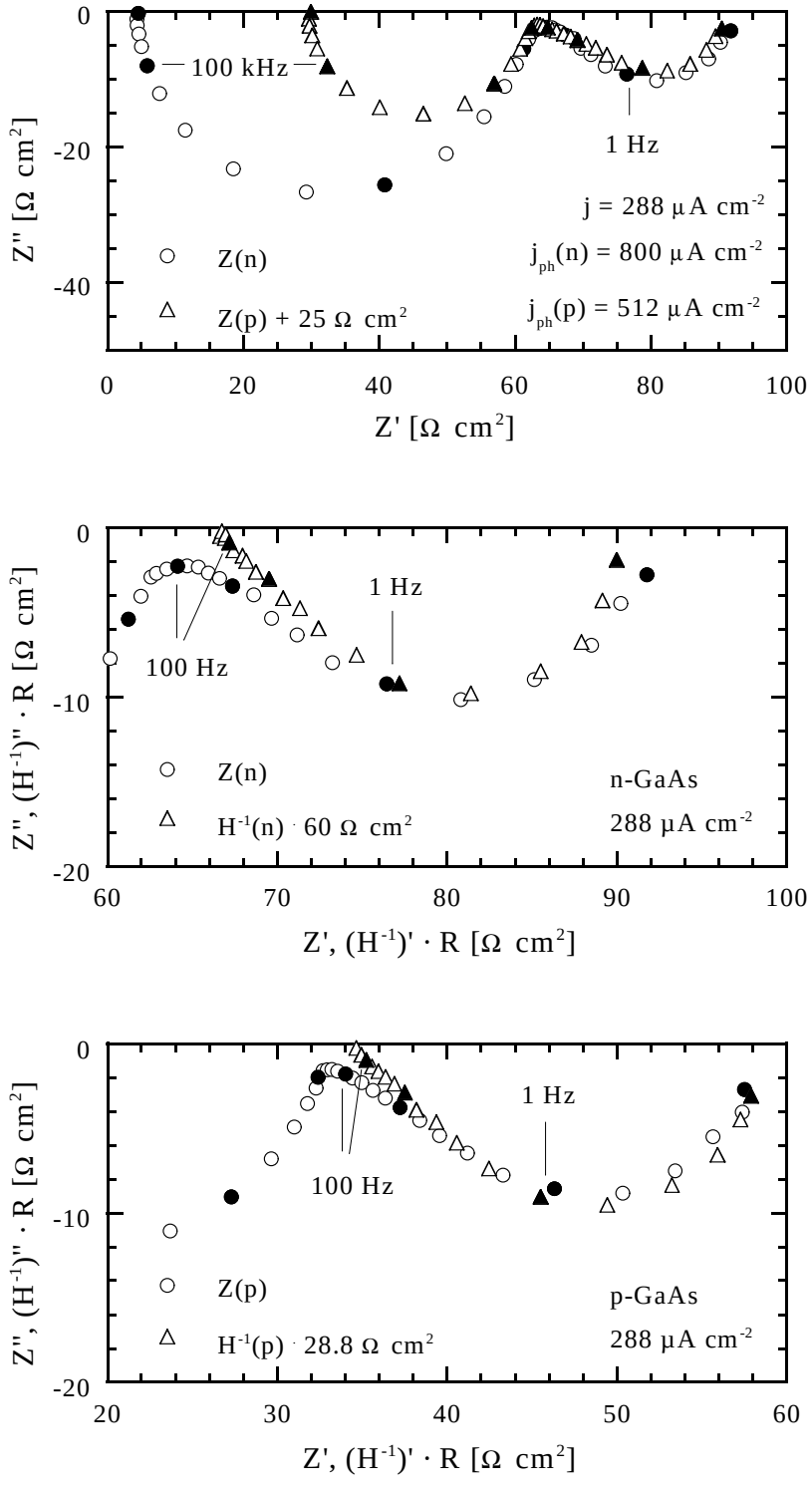


Abb. 5.3: Vergleich der EIS-Spektren der n- und der p-Elektrode (oben) und der EIS- und IMPS-Spektren von n-GaAs (mitte) und p-GaAs (unten) in $Cc^{0/+}$ bei 288 μA cm^{-2}. Für den Vergleich der Impedanzspektren wurde der Photostrom der p-GaAs Elektrode so eingestellt, daß an beiden Elektroden die gleichen Teilströme über das Valenz- und das Leitungsband fließen (siehe Kapitel 2.5.2). Gemessen wurde unter Rotation bei 400 U/min.

abgeleiteten Modell. Als Änderung gegenüber den Messungen mit Ferrocen werden lediglich die geänderten Versuchsbedingungen berücksichtigt, nämlich daß sowohl an n- als auch an p-GaAs unter Belichtung gemessen wird, wogegen beim Ferrocen nur die n-Elektrode belichtet wird. Bei den Simulationen müssen somit für die p-Elektrode die für die belichtete n-Elektrode geltenden analogen Gleichungen herangezogen werden.

5.2.1 Flachbandpotential

Die in Abb. 5.2 dargestellte Konzentrationsabhängigkeit des Flachbandpotentials zeigt, wie bereits erwähnt, das für eine Adsorption erwartete Langmuir'sche Verhalten. Dieses Verhalten kann mit der Gl. B.7 für den Sonderfall $C_{ww} = 0$ beschrieben werden. Die neben den Meßwerten eingezeichneten Kurven geben Simulationen mit $C_{ww} = 0$, $\Delta G_0^0 = -11RT$, $\Delta G_+^0 = -9RT$ und $U_{fb}^{max} = 0.94$ V wieder. Ein Vergleich von ΔG_0^0 und ΔG_+^0 mit den entsprechenden Werten für $Fc^{0/+}$ deutet an, daß die Adsorption von $Fc^{0/+}$ an GaAs etwas stärker ist als die von $Cc^{0/+}$. Diese Tendenz wird auch bei den QCM-Messungen am NREL beobachtet [Mei98].

Die Tatsache, daß sich die konzentrationsabhängige Flachbandverschiebung für $Cc^{0/+}$ von der für $Fc^{0/+}$ unterscheidet, hat auf die Berechnung der Impedanz keinen Einfluß, da hiervon nur U_{fb}^0 betroffen ist. Die im Anhang berechnete Gl. B.16 für die Flachbandverschiebung unter Stromfluß und Belichtung gilt daher für $Cc^{0/+}$unverändert.

5.2.2 Ergebnisse der Impedanzmessungen

Die am System GaAs mit $Cc^{0/+}$ durchgeführten Messungen lassen darauf schließen, daß die Kinetik an der GaAs-Oberfläche analog zu derjenigen abläuft, die für die Reaktion mit $Fc^{0/+}$ angenommen wird. Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgt daher mit den gleichen Ersatzschaltbildern wie bei Ferrocen, also mit EC20 aus Abb. 4.13 für den gesamten Frequenzbereich, mit EC6 (Abb. 4.17(b)) für die Halbkreise ohne Warburgimpedanz, und mit EC1 (Abb. 2.7) für die Bestimmung der Raumladungskapazität aus den hochfrequenten Teilen der Halbkreise (65 – 650 kHz).

Raumladungskapazität und Flachbandpotentiale

Um Informationen über das jeweilige Flachbandpotential der Elektroden zu erhalten, werden zunächst die hochfrequenten Teile der Spektren mit Hilfe des Ersatzschaltbildes EC1 ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind zusammen mit den gleichzeitig gemessenen stationären Stromwerten sowie den vor der Impedanzmeßserie aufgenommenen dynamischen Strom-Spannungs- und Mott-Schottky-Messungen in Abbildung 5.4 dargestellt. Wie die dynamischen Mott-Schottky-Messungen bereits vermuten lassen, kommt es an der n-GaAs Elektrode bei Einsetzen der Reduktion zu einer Verschiebung des Flachbandpotentials. Die Steigung der Mott-Schottky-Geraden der stationären Werte stimmt mit der der dynamischen Messung unter Belichtung überein und ist damit kleiner als bei Messungen im Dunkeln. An der p-GaAs Elektrode weichen die stationären Kapazitätswerte im Photostrombereich sogar noch stärker von den

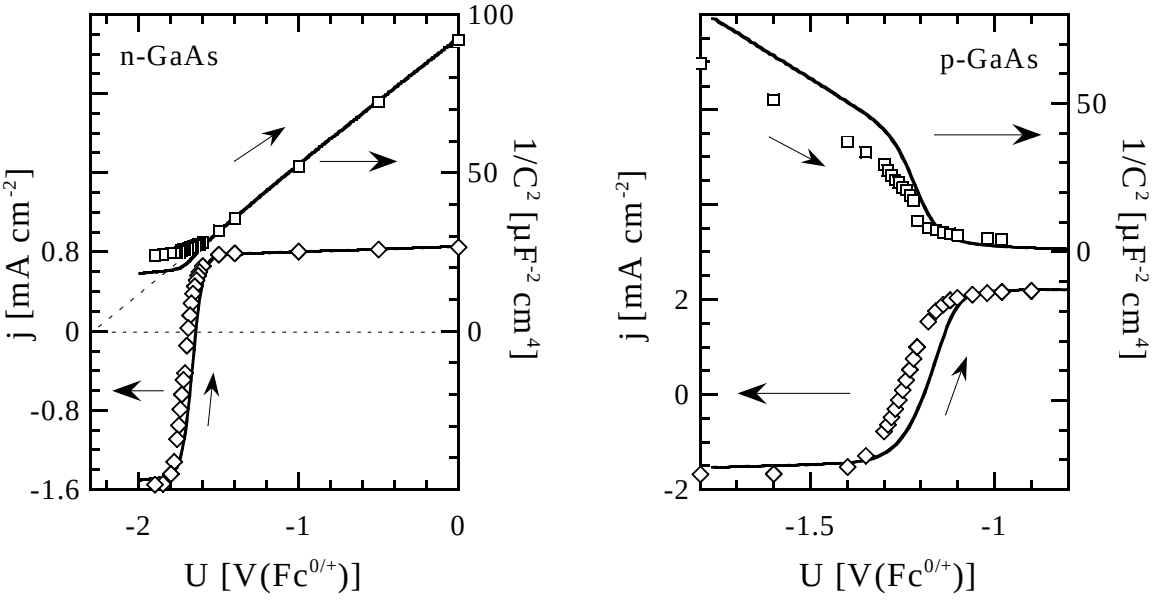
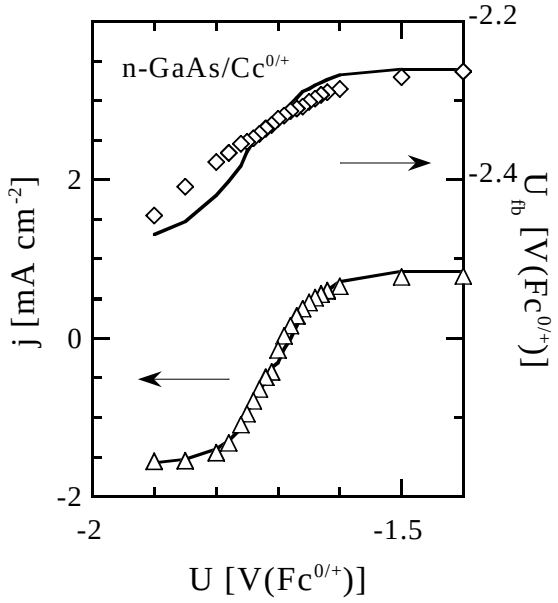


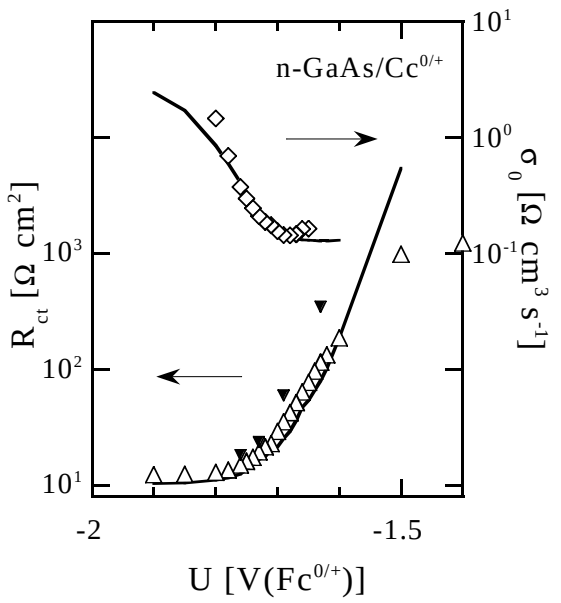
Abb. 5.4: Mott-Schottky-Darstellung der Raumladungskapazität (oben) und Strom-Spannungswerte (unten) für n-GaAs in 3.6 mmol/l Cc^0 und 2.7 mmol/l Cc^+(links) und p-GaAs (rechts) in 3.6 mmol/l Cc^0 und 2.9 mmol/l Cc^+, jeweils unter Belichtung. Die stationären Kapazitätswerte (□) werden aus der HF-Anpassung der jeweiligen EIS-Spektren ermittelt (siehe Text). Ebenfalls eingezeichnet sind die während der EIS-Messungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungswerte (◇). Die dynamischen Messungen wurden vor den Impedanzmessungen durchgeführt. Die nach den EIS-Serien aufgenommene Messungen weisen keine signifikanten Veränderungen auf.

dynamischen Werten ohne Belichtung ab als die im Hellen gemessenen dynamischen Werte.

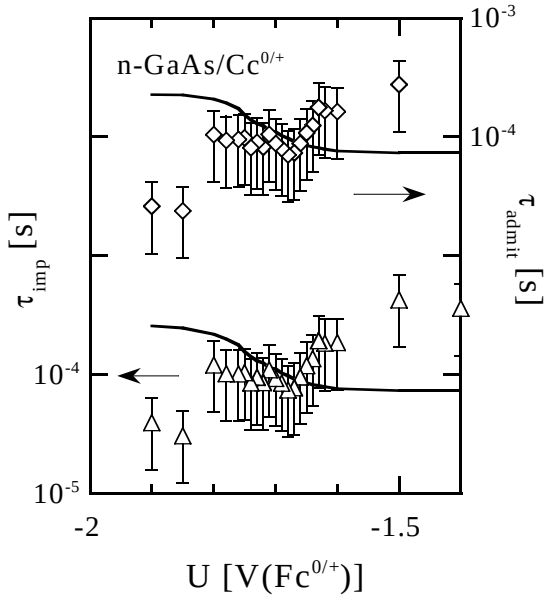
Eine mögliche Ursache für die flacheren Mott-Schottky-Geraden unter Belichtung ist eine Änderung der Flachbandposition durch veränderte Oberflächenkonzentrationsverhältnisse. Bei den Messungen befinden sich beide Redoxspezies in der Lösung. Wegen der Selbstaustauschreaktion wird im Dunkeln ohne Stromfluß, also im Gleichgewicht, nicht die maximal mögliche Bandverschiebung erreicht. Diese Situation wird durch die gestrichelte Kurve in Abbildung 5.2 dargestellt. Werden die Elektroden belichtet, so ist an der p-Elektrode die Reduktion und damit die Bildung von Cobaltocen möglich. Mit anwachsendem Reduktionsstrom wächst die Oberflächenkonzentration der reduzierten Form und damit die Flachbandverschiebung, d.h. bei jedem negativeren Potential liegt eine etwas negativere Flachbandposition vor, so daß der Eindruck einer flacheren Steigung entsteht. Analog verringert sich an der n-Elektrode durch den Photostrom die Oberflächenkonzentration von Cc^0, wodurch die Bandposition etwas positiver liegt. Die unterschiedliche Stärke dieses Effektes für die n- und die p-Elektrode läßt sich mit Hilfe der konzentrationsabhängigen Flachbandbestimmung für die n-Elektrode und durch die Selbstaustauschreaktion erklären. Unter der Annahme, daß sich die p-Elektrode analog zur n-Elektrode verhält, erwartet man danach bei großen Cobaltocenkonzentrationen, also im Fall der belichteten p-Elektrode, eine Verschiebung von über 100 mV, da die Flachbandposition durch das Verarmen der oxidierten Form an der Oberfläche durch die durchgezogene Kurve in Abb. 5.2 wiedergegeben wird. Die unter dynamischen Bedingungen gemessene Verschiebung an der belichteten p-Elektrode entspricht dieser Erwartung. Die stationären Werte weisen dagegen eine noch stärkere Verschie-



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇)



(b) Durchtrittswiderstand (△, ▼) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)



(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

Abb. 5.5: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für eine belichtete n-GaAs Elektrode mit $Cc^{0/+}$(Symbole). In Bild (b) sind auch einige aus dem Vergleich von Impedanz- und IMPS-Spektren ermittelten Werte für den Durchtrittswiderstand dargestellt (▼). Eingezeichnet sind ebenfalls die Simulationen nach dem kinetischen Modell, die mit den unten angegebenen kinetischen Parametern und Systemgrößen erstellt wurden (durchgezogene Linien).

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 5.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 9.0 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{c}^{-0} &= 7.0 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 4.0 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
n_0 &= 2.8 \cdot 10^{17}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 1.6 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 2.2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= -2.26\ \mathrm{V(Fc^{0/+})} \\
j_{ph} &= 0.85\ \mathrm{mA\ cm^{-3}}
\end{aligned}
$$

bung auf, wodurch man im Photostrombereich eine Flachbandverschiebung von der gleichen Größe mißt wie an der n-Elektrode.

Nach analogen Überlegungen würde man für die n-Elektrode mit anodischen Strömen eine positive Rückverschiebung der Bandposition von mehreren 100 mV erwarten, da durch die Oxidation das Cobaltocen an der Oberfläche verarmt. Die nur leicht veränderte Bandposition im Photostrombereich widerspricht diesen Überlegungen, kann aber auf den im Vergleich zum Diffusionsgrenzstrom kleinen Photostrom zurückgeführt werden, wodurch sich die Cobaltocenkonzentration nicht gravierend ändert. Im Gegensatz dazu ist der Photostrom an der p-Elektrode mit etwa 90% nur wenig kleiner als

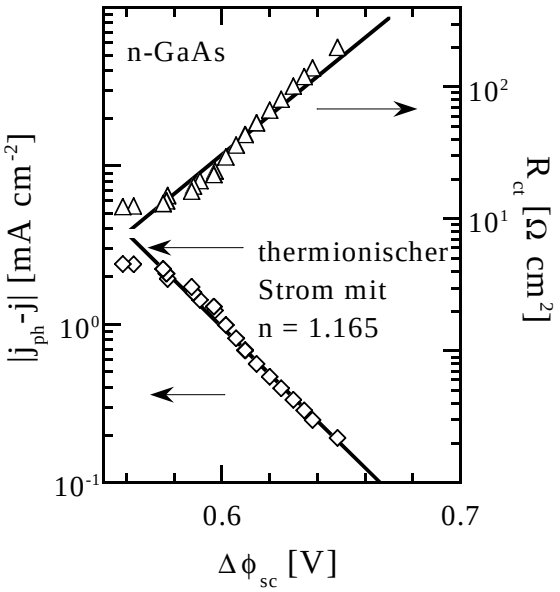


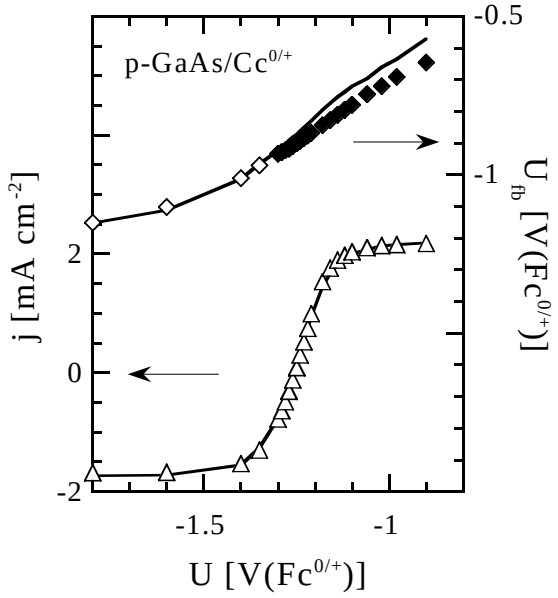
Abb. 5.6: Auftragung von Stromdichte (unten) und Durchtrittswiderstand (oben) gegen die Bandverbiegung der belichtenten n-GaAs Elektrode in $Cc^{0/+}$. Die durchgezogenen Linien stellen den nach Gl. 2.3 und 2.4 mit einer Barrierenhöhe $\Delta\phi_b = 0.94$ V und einem Idealitätsfaktor $n = 1.165$ berechneten thermionischen Strom und den entsprechenden Widerstand dar. $j_{ph} - j$ ist der Strom über das Leitungsband.

der Diffusionsgrenzstrom, so daß sich die Konzentrationsänderung stärker bemerkbar macht als an der n-Elektrode.

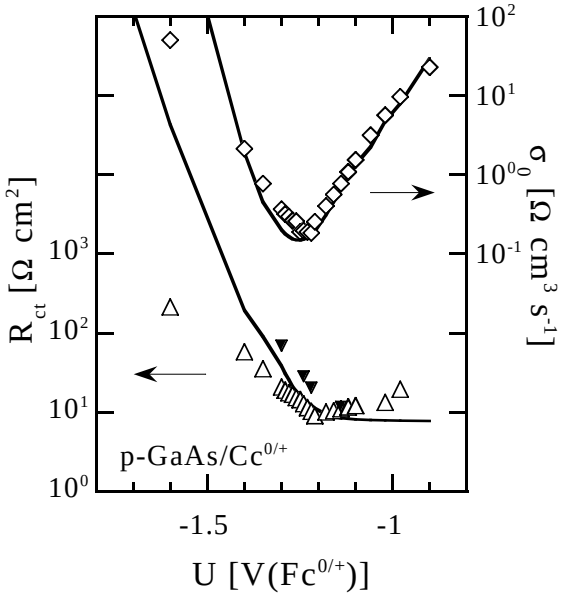
Für die Bestimmung der Bandpositionen werden Geraden mit der Steigung der im Dunkeln gemessenen Mott-Schottky-Geraden durch jeden Meßpunkt der stationären Kapazitätswerte gelegt und aus den Abszissenabschnitten die jeweiligen Flachbandpotentiale ermittelt. Diese und die anderen mit Hilfe der Ersatzschaltbilder EC6 und EC20 aus den Impedanzspektren gewonnenen Größen sind in Abb. 5.5 für die n-GaAs Elektrode in Abhängigkeit vom Potential dargestellt.

Die Größen zeigen alle ein Verhalten, welches dem jeweiligen mit Ferrocen beobachteten sehr ähnlich ist. So ist der Durchtrittswiderstand R_{ct} im Diffusionsgrenzstrombereich nahezu potentialunabhängig, steigt dann bei noch kathodischen Strömen mit ca. 260 mV/Dekade an und erreicht im anodischen Strombereich eine konstante Steigung von etwa 130 mV/Dekade. Die aus dem Vergleich von Impedanz- und IMPS-Spektren ermittelten Werte für den Durchtrittswiderstand sind durch das Symbol ▼ gekennzeichnet und weisen die gleichen Tendenzen in Bezug auf die Potentialabhängigkeit auf. Gleichzeitig kann, wie bereits erwähnt, auch bei der Reduktion von Cobaltocenium eine Flachbandverschiebung beobachtet werden. Eine Auftragung von Strom und Durchtrittswiderstand gegen die Bandverbiegung ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Dabei wird auch hier angenommen, daß der gesamte Ladungstransfer über das Leitungsband läuft, so daß $|j_{ph} - j|$ betrachtet werden muß. Abgesehen vom Diffusionsgrenzstrombereich findet man in dieser Auftragung nur noch einen Bereich mit einer Steigung von 59 mV/Dekade für den Durchtrittswiderstand und 68 mV/Dekade für den Strom. Dieser läßt sich nach dem thermionischen Modell mit einem Idealitätsfaktor von $n = 1.165$ simulieren, was bei der Diskussion der Ergebnisse berücksichtigt werden muß.

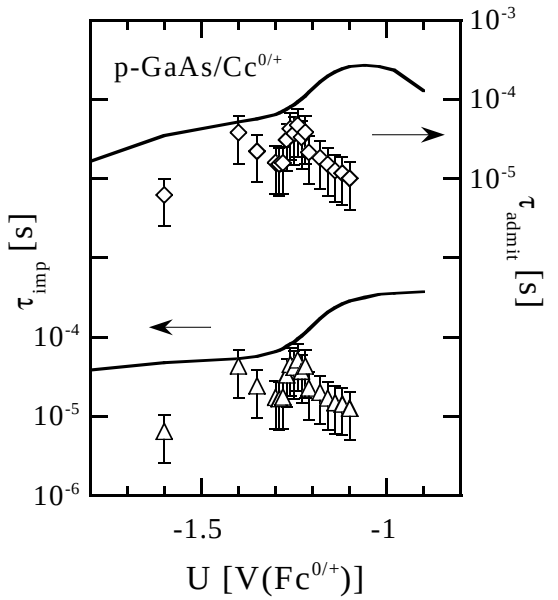
Der Parameter der Warburgimpedanz ist gut bestimmbar, da die Werte etwas größer sind als beim Ferrocen, und zeigt wie dort auch ein Minimum beim Ruhepotential. Mit Werten in der Größenordnung von 10^{-4} s liegen die Zeitkonstanten von Impedanz und Admittanz ebenfalls ähnlich wie beim Ferrocen.



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇ gemessen, ◆ hypothetisch)



(b) Durchtrittswiderstand (△, ▼) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)



(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

Abb. 5.7: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für eine belichtete p-GaAs Elektrode mit $Cc^{0/+}$(Symbole). Die durch (▼) gekennzeichneten Werte für den Durchtrittswiderstand stammen aus dem Vergleich von EIS- und IMPS-Spektren. Eingezeichnet sind ebenfalls die mit den unten angegebenen kinetischen Parametern und Systemgrößen erstellten Simulationen nach dem kinetischen Modell (durchgezogene Linien), wobei eine hypothetische Bandverschiebung (◆) vorgegeben wird.

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 6.8 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 5.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{v}^{0+} &= 2.5 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 4.0 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
p_0 &= 9 \cdot 10^{16}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 1.8 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 2.2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= -0.94\ \mathrm{V(Fc^{0/+})} \\
j_{ph} &= -1.00\ \mathrm{mA\ cm^{-3}}
\end{aligned}
$$

Für die eingezeichneten Simulationen gelten die gleichen Überlegungen, wie sie in Kapitel 4.3.1 für Ferrocen angegeben wurden. Die Parameter für die Simulationen sind in der Bildunterschrift angegeben. Eine detaillierte Diskussion der Simulationen erfolgt zusammen mit den Ergebnissen für das System GaAs mit Ferrocen in Kapitel 6.

Die entsprechenden Ergebnisse für die p-GaAs Elektrode sind in Abb. 5.7 dargestellt. Dabei ist zu erwähnen, daß die Bandposition hier nur für kathodische Potentiale bis −1.30 V auf die oben beschriebene Weise bestimmt wird, bei positiveren Potentialen ist

dies wegen des „Knies“ im Verlauf der Mott-Schottky-Messung nicht möglich. Es wird daher angenommen, daß sich die Bänder proportional zum Potential weiterverschieben. Die genaue Bandposition der p-Elektrode im Stromanstiegsbereich ist somit nicht genau bekannt, wodurch eine Auftragung von Strom und Durchtrittswiderstand gegen die Bandverbiegung nicht möglich ist.

Gegen das Elektrodenpotential aufgetragen findet man bis nahe an den Diffusionsgrenzstrombereich heran für den Valenzbandstrom, also $j - j_{ph}$, eine Steigung von 160 mV/Dekade und im gleichen Potentialbereich eine Steigung von 240 mV/Dekade für den Duchtrittswiderstand R_{ct}. Bei großen anodischen Strömen wird der Durchtrittswiderstand dann nahezu potentialunabhängig. Dieses Verhalten des Durchtrittswiderstands ähnelt dem für das System p-GaAs mit Ferrocen beobachteten. Während bei diesem allerdings der Parameter der Warburgimpedanz eine Potentialabhängigkeit von etwa 70 mV/Dekade aufweist, findet man bei Cobaltocen nur etwa 140 mV/Dekade. Die Zeitkonstanten der Impedanz und der Admittanz liegen zwischen 10^{-4} und 10^{-5} s und sind damit etwa um einen Faktor 2 kleiner als die der n-Elektrode.

Auffällig bei der p-Elektrode ist, daß man sich im Gegensatz zur n-Elektrode am Redoxpotential bereits im Anstiegsbereich der Kennlinie und nicht im „Photostromsättigungsbereich“ befindet. Geht man bei diesem Ladungstransferprozeß an der p-Elektrode ebenfalls von einem Oxidations-Reduktionsmechanismus an der Oberfläche aus, so muß auch hier die Bedingung für die Gleichheit von Hin- und Rückreaktion am Redoxpotential gelten, d.h. der Strom sollte hier nur durch den Photostrom gegeben sein, was offensichtlich nicht der Fall ist. Bei einer Barrierenhöhe von nur 0.43 V an diesem Potential ($E_v = -0.89$ V($Fc^{0/+}$)) ist es durchaus möglich, daß bereits ein geringer Lochinjektionsstrom auftritt. In diesem Fall setzt sich der gemessene „Photostrom“ aus dem tatsächlichen Photostrom und dem Injektionsstrom zusammen. Da die Bandposition im Dunkeln etwa 100 mV positiver liegt als unter Belichtung, wird dort kein Injektionsstrom beobachtet. Daraus läßt sich ableiten, daß der tatsächliche Photostrom hier nur -1.00 mA cm^{-2} beträgt, die restlichen -0.68 mA cm^{-2} bis zum Grenzstrom aber von der Lochinjektion herrühren (s. Abb. 5.7(a)).

Die in der Abbildung 5.7 eingezeichneten Simulationen werden weiter unten näher erläutert und diskutiert.

5.2.3 Dotierungsabhängigkeit

Um zu überprüfen, ob die an n-GaAs der Dotierung $2.8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} gemessenen hohen Ströme auf Tunneleffekte zurückzuführen sind, werden Strom-Spannungs-, Kapazitäts- und Impedanzmessungen auch an einer niedriger dotierten Elektrode durchgeführt. Die mit $n_0 = 3.1 \cdot 10^{16}$ dotierte n-GaAs Elektrode aus dem von der Firma HEK gelieferten Material wird genauso wie die höher dotierten Elektroden präpariert und vorbehandelt. Die Messungen erfolgen in einer Lösung mit 17 mmol/l Cc^0 und 15 mmol/l Cc^+. Die Versuchsbedingungen entsprechen mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 400 U/min, einem Potentialvorschub von 20 mV/s und einer Meßfrequenz von 100 kHz denen der oben beschriebenen Messungen an den höher dotierten Elektroden. Dynamische und stationäre Kennlinie und Mott-Schottky-Gerade sind in Abb. 5.8 dargestellt. Die stationären Stromwerte werden während einer Serie von Impedanzmessungen mit einem

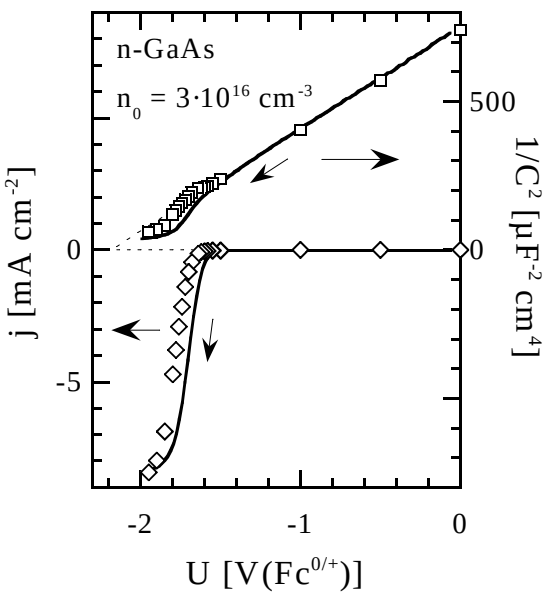


Abb. 5.8: Mott-Schottky-Darstellung der Raumladungskapazität (oben) und Strom-Spannungswerte (unten) für niedrigdotiertes n-GaAs im Dunkeln in 17 mmol/l Cc^0 und 15 mmol/l Cc^+. Die stationären Kapazitätswerte (□) werden aus der HF-Anpassung der jeweiligen EIS-Spektren ermittelt (siehe Text). Ebenfalls eingezeichnet sind die während der EIS-Messungen aufgenommenen stationären Strom-Spannungswerte (◇). Die dynamischen Messungen wurden vor den Impedanzmessungen durchgeführt.

Potentialdurchlauf von positiven zu negativen Potentialen aufgenommen, die stationären Kapazitätswerte stammen aus der Auswertung der hochfrequenten Teile (63 kHz – 630 kHz) dieser Impedanzmessungen. Die dynamischen Messungen werden vor der EIS-Serie aufgezeichnet.

Auffällig an den stationären Kapazitätswerten ist die sich bei beginnender Reduktion zunächst andeutende Verschiebung des Flachbandpotentials im Potentialbereich von -1.5 V bis -1.63 V und das sich daran anschließend ausbildende Knie in der Mott-Schottky-Messung, welches auch in der dynamischen Messung beobachtet wird und durch die Korrektur mit einem Parallelwiderstand (s. Anhang A) nicht vollständig beseitigt werden kann. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der niedrigen Dotierung der Elektrode und der dadurch geringeren Raumladungskapazität. Bei einer um einen Faktor 10 kleineren Dotierung verringert sich die Raumladungskapazität gemäß

$$\frac{1}{C_{sc}^2} \sim \frac{1}{n_0} \tag{5.1}$$

um den Faktor $\sqrt{10}$, wodurch sich auch die Zeitkonstante $\tau = R_{ct} \cdot C_{sc}$ bei konstantem R_{ct} reduziert. Liegt bei einer Dotierung von $2.8 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} die Zeitkonstante bei Erreichen von etwa 4/5 des Diffusionsgrenzstroms bei ca. (160 kHz)$^{-1}$, so findet man bei $3.1 \cdot 10^{16}$ cm^{-3} ein τ von etwa (500 kHz)$^{-1}$. Dadurch ergibt sich das Problem, daß bei der niedrig dotierten Elektrode eine genaue Bestimmung der Raumladungskapazität und damit des Flachbandpotentials im Reduktionsstrombereich nicht möglich ist, da die Meßfrequenz nur bis 1 MHz beschränkt ist. Der hochfrequente Teil des durch die Raumladungskapazität bestimmten Halbkreises kann somit nicht vermessen werden. In Abb. 5.9 läßt sich die eingeschränkte Meßbarkeit des HF-Halbkreises der niedrig dotierten Elektrode bei einem Strom von -6.88 mA cm^{-2} und einem Potential von -1.85 V(Fc$^{0/+}$) erkennen. Da sich aber im Stromanstiegsbereich, in dem der hochfrequente Halbkreis noch voll ausgeprägt ist, bereits eine Flachbandverschiebung bemerkbar macht, kann darauf geschlossen werden, daß sich die niedrigdotierte Elektrode in Bezug auf die Flachbandverschiebung analog zum höher dotierten Material verhält.

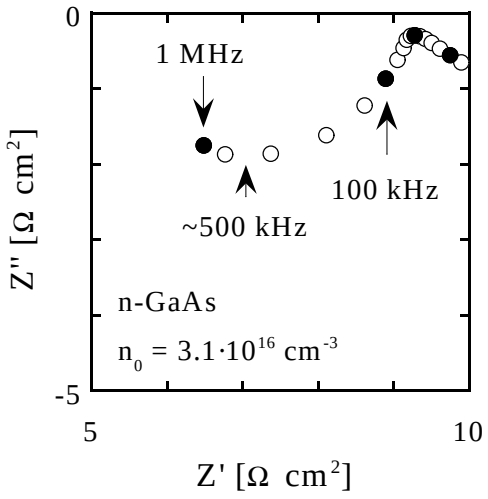


Abb. 5.9: Impedanzspektrum einer niedrig-dotierten n-GaAs Elektrode in 17 mmol/l Cc^0 und 15 mmol/l Cc^+ bei -1.85 V($Fc^{0/+}$) / -6.88 mA cm^{-2}. Die maximale Meßfrequenz von 1 MHz reicht nicht aus, um den hochfrequenten Halbkreis vollständig zu vermessen.

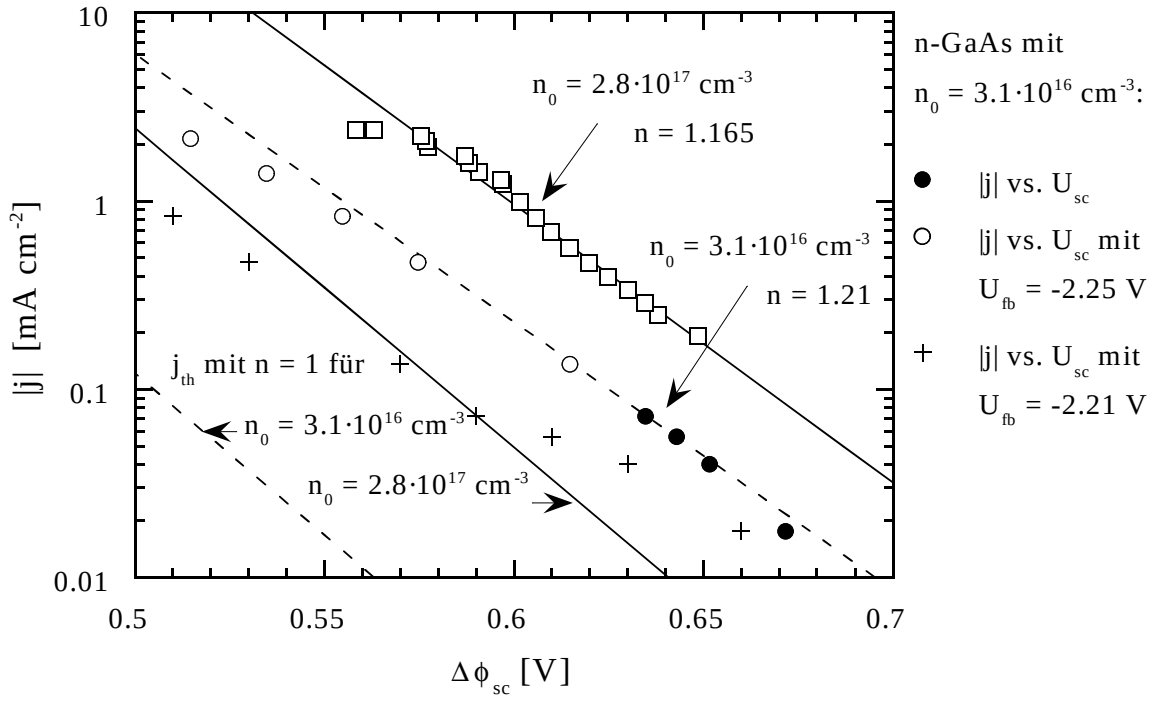


Abb. 5.10: Stationäre Stromwerte aufgetragen gegen die Bandverbiegung für n-GaAs mit zwei verschiedenen Dotierungen. In beiden Fällen sind die Stromwerte deutlich größer als die mit $n = 1$ für die jeweilige Dotierung berechneten thermionischen Ströme. Selbst unter der Annahme eines konstanten Flachbandpotentials während der Reduktion ist der Strom der niedrig dotierten Elektrode größer als thermionisch mit $n = 1$ erlaubt (+).

Daß sich die Bandposition während der Reduktion negativ verschiebt, kann man auch aus der Auftragung des Stromes gegen die Bandverbiegung schließen. In Abb. 5.10 sind die stationären Stromwerte für die n-GaAs Elektroden beider Dotierungen gegen die Bandverbiegung aufgetragen. Dabei wird die Bandverbiegung für die niedrig dotierte Elektrode unter verschiedenen Voraussetzungen berechnet. Nimmt man an, daß sich die Bandposition während der Reduktion nicht verändert, so ergeben sich die mit (+) gekennzeichneten Werte ($U_{fb} = -2.21$ V = Flachbandpotential bei anodischer Polarisation). Diese liegen bereits deutlich über dem für diese Elektrode mit $n = 1$ berechneten

thermionischen Strom, weisen aber eine sehr flache Steigung und kein lineares Verhalten auf. Berechnet man U_{sc} aus den stationären Kapazitätswerten und der Steigung der dynamischen Mott-Schottky-Messung, so stimmen die durch (●) gekennzeichneten Werte mit dem mit $n = 1.21$ berechneten thermionischen Strom überein. Für kleinere Bandverbiegungen weichen die auf diese Weise bestimmten Werte stark vom linearen Verhalten ab (nicht eingezeichnet), was auf den oben beschriebenen Artefact in der Kapazitätsbestimmung zurückgeführt werden muß. Nimmt man schließlich an, daß sich bei diesen kleineren Bandverbiegungen das Flachbandpotential nicht mehr weiter verschiebt, so weichen die Werte nur schwach von der Geraden ab (○ mit $U_{fb} = -2.25$ V = Flachbandpotential bei kathodischer Polarisation). Vermutlich ändert sich also das Flachbandpotential in diesem Bereich nur noch sehr langsam.

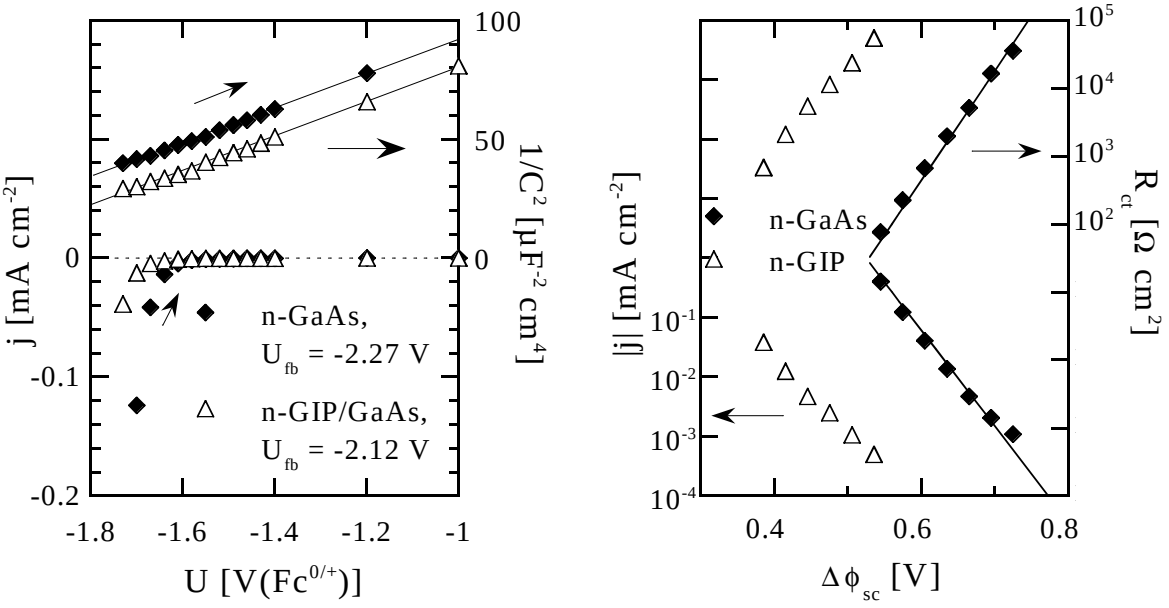
Die Impedanzspektren werden wie bei der höher dotierten Elektrode auch mit Ersatzschaltbild EC6 (Abb. 4.17(b)) und EC20 (Abb. 4.13) gefittet und die Ergebnisse anschließend simuliert. Die Fitergebnisse und die Simulationen sind in Abb. C.2 im Anhang dargestellt.

5.3 Ergebnisse an n-GIP/GaAs

Da der Ladungstransfer an GaAs mit Cobaltocen wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben sehr schnell ist, werden auch andere III-V-Halbleitermaterialen auf ihr kinetisches Verhalten mit Cobaltocen untersucht. Neben InP, welches im nächsten Abschnitt behandelt wird, steht auch n-$GaInP_2$ (kurz n-GIP) zur Verfügung, das als 80 Å dicke Schicht auf einer 1.5 μm dicken Epitaxie aus GaAs aufgewachsen ist. Die Epitaxien wurden am NREL mit dem Verfahren der metallorganisch-chemischen Dampfabscheidung bei niedrigen Drücken (MOCVD) hergestellt. Als Substrat diente stark dotiertes n-GaAs. Die Dotierung der Epitaxien beträgt sowohl beim GaAs als auch beim GIP $1.3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}. Das GIP der Zusammensetzung $Ga(0.5-0.48)In(0.5-0.52)P(1)$ besitzt eine direkte Bandlücke mit $E_g = 1.8 - 1.9$ eV. Um einen direkten Vergleich der beiden Materialen zu haben, kann die 80 Å dicke GIP-Schicht durch 3 s langes Ätzen in konzentrierter HCl entfernt werden, so daß anschließend das darunter liegende GaAs vermessen werden kann.

An beiden Materialien werden Strom-Spannungs-, Mott-Schottky- und Impedanzmessungen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen. Da die Epitaxien sehr zerbrechlich sind, wird auf die Herstellung von rotierenden Elektroden aus diesem Material verzichtet. Die folgenden Messungen sind daher an ruhenden Elektroden in einer Lösung von 60 mmol/l Cc^+ und etwa 0.7 mmol/l Cc^0 erfolgt. Anders als bei den anderen Messungen beträgt hier die Elektrolytkonzentration 0.3 M statt 0.5 M. Diese Versuchsbedingungen werden so gewählt, um die Ergebnisse mit Messungen, die am NREL unter gerade diesen Bedingungen mit den gleichen Materialien durchgeführt werden, vergleichen zu können.

Um Einflüsse durch den An- und Abtransport des Redoxsystems ausschließen zu können, werden nur Messungen bei Strömen kleiner als 10% des Diffusionsgrenzstroms durchgeführt. Eine Warburgimpedanz wird in den Impedanzspektren daher nicht beobachtet. Die Spektren zeigen aber wie beim GaAs-Einkristall eine Abweichung vom HF-Halbkreis bei niedrigen Frequenzen, so daß auch hier eine Auswertung nach dem



(a) (b)

Abb. 5.11: Stationäre Strom- und Kapazitätswerte für n-GIP/GaAs und n-GaAs im Vergleich (a). Auffällig ist die negativere Flachbandposition für n-GaAs bei gleichzeitig früher einsetzendem Reduktionsstrom. In Abb. (b) sind für beide Materialien der Durchtrittswiderstand und der stationäre Strom gegen die Bandverbiegung aufgetragen. Die durchgezogenen Linien sind nach dem thermionischen Emissionsmodell mit $n = 1.07$ berechnet und stellen den thermionischen Widerstand (oben) und den thermionischen Strom (unten) für die Dotierung von $1.3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} dar.

in 4.2.1 abgeleiteten Modell gerechtferigt ist. Für eine derartige Auswertung spricht vor allem, daß auch an GIP/GaAs die Bandposition durch Zugabe von Cobaltocen um mehr als 400 mV negativ verschiebt, d.h. Adsorption auch hier eine Rolle spielt. Die stationären Strom- und Kapazitätswerte für beide Elektrodenmaterialien sind in Abb. 5.11(a) dargestellt. In dem vermessenen Potentialbereich bleibt das Flachbandpotential bei beiden Elektroden konstant. Offensichtlich kommt es erst zur Verschiebung, wenn die oxidierte Form durch den Einfluß der Diffusion an der Oberfläche verarmt und der Bedeckungsgrad mit Cobaltocen merklich ansteigt. Aus der Abb. 5.11(a) läßt sich sofort erkennen, daß der Strom an GaAs bereits bei einer viel größeren Bandverbiegung einsetzt als an GIP/GaAs, was in Abb. 5.11(b) durch die Auftragung von Strom und Durchtrittswiderstand gegen die Bandverbiegung noch einmal explizit hervorgehoben wird. Wie bei den oben beschriebenen Messungen an GaAs-Einkristallen ist auch an der GaAs-Epitaxie der Strom so groß wie der nach dem thermionischen Emissionsmodell berechnete thermionische Strom. Der in die Berechnung eingehende Idealitätsfaktor von $n = 1.07$ ist bei der Epitaxie deutlich geringer als bei den Einkristallen ($n = 1.16 - 1.21$), was an der glatteren Oberfläche der Epitaxie, die ja nicht poliert wird, liegen mag.

Im Sperrbereich übersteigt der Durchtrittswiderstand den Wert von 1 MΩ, bis zu dem der Potentiostat noch ausreichend genau mißt [Uhl89]. Aus diesem Grund stehen für die Auswertung der Zeitkonstanten der Impedanz und der Admittanz der Faraday'schen Reaktion nur die Meßpunkte im Stromanstiegsbereich zur Verfügung. Aus diesen 4 – 5 Meßpunkten erhält man Werte für die Zeitkonstanten zwischen 10^{-3} und 10^{-2} s für

die GIP/GaAs Elektrode und zwischen 10^{-4} und 10^{-3} s für die GaAs Elektrode, was mit den Ergebnissen der GaAs-Einkristalle in diesem Potentialbereich übereinstimmt. In Abb. C.1 im Anhang sind die Ergebnisse der Auswertung und die entsprechenden Simulationen dargestellt.

5.4 Ergebnisse an InP

Die Messungen an InP in $Fc^{0/+}$ haben bereits gezeigt, daß die Kinetik an diesem Material nach dem gleichen Modell abläuft wie an GaAs, dabei allerdings deutlich langsamer ist. Um zu überprüfen, ob dies auch auf das System InP/$Cc^{0/+}$ zutrifft, werden daran ebenfalls Strom-Spannungs- und Kapazitätsmessungen sowie Impedanzuntersuchungen durchgeführt. Falls nicht anders angegeben, wird in einer Lösung mit je 4.6 mmol/l $Cc^{0/+}$ und 0.5 M $TBABF_4$ bei 400 U/min und einer Potentialdurchlaufgeschwindigkeit von 20 mV/s gemessen.

5.4.1 Kennlinien und Mott-Schottky-Messungen

Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt erweist sich InP als sehr empfindliches Material in Bezug auf die Polarisation. Als Beispiel sind in Abb. 5.12 die Hell- und Dunkelkennlinien einer p-InP Elektrode in Abhängigkeit vom positiven Umkehrpotential dargestellt. Die Messungen an der nach dem Ätzen in Br-Methanol/NH_3 nur bis -0.8 V($Fc^{0/+}$) polarisierten Elektrode werden durch die Dreiecke markiert, bei anschließender Polarisation bis -0.2 V($Fc^{0/+}$) erhält man die durch die Rauten gekennzeichneten Kennlinien, wobei man gleichzeitig ein deutlich positiveres Flachbandpotential und unter Belichtung eine s-förmige Photostromkennlinie mißt.

Entsprechend hängt auch das Verhalten der n-InP Elektrode stark von der Vorbehandlung und der Vorpolarisation ab. So kann eine reduzierte Oberfläche einer mit Br-Methanol/NH_3 geätzten Elektrode offensichtlich nur durch kathodische Polarisation erreicht werden. Impedanzmessungen, die von positiven zu negativen Potentialen und wieder zurück durchgeführt werden, führen reproduzierbar zu einer veränderten Oberfläche, an der der Reduktionsstrom früher einsetzt, während die Flachbandposition sogar leicht negativ verschoben ist. Erst an dieser Oberfläche wird der Diffusionsgrenzstrom erreicht, und auch ein kleiner Elektroneninjektionsstrom mit $j = 0$ am Redoxpotential kann beobachtet werden (siehe Abb. 5.13(a)).

Für eine weitere Auswertung werden daher nur die Messungen an den reduzierten Oberflächen berücksichtigt, d.h. bei der p-Elektrode wird nach dem Ätzen nur bis -0.8 V($Fc^{0/+}$) polarisiert und bei der n-Elektrode werden nur die EIS-Spektren des positiven Potentialdurchlaufs und anschließend aufgenommene Strom-Spannungs- und Mott-Schottky-Messungen herangezogen.

Unter diesen Voraussetzungen findet man an n-InP ein Flachbandpotential von -1.63 V($Fc^{0/+}$), was gleichbedeutend mit einer Verschiebung von etwa -630 mV gegen den Wert ohne Redoxsystem ist. Damit liegt die Leitungsbandkante nur 430 mV negativ vom Redoxpotential $U_0 = -1.32$ V($Fc^{0/+}$), wodurch der geringe Injektionsstrom erklärbar wird. Im Reduktionsstrombereich kann anders als bei der n-GaAs Elektrode

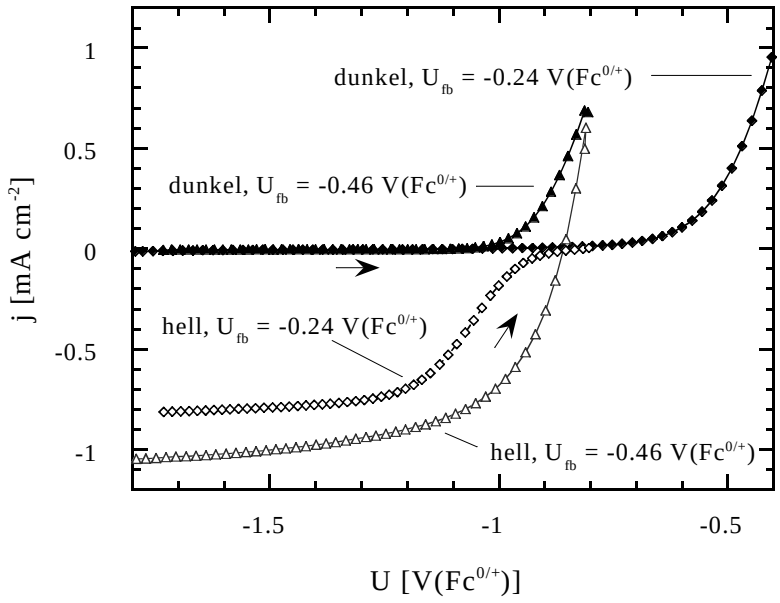


Abb. 5.12: Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kennlinie und des Flachbandpotentials einer p-InP Elektrode vom anodischen Umkehrpotential eines Potentialdurchlaufs, gemessen in je 4.6 mmol/l $Cc^{0/+}$. Bei Polarisation positiver als -0.5 V($Fc^{0/+}$) verschiebt sich das Flachbandpotential irreversibel anodisch und die Photostromkennlinie bekommt eine s-Form.

keine negative Flachbandverschiebung registriert werden. Eine leichte Abweichung von der Mott-Schottky-Geraden, die sich durch die Korrektur mit einem Parallelwiderstand nicht beseitigen läßt, läßt eine korrekte Bestimmung des Flachbandpotentials in diesem Bereich nicht zu. Vermutlich weist die Impedanz in diesem Potentialbereich ein CPE auf. Da die Abweichung aber nur gering ist, wird im Weiteren zunächst davon ausgegangen, daß die Flachbandposition durch die Reduktion nicht verändert wird.

Das Flachbandpotential der p-InP Elektrode wird zu -0.39 V($Fc^{0/+}$) bestimmt, wobei in der dynamischen Mott-Schottky-Messung bis -0.80 V($Fc^{0/+}$) keine Abweichung von der Linearität festzustellen ist. Gegen den Wert in einer Lösung ohne Redoxsystem mißt man damit eine Verschiebung von etwa -640 mV, d.h. die Wechselwirkung mit dem Redoxsystem scheint bei beiden Elektroden etwa gleich stark zu sein.

5.4.2 Impedanzmessungen

Die am System InP/$Cc^{0/+}$ gemessene Bandverschiebung durch Zugabe von Cc^0 führt zu der Annahme, daß Cc^0 auch an InP adsorbiert und eine zu den bisher behandelten Systemen analoge Kinetik an der Grenzfläche erfolgt. Anders als bei den anderen Systemen findet man allerdings an der p-InP Elektrode im Photostrombereich ideale hochfrequente Halbkreise. Offensichtlich geht die Zeitkonstante des Selbstaustauschprozesses vollständig im kapazitiven Halbkreis unter, was auf dessen durch die Dotierung ($1.4 \cdot 10^{18}$ cm^{-3}) bedingte hohe Zeitkonstante zurückzuführen ist, die hier zwischen $(2\pi \cdot 100\,\text{Hz})^{-1}$ und $(2\pi \cdot 4\,\text{kHz})^{-1}$ liegt und damit sogar noch größer ist als die des vermuteten Selbstaustauschprozesses. Ausgewertet wird daher nur mit Ersatzschaltbild EC1 (Abb. 2.7) und für Potentiale positiver als -1 V($Fc^{0/+}$) auch mit EC9 (Abb. 2.8), da ab diesem Potential aufgrund des kleiner werdenden Durchtrittswiderstands zusätzlich

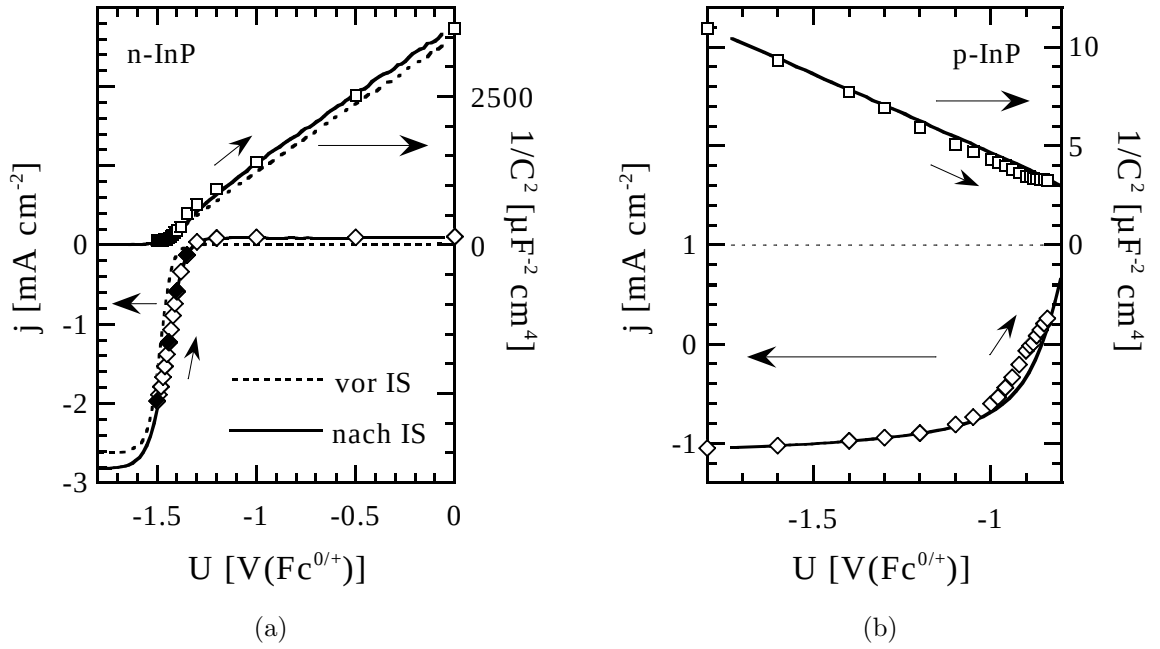


Abb. 5.13: Stationäre (Symbole) und dynamische (Linien) Strom- und Kapazitätswerte für n-InP im Dunkeln (a) und p-InP unter Belichtung (b) in je 4.6 mmol/l $Cc^{0/+}$. Die mit ◆ gekennzeichneten stationären Werte in der Strom-Spannungs-Kennlinie der n-Elektrode gehören zu den in Abb. 5.15 dargestellten Impedanzspektren.

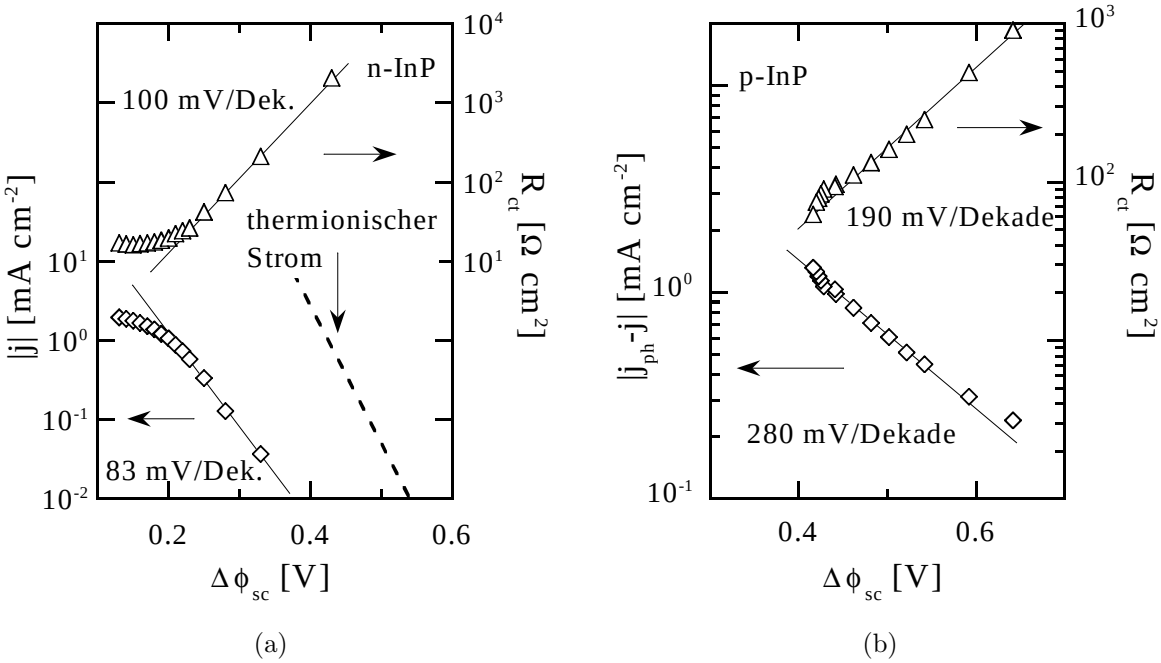


Abb. 5.14: Stationäre Stromwerte und Durchtrittswiderstand für n-InP im Dunkeln (a) und p-InP unter Belichtung (b) in je 4.6 mmol/l $Cc^{0/+}$.

eine Warburgimpedanz aufgelöst werden kann, deren Parameter σ_0 in dem gemessenen Bereich nur langsam auf 0.1 Ω cm^3 s^{-1} ansteigt. Die aus den Impedanzwerten von 25 kHz bis 400 kHz ermittelten Werte für die Raumladungskapazität sind zusammen mit den stationären Strom-Spannungswerten in Abb. 5.13(b) dargestellt. Für kathodische Potentiale liegen die Kapazitätswerte in der Mott-Schottky-Auftragung auf einer

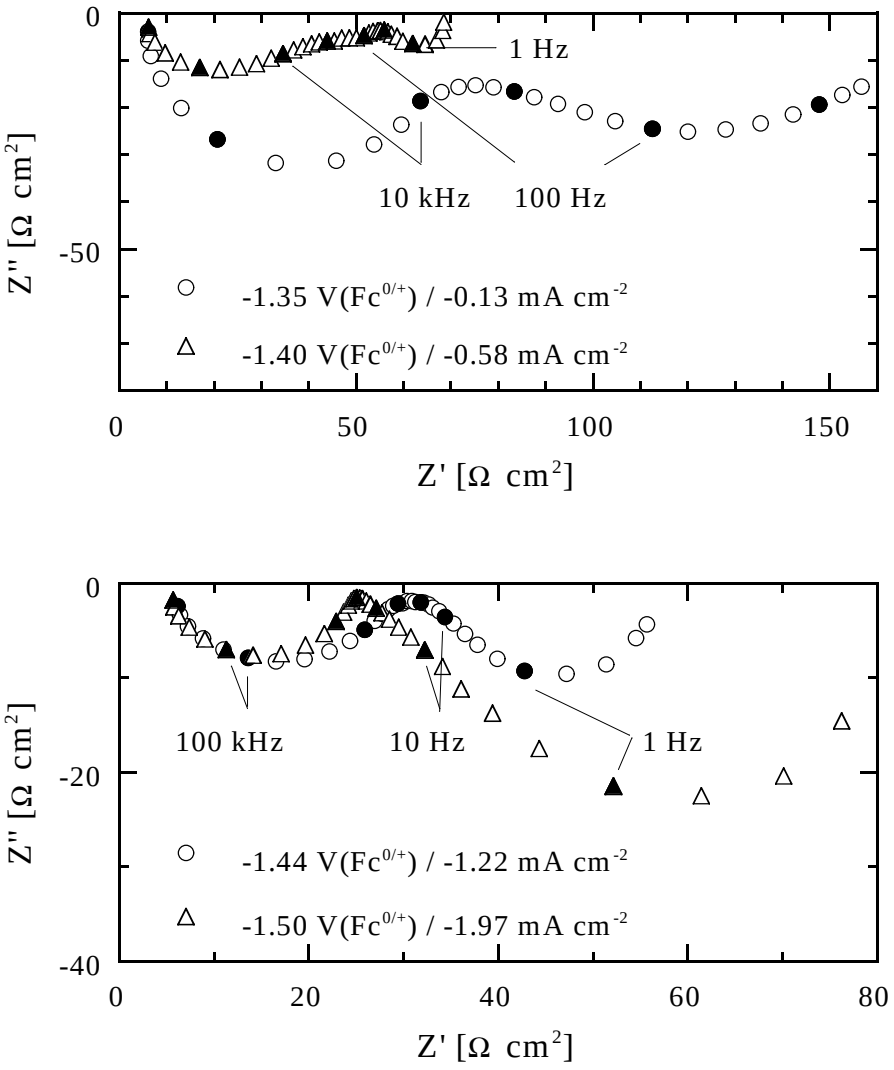


Abb. 5.15: EIS-Spektren einer rotierenden (400 U/min) n-InP Elektrode in je 4.6 mmol/l $Cc^{0/+}$ an verschiedenen Punkten der IU-Kennlinie (siehe Abb. 5.13(a), ausgefüllte Symbole).

Geraden, erst bei positiven Strömen kann man eine leichte positive Verschiebung feststellen, die mit einer Steigungsänderung in der Strom-Spannungs-Kennlinie einhergeht. Insgesamt weisen die Werte eine leichte negative Abweichung von der dynamischen Mott-Schottky-Geraden auf, und eine Extrapolation der kathodischen $1/C^2$-Werte gegen Null ergibt ein Flachbandpotential von -0.46 V($Fc^{0/+}$). Entsprechend liegen auch die Stromwerte etwas negativer als die der dynamischen Messung. Eine Auftragung von Durchtrittswiderstand und Stromdichte gegen die Bandverbiegung findet sich in Abb. 5.14(b). Hier zeigt sich, daß die Steigungsänderung in der Strom-Spannungs-Kennlinie in der Tat durch die Flachbandverschiebung hervorgerufen wird, denn beide Größen weisen nur noch einen Bereich mit einer Steigung von 190 mV für den Durchtrittswiderstand und 280 mV für die Stromdichte auf, wobei letzterer Wert mit Ergebnissen der Gruppe von Lewis übereinstimmt [Pom96]. Diese sehr flachen Steigungen können entweder durch die Kinetik oder durch Rekombination im Halbleiterinnern bedingt sein.

Bei der n-InP Elektrode findet man wie auch beim Ferrocen eine zusätzliche Zeitkon-

stante in den Impedanzspektren, wobei diese im Sperrbereich ab -1.20 V($Fc^{0/+}$), wenn der differentielle Widerstand der Kennlinie durch den Meßbereich abgedeckt wird, deutlich von der des kapazitiven Halbkreises getrennt ist (Abb. 5.15, -1.35 V($Fc^{0/+}$)). Da die Struktur des zusätzlichen Halbkreises auch hier abgeflacht ist, wird die Zeitkonstante ebenfalls mit Hilfe der graphischen Methode ermittelt. Erreicht der Strom etwa 10% des Diffusionsgrenzstroms, so tritt zusätzlich eine Warburgimpedanz auf (Abb. 5.15, -1.40 V($Fc^{0/+}$)). Während der Radius des durch den zusätzlichen Prozeß verursachten Halbkreises (Frequenzbereich ca. $10-1000$ Hz in Abb. 5.15oben) mit zunehmendem Reduktionsstrom abnimmt und damit auch die Zeitkonstante dieses Prozesses von 10^{-2} s auf etwa 10^{-4} s bei Erreichen des halben Diffusionsgrenzstroms absinkt, nimmt auch die Zeitkonstante des kapazitiven hochfrequenten Halbkreises von 10^{-3} s auf 10^{-6} s ab, so daß die zusätzliche Zeitkonstante nur noch erahnt werden kann (Abb. 5.15, -1.44 V($Fc^{0/+}$)). Bei größeren Reduktionsströmen können dann die beiden Halbkreise nicht mehr voneinander getrennt werden (Abb. 5.15, -1.50 V($Fc^{0/+}$)). In diesem Potentialbereich erfolgt die Bestimmung der Zeitkonstanten durch die Fitprozedur mit dem Ersatzschaltbild EC20, wobei zu beachten ist, daß die Ergebnisse mit großen Fehlern behaftet sind, da der kapazitive Halbkreis ein starkes CPE aufweist. Entsprechend kann auch die Raumladungskapazität in diesem Bereich nicht genau bestimmt werden, so daß in der Mott-Schottky-Auftragung der stationären Kapazitätswerte (siehe Abb. 5.13(a)) das gleiche „Knie“ auftritt wie in der dynamischen Mott-Schottky-Messung. Die stationären Werte werden aus dem Frequenzbereich von 63 kHz bis 630 kHz mit Hilfe des Ersatzschaltbildes EC1 ermittelt und stimmen im Sperrbereich der Elektrode gut mit den dynamischen Meßwerten überein. Unter Berücksichtigung des Abstands Fermi-Niveau–Valenzbandkante mit 50 mV und Fermi-Niveau–Leitungsbandkante mit 120 mV erhält man damit eine Bandlücke $E_g = 1.34$ V, was sehr gut mit dem in der Literatur angegebenen Wert von 1.35 V [Sze81] übereinstimmt.

Eine Auftragung der stationären Stromdichte und des Durchtrittswiderstands gegen die Bandverbiegung zeigt Abb. 5.14(a), wobei angenommen wird, daß die Flachbandposition im Reduktionsbereich konstant bleibt. Die Steigungen von ca. 80 mV/Dekade für den Strom und 100 mV/Dekade für den Durchtrittswiderstand geben allerdings Anlaß zu der Vermutung, daß sich die Bandposition entgegen der Annahme doch verändert. Im Vergleich mit dem ebenfalls eingezeichneten thermionischen Strom zeigt sich hier wie auch schon beim System n-InP/$Fc^{0/+}$ die Begrenzung der Kinetik durch den Ladungstransfer an der Oberfläche und nicht durch den Ladungstransport im Halbleiterinnern.

Auch für das System n-InP/$Cc^{0/+}$ findet man eine Darstellung der physikalischen Größen des Systems zusammen mit Simulationen nach dem kinetischen Modell im Anhang (Abb. C.3).

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Modell mit Selbstaustauschprozeß: Hintergrund

Redoxreaktionen, bei denen nur ein Elektron übertragen wird und bei denen keiner der Reaktanten spezifisch an der Elekrode adsorbiert, werden als elektrochemische outer-sphere Reaktionen bezeichnet. Metallocene, wie sie im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gelten gemeinhin als derartige outer-sphere Systeme [Mil95]. Die in Kapitel 2 diskutierten Theorien für derartige Prozesse geben maximal mögliche Geschwindigkeitskonstanten von 10^{-17} cm^4 s^{-1} [Lew98, Faj97, Roy97, Pom97, Pom96, Faj96] bzw. 10^{-15} cm^4 s^{-1} [Smi97] an. Dabei findet man in den ersteren Arbeiten experimentelle Daten, die die Angabe von 10^{-17} cm^4 s^{-1} unterstützen, während die Untersuchungen dieser und anderer Arbeiten Werte von 10^{-10} cm^4 s^{-1} für n-GaAs/Cc$^+$ (s. Tab. 6.1, teilweise bereits in [Mei97] veröffentlicht) und 10^{-12} cm^4 s^{-1} [Ros92] für p-GaAs/Fc$^+$ ergeben.

Tabelle 6.1: Geschwindigkeitskonstanten für den Majoritätsladungsträgertransfer der untersuchten Systeme. Die Berechnung erfolgt unter der Annahme eines einfachen Ladungstransfers vom Halbleiter zum outer-sphere Redoxsystem nach Gleichung 2.13.

Halbleiter	Dotierung	Konzentration [mM]				k_c^-
	[cm^{-3}]	Fc$^+$	Fc^0	Cc$^+$	Cc^0	[cm^4 s^{-1}]
n-GaAs	$2.8 \cdot 10^{17}$	2.5	2.9			$1.5 \cdot 10^{-10}$
				3.0	3.6	$2.5 \cdot 10^{-10}$
	$3.1 \cdot 10^{16}$			15	17	$1.5 \cdot 10^{-10}$
(Epitaxie)	$1.3 \cdot 10^{17}$			60	0.7	$2.0 \cdot 10^{-12}$
n-GIP/GaAs	$1.3 \cdot 10^{17}$			60	0.7	$5.0 \cdot 10^{-16}$
n-InP	$5.5 \cdot 10^{15}$	2.0	2.5			$1.0 \cdot 10^{-14}$
				4.6	4.6	$4.0 \cdot 10^{-15}$

Für n-GIP/GaAs und n-InP erhält man nach der Auswertung gemäß dieses einfachen Ladungstransfermodells um $4-6$ Größenordnungen kleinere Geschwindigkeitskonstanten als für n-GaAs (s. Tab. 6.1). Aus den Steigungen der Kennlinien an den p-dotierten Elektroden lassen sich keine Schlüsse über die Kinetik ziehen, da zum einen die Reaktionen mit $Fc^{0/+}$ reversibel und damit an jeder Stelle der Kennlinie durch die Diffusion bestimmt sind, und zum anderen die Steigung der Kennlinien mit $Cc^{0/+}$ sehr flach ist und gleichzeitig die genaue Information über das Flachbandpotential fehlt.

Die sehr hohen Werte für n-GaAs lassen sich selbst nach der Theorie von Smith et al. [Smi96, Smi97] nicht erklären. Vielmehr deuten diese Ergebnisse zusammen mit den anderen am System GaAs/$Fc^{0/+}$ beobachteten Effekten auf einen Ladungstransfer über einen adsorbierten Zwischenzustand hin, bei dem viel höhere Geschwindigkeitskonstanten erwartet werden können. Ähnliches beobachtet man bei der Wasserstoffentwicklung an n-GaAs, bei der adsorbierte Protonen für die extrem schnelle Reaktion verantwortlich gemacht werden [Uhl95]. Der Ladungstransfer an Metallocenen kann also nicht ohne Weiteres als outer-sphere Redoxreaktion betrachtet werden.

Diese Überlegungen führten zur Entwicklung des in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Modells für den Ladungstransfer unter Beteiligung von Adsorption und einem Selbstaustauschprozeß zwischen den Redoxspezies. Der Nachweis eines derartigen Prozesses allein mit der Impedanzspektroskopie ist schwierig, da zumindest in den Spektren der GaAs-Elektroden keine deutlich erkennbare zusätzliche Zeitkonstante festgestellt werden kann. Nur die Messungen an n-InP geben klare Auskunft darüber, daß ein zusätzlicher Prozeß berücksichtigt werden muß. Untermauert wird das Modell durch QCM-Messungen, die im Rahmen einer Kooperation mit dem NREL dort durchgeführt wurden, und bei denen eine Adsorption von $Cc^{0/+}$ auf GaAs nachgewiesen werden kann. Die Publikation dieser Ergebnisse ist zusammen mit der Modellentwicklung, den Impedanzmessungen an den n-GaAs Epitaxien in $Cc^{0/+}$ sowie theoretischen Berechnungen zur möglichen Adsorption von $Cc^{0/+}$ in Vorbereitung [Meib] bzw. befindet sich bereits im Druck [Meia]. Die im Rahmen der Meßgenauigkeit gute Übereinstimmung der aus den QCM-Messungen erhaltenen Werte für die Adsorptionsenergien (0.2 eV für Cc^{+}, 0.4 eV für Cc^{0}) mit den aus den konzentrationsabhängigen Flachbandpotentialmessungen ermittelten Werten bestätigt die Annahme, daß die Adsorption für die Flachbandverschiebung verantwortlich ist, und nicht, wie von anderen Autoren diskutiert, die Be- und Entladung von Oberflächenzuständen [Ba92, Nag83, Koh77]. Bereits 1984 wiesen McIntyre und Gerischer [McI84] auf den Unterschied zwischen der Entladung von Oberflächenzuständen durch stark oxidierende Kationen und der Adsorption solcher Kationen hin, der sich in der Abhängigkeit der Bandposition vom Redoxpotential äußert. Im ersten Fall führen nur unterschiedliche Redoxpotentiale zu verschiedenen Bandpositionen, während im zweiten Fall bei gleichen Redoxpotentialen die Bandposition von der Stärke der Adsorption abhängt. Entsprechende Untersuchungen mit stark oxidierenden Redoxsystemen mit gleichem oder sehr ähnlichem Redoxpotential, u.a. auch Fc^{+} in ACN, ergaben, daß an GaP die Adsorption von Ferrocenium für die Bandverschiebung verantwortlich ist und nicht die Entladung von Oberflächenzuständen [McI84].

Die Beobachtung, daß nur Cobaltocen und Ferrocenium aktiv die Bänder verschieben, läßt sich phänomenologisch durch die geringe Stabilität dieser Oxidationsformen erklären. So ist Cobaltocen aufgrund seiner 19 Valenzelektronen deutlich weniger stabil als Cobaltocenium, welches mit seinen 18 Valenzelektronen die Edelgas-Regel erfüllt.

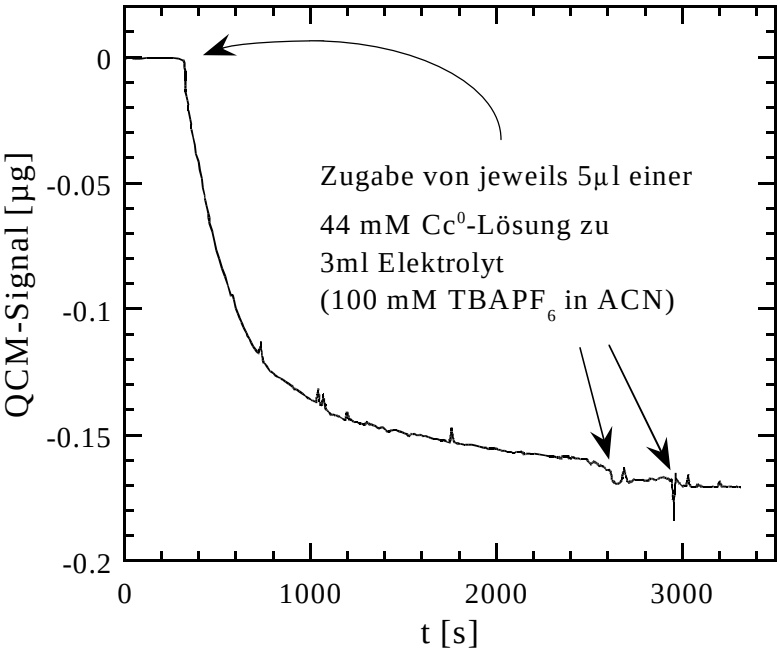


Abb. 6.1: QCM-Signal von GaAs auf die Zugabe von Cobaltocen. Die Adsorption verläuft sehr langsam, aber bereits bei sehr kleinen Konzentrationen bildet sich eine Monolage aus.

Nach quantenmechanischen Überlegungen besitzt das ungepaarte Valenzelektron im Cobaltocen eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Halbleiter. Dies könnte eine mögliche Ursache für die beobachtete negative Flachbandverschiebung durch die Adsorption von Cc^0 sein. Analoge Betrachtungen lassen sich für Ferrocenium anstellen, dem mit 17 Valenzelektronen ein Elektron zur stabilen 18-Elektronenkonfiguration fehlt. Hier könnte ein Elektron aus dem Halbleiter räumlich an Fc^+_{ad} „gebunden“ sein, wodurch sich die Bandposition wie nach einer positiven Aufladung positiv verschiebt. Ob diese phänomenologische Betrachtung gerechtfertigt ist und ob die beschriebene Wechselwirkung zwischen Halbleiter und Redoxsystem vielleicht zu dem beobachteten schnellen Ladungstransfer an n-GaAs beitragen kann, könnten noch ausstehende Simulationsrechnungen ergeben, die den Einfluß der d-Orbital-Elektronen berücksichtigen und am NREL in Vorbereitung sind.

Aus den QCM-Messungen mit $Cc^{0/+}$ geht weiterhin hervor, daß die reduzierte Form (Cc^0) deutlich stärker adsorbiert als die oxidierte (Cc^+), dabei aber nach Bildung einer Monolage mit etwa $4 \cdot 10^{14}$ Molekülen/cm^2 keine weiteren Moleküle gebunden werden. Unter Stromfluß durchgeführte Messungen (**E**lectrochemical **Q**uartz **C**rystal **M**icrobalance EQCM) zeigen zudem keine Massenveränderung im Reduktionsbereich bis in den Diffusionsgrenzstrom hinein. Da die QCM-Messungen darauf hinweisen, daß die Adsorption von Cc^0 sehr langsam mit einer Zeitkonstanten von etwa 250 s verläuft (s. Abb. 6.1), kann der konstante Bedeckungsgrad während der Reduktion nur durch einen Selbstaustauschprozeß erklärt werden, wie er bereits aus den anderen Ergebnissen abgeleitet wurde. Die andere Erklärungsmöglichkeit für dieses Verhalten besteht in der Annahme, daß Adsorptions- und Desorptionsprozeß gleich schnell sind, doch sollte man bei derart langsamen vor- und nachgelagerten Prozessen eine Hemmung in der Strom-Spannungs-Kennlinie erwarten, was aber nicht zutrifft. Die große Zeitkonstante für die Adsorption erklärt auch, warum in den Impedanzspektren dieser Prozeß nicht beobachtet werden kann. Mit Frequenzen im Millihertzbereich liegt zumindest die Adsorption außerhalb des akzeptablen Meßfensters. Aus vorläufigen QCM-Messungen mit $Fc^{0/+}$ [Mei98] kann geschlossen werden, daß auch dieses System an GaAs adsorbiert.

Die bei Testmessungen unterhalb von 100 mHz am System n-GaAs/$Fc^{0/+}$ beobachtete 3. Zeitkonstante (siehe 4.1.1) ist daher vermutlich auf die Adsorption zurückzuführen.

Über die in Kapitel 5 gezeigten Messungen hinaus wurde im Rahmen der Kooperation mit dem NREL sowohl für n-GaAs (Epitaxie) als auch für n-GIP/GaAs (Epitaxie) die Abhängigkeit der Ströme von der Konzentration überprüft. Diese Ergebnisse sind in [Mei97] bereits veröffentlicht. Da die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers von 2. Ordnung sind, muß die Strom-Spannungs-Charakteristik eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen, wie sie z.B. von Gl. 2.13 für Reduktionsströme bei einfachem Ladungstransfer oder auch von Gl. 4.11 nach dem abgeleiteten kinetischen Modell vorhergesagt wird, wobei in letzterem die Konzentration in Form des Bedeckungsgrades eingeht. Solange dieser kleiner als 1 ist, sollte auch in diesem Fall eine Konzentrationsabhängigkeit vorliegen. Für n-GIP/GaAs ergeben die Untersuchungen eine Abhängigkeit über den gesamten betrachteten Konzentrationsbereich von 0.27 – 106 mM Cobaltocenium bei vorgegebener Cobaltocenkonzentration von ca. 0.7 mM, während die Ströme an der n-GaAs Elektrode bei gleichen Versuchsbedingungen oberhalb von 17 mM Cc^+ konzentrationsunabhängig werden. Diese beobachtete Konzentrationsunabhängigkeit an n-GaAs bei größeren Konzentrationen muß auf die sehr schnelle Kinetik an diesem Material zurückgeführt werden, d.h. bei größeren Konzentrationen werden soviele Ladungsträger bei der Reduktion verbraucht, daß der Nachschub aus dem Halbleiterinnern begrenzend wirkt. Der Strom wird dann thermionisch begrenzt, was auch in Abb. 5.11(b) zum Ausdruck kommt. Die Frage, warum man überhaupt, insbesondere aber gerade auch an n-GIP/GaAs bei Konzentrationen, die einen Bedeckungsgrad nahe 1 erwarten ließen, eine Konzentrationsabhängigkeit des Stroms feststellt, obwohl alles dafür spricht, daß hier ebenfalls das Redoxsystem adsorbiert ist, läßt sich mit Hilfe der am NREL durchgeführten QCM-Messungen beantworten. Danach adsorbiert die oxidierte Form Cobaltocenium viel schwächer als die neutrale reduzierte Form. Bei einer Vorgabe von 0.7 mM Cc^0 ist die Elektrode mit einer Monolage Cc^0 bedeckt. Gibt man Cc^+ zur Lösung dazu, verdrängt dieses das adsorbierte Cc^0 nur gering, was auch die konzentrationsabhängigen Flachbandpotentialbestimmungen mit und ohne Cc^+ zeigen (s. Abb. 5.2). Da die Strommessungen an n-GIP/GaAs bei verschiedenen Konzentrationen c_{ox} eine Proportionalität zu c_{ox} aufweisen, kann daraus auf einen linearen Zusammenhang zwischen Lösungskonzentration c_{ox} und Bedeckungsgrad θ_+ bei Vorgabe von einer Monolage Cc^0 geschlossen werden, d.h. die Verdrängung von Cc^0_{ad} mit Cc^+ geht linear mit c_{ox}. Damit steht auch die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Ströme nicht im Widerspruch zu dem in dieser Arbeit abgeleiteten kinetischen Modell.

6.1.1 Simulationsbedingungen

Nachdem das entwickelte Modell für den Ladungstransfer an den untersuchten Systemen derart durch die QCM- und EQCM-Messungen bestätigt wird, werden in den folgenden Abschnitten die aus den Simulationen erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. In Tabelle 6.2 sind die relevanten Daten für alle Systeme zusammengestellt.

Vor einer Diskussion dieser Ergebnisse müssen aber zunächst noch die Simulationsbedingungen näher spezifiziert werden. So sind alle in den Abbildungen 4.18, 4.20, 5.5, 5.7 und C.1–C.5 gezeigten Simulationen mit den Gleichungen des kinetischen Modells

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der Meßergebnisse. Die fettgedruckten Werte für die Bandkanten kennzeichnen die direkten Meßgrößen, die anderen Werte ergeben sich aus der Differenz zur Energie der Bandlücke. δU_{fb} gibt an, ob eine Flachbandverschiebung unter Stromfluß auftritt. $m(IU)$ ist die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Die Abkürzungen haben folgende Bedeutung: ^{a} anodisch; ^{c} kathodisch; ^{m} gemessen; ^{s} simuliert; ^{d} dynamisch; * Epitaxie; j: ja; n: nein; kin: kinetisch; rev: reversibel; therm: thermionisch.

Halb-leiter	Dotierung [cm^{-3}]	hν	Bandkanten [eV] $-E_c^0$	Bandkanten [eV] $-E_v^0$	δU_{fb} ^{m}	δU_{fb} ^{s}	$Z_F = R_{ct}H^{-1}$	Begren-zung	$m(IU)$ [mV/Dek]	k_{se}^- [cm^3 s^{-1}]	k_{se}^+ [cm^3 s^{-1}]	k_c^{0-}, k_v^{0-} [cm^3 s^{-1}]	k_c^{0+}, k_v^{0+} [cm^3 s^{-1}]
$Fc^{0/+}$													
n-GaAs	$2.8 \cdot 10^{17}$	j	**-1.05**	0.37 ^{m}	j	j	j	therm	66	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$1.0 \cdot 10^{-16}$	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-23}$
p-GaAs	$9.0 \cdot 10^{16}$	n	-1.03	**0.39** ^{s}	n	j		rev	73	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$1.4 \cdot 10^{-17}$	$7.0 \cdot 10^{-11}$
			-1.12	**0.30** ^{m,c}									
n-InP	$5.0 \cdot 10^{15}$	j	**-0.86**	0.49 ^{m}	(j)	j	j	kin	$82^m/60^s$	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-16}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$4.7 \cdot 10^{-24}$
p-InP	$1.4 \cdot 10^{18}$	n	-0.88	**0.47** ^{s}	n	j		rev	$67^a/106^c$	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$3.0 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-18}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$
			-0.94	**0.41** ^{m,c}									
$Cc^{0/+}$													
n-GaAs	$2.8 \cdot 10^{17}$	j	**-2.26**	-0.84 ^{m}	j	j	j	therm	68	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$9.0 \cdot 10^{-16}$	$7.0 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-21}$
p-GaAs	$9.0 \cdot 10^{16}$	j	-2.25	**-0.83**^{m}	(j)	j	j	kin	160^m	$6.8 \cdot 10^{-16}$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$5.0 \cdot 10^{-17}$	$2.5 \cdot 10^{-10}$
		n	-2.03	**-0.61**^{m,d}									
n-GaAs	$3.1 \cdot 10^{16}$	n	**-2.28**	-0.86 ^{m}	(j)	j		therm	70	$6.8 \cdot 10^{-16}$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-23}$
n-GaAs*	$1.3 \cdot 10^{17}$	n	**-2.30**	-0.88 ^{m}	n	n		therm	62	$6.8 \cdot 10^{-16}$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$1.6 \cdot 10^{-25}$
n-GIP*	$1.3 \cdot 10^{17}$	n	**-2.21**	-0.41 ^{m}	n	n		kin	80	$6.8 \cdot 10^{-16}$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$2.6 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-26}$
n-InP	$5.0 \cdot 10^{15}$	n	**-1.75**	-0.40 ^{m}	n	j		kin	$83^m/60^s$	$1.0 \cdot 10^{-16}$	$2.0 \cdot 10^{-15}$	$1.4 \cdot 10^{-9}$	$2.7 \cdot 10^{-18}$
p-InP	$1.4 \cdot 10^{18}$	j	-1.76	**-0.41**^{m}	n			kin	280				

für rein kinetisch kontrollierte Prozesse (Kap. 4.2.6) durchgeführt worden. Ob dies für die offensichtlich thermionisch begrenzten Systeme mit n-GaAs gerechtfertigt ist, wird weiter unten diskutiert. Weiterhin wird die Ladungsträgerkonzentration immer mit einem Idealitätsfaktor von 1 berechnet, so daß sich die Steigung der simulierten Strom-Spannungs-Kennlinie ausschließlich aus der Flachbandverschiebung und der Potentialabhängigkeit der Kinetik ergibt.

Zu bemerken ist hier, daß bei den Systemen, bei denen die Bandposition im Stromanstiegsbereich aufgrund eines CPEs oder einer zu geringen Anzahl hochfrequenter Meßpunkte nicht eindeutig bestimmt werden kann, eine hypothetische Bandverschiebung bei den Simulationen vorgegeben werden muß, um die Messungen akzeptabel simulieren zu können. Aus den Simulationen ergeben sich dann die mit ^{s} gekennzeichneten Werte für die Bandkante am Ruhepotential für p-GaAs und p-InP in $Fc^{0/+}$. Diese Werte stimmen sehr gut mit denen der entsprechenden n-Elektroden überein, so daß insgesamt für alle untersuchten Systeme von übereinstimmenden Bandpositionen der p- und der entsprechenden n-Elektroden am Ruhepotential ausgegangen werden kann. Die für n- und p-GaAs in $Fc^{0/+}$ festgestellte vermeindliche Diskrepanz in der Stärke der Wechselwirkung mit dem Redoxsystem, die aus den konzentrationsabhängigen Flachbandpotentialmessungen hervorgeht und sich in unterschiedlichen Werten für die Freie Energie der Adsorption ΔG_0^+ von Fc^+ bemerkbar macht, beruht somit vermutlich auf der Tatsache, daß die Totzeit bei den Potential-Sprung-Messungen an der p-Elektrode zu groß ist, um die Bandposition am Ruhepotential ausreichend genau bestimmen zu können.

Bei allen Simulationen findet der Einfluß der Flachbandverschiebung auf die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers und auf die Ladungsträgerkonzentrationen an der Oberfläche in den Größen M_1 (Gl. 4.50) bzw. M_2 (Gl. 4.63) Berücksichtigung. Wie Vergleiche mit Simulationen mit $M_1 = 0$ und $M_2 = 0$ zeigen, ist dieser Einfluß nicht vernachlässigbar (s.u. Abb. 6.4(b)). Auch die Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen geht bei allen Simulationen ein, allerdings weisen die Simulationsergebnisse auf die Vernachlässigbarkeit dieses Effektes hin.

Weiterhin wird für die Reorientierungsenergie der Metallocene ein Wert von 0.85 eV eingesetzt [Chi91]. Dieser Wert wurde für Ferrocen-substituierte Alkylthiole auf einer Goldelektrode bestimmt, die sich in 1 M $HClO_4$ befindet. Dabei wirken die Alkylthiole als blockierende Schicht, mit deren Hilfe eine Bestimmung der Reorientierungsenergie überhaupt erst möglich ist [Mil95]. Da die zu untersuchenden Ferrocenmoleküle auf der einen Seite an die Alkylthiole gebunden sind, werden sie nur auf der anderen Seite von einer Solvathülle umgeben, d.h. die Solvatisierung beschränkt sich wie bei den hier vorliegenden adsorbierten Molekülen nur auf eine Seite. Nimmt man an, daß die Solvatisierung mit $HClO_4$ ähnlich ist wie die mit ACN, so sollte der Wert von 0.85 eV gut auf das untersuchte System übertragbar sein.

Die Messungen mit $Fc^{0/+}$ sind bei Konzentrationen durchgeführt worden, bei denen der Gesamtbedeckungsgrad kleiner als 1 ist. Mit Hilfe der konzentrationsabhängigen Flachbandpotentialmessungen kann bei den eingesetzten Konzentrationen auf einen Bedeckungsgrad von etwa 0.85 geschlossen werden. Unter der Annahme, daß für $Fc^{0/+}$ genauso viele Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen wie für $Cc^{0/+}$ [Meib], ergibt sich damit die Zahl der adsorbierten Moleküle zu $N_{ad} = 3.4 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}. Bei $Cc^{0/+}$ ist die

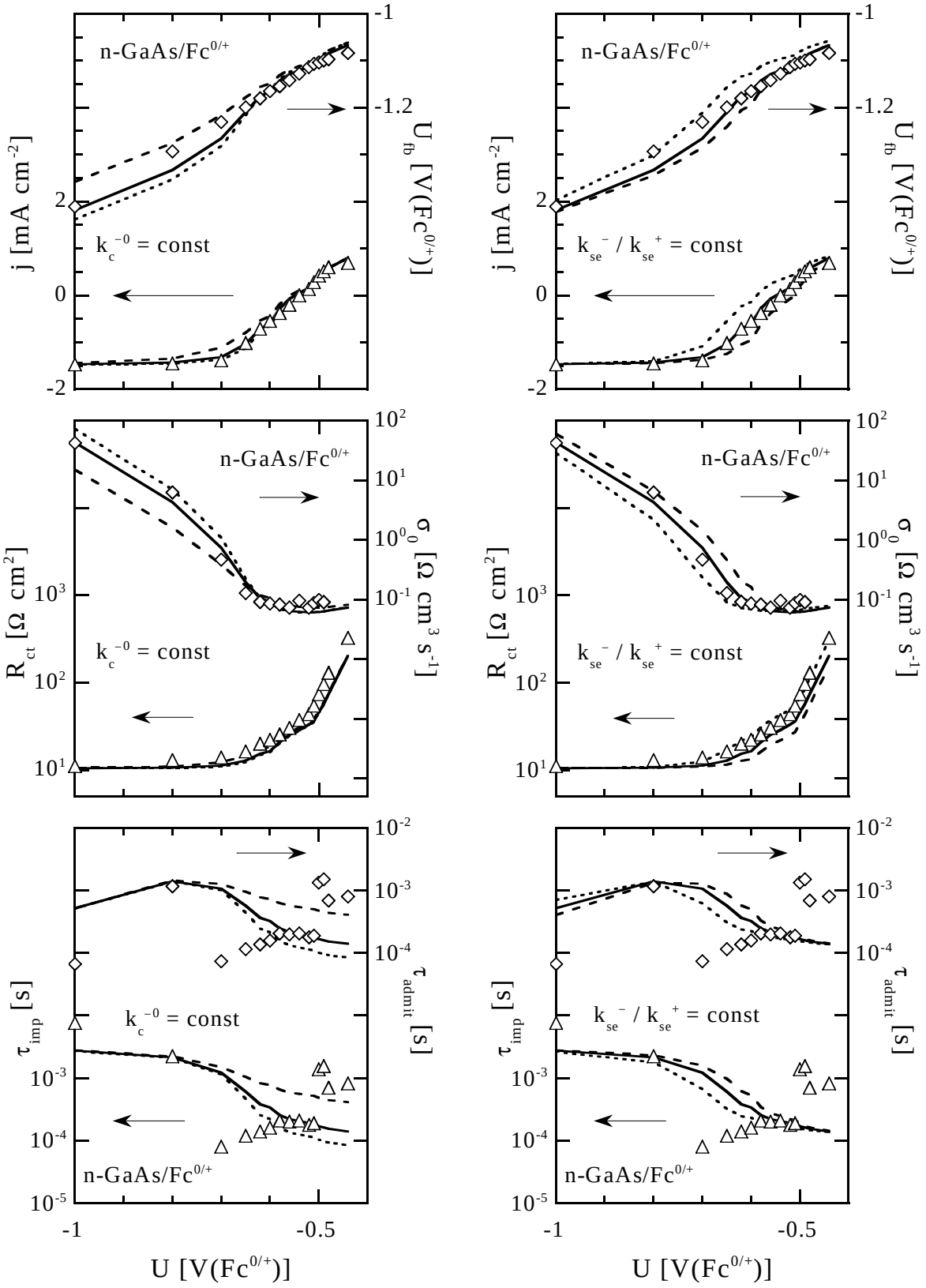


Abb. 6.2: Einfluß der Parameterwahl auf die Simulationen am Beispiel von n-GaAs/$Fc^{0/+}$. *Links:* Änderung des Verhältnisses k_{se}^{-}/k_{se}^{+} von 10:1 (- - - - - -) über 30:1 (——————) auf 50:1 (– – –) bei konstantem $k_c^{0-} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ cm^3 s^{-1} und $k_{se}^{+} = 1.0 \cdot 10^{-16}$ cm^3 s^{-1}. *Rechts:* Veränderung von k_c^{0-} von $1.0 \cdot 10^{-6}$ cm^3 s^{-1} (- - - - - -) über $1.5 \cdot 10^{-6}$ cm^3 s^{-1} (——————) auf $2.0 \cdot 10^{-6}$ cm^3 s^{-1} (– – –) bei einem konstanten Verhältnis k_{se}^{-}/k_{se}^{+} von 30:1. Die anderen Systemgrößen entsprechen denen der Abb. 4.18. Näheres siehe Text.

Elektrode bereits bei sehr kleinen Konzentrationen mit einer Monolage bedeckt, so daß hier mit $\theta = 1$ gerechnet wird.

Wie weit sich die theoretischen Kurven in Abhängigkeit von den gewählten Parametern ändern, kann der Abb. 6.2 entnommen werden, in der noch einmal die Meßergebnisse des Systems n-GaAs/$Fc^{0/+}$ (s.a. Abb. 4.18) zusammen mit verschiedenen Simulationen dargestellt sind. Dabei wird in der linken Spalte die Geschwindigkeitskonstante $k_c^{0-} = 1.5 \cdot 10^{-6}$ cm^3 s^{-1} konstant gehalten und das Verhältnis von k_{se}^-/k_{se}^+ zwischen 10:1 und 50:1 variiert, während in der rechten Spalte k_{se}^-/k_{se}^+ mit 30:1 vorgegeben und dafür k_c^{0-} um $\pm 30\%$ verändert wird. Zeigt sich eine Änderung im Verhältnis k_{se}^-/k_{se}^+ vor allem beim Flachbandpotential und beim Parameter der Warburgimpedanz erst im Potentialbereich nahe des Diffusionsgrenzstromes sowie bei den Zeitkonstanten positiv von ca. -0.7 V($Fc^{0/+}$), so macht sich der Einfluß von k_c^{0-} bei allen physikalischen Größen bemerkbar, und das bereits bei positiveren Potentialen (j, U_{fb}, R_{ct} und σ_0) als bei einer Änderung von k_{se}^-/k_{se}^+. Dadurch lassen sich die Werte der Parameter recht gut eingrenzen, so daß nicht nur deren Größenordnung bestimmt werden kann, sondern sich vor allem für die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers quantitative Werte mit Fehlern kleiner $\approx \pm 20\%$ ergeben.

6.2 Vergleichbarkeit

Eine Grundvoraussetzung für Messungen zur Vergleichbarkeit im ursprünglichen Sinn, nämlich nach dem in Kapitel 2.5 vorgestellten Prinzip, verlangt, daß das Fermi-Niveau der Majoritäten örtlich konstant sein muß, d.h. der Faraday'sche Strom muß kleiner sein als der thermionisch erlaubte. Diese Bedingung muß erfüllt sein, wenn man derartige Prozesse an einer n- und einer p-Elektrode vergleichen möchte, die ausschließlich über ein Band laufen. Bei einer reinen Valenzbandreaktion ist es dann möglich, durch den Vergleich mit den Messungen an einer p-Elektrode Aussagen über das Quasi-Fermi-Niveau der Minoritäten der n-Elektrode zu machen.

Beim Ladungstransfer der untersuchten Systeme handelt es sich in keinem Fall um Reaktionen, bei denen an beiden Elektroden ausschließlich ein und dasselbe Band beteiligt ist. Für alle n-dotierten Elektroden setzt sich unter Belichtung der Faraday'sche Strom aus dem Photostrom über das Valenzband und dem Strom der Leitungsbandelektronen zusammen, wobei keine Rekombination im Innern der Elektrode auftritt ($j_{rec} = 0$). Während bei den p-Elektroden in $Fc^{0/+}$ ein reiner Valenzbandprozeß vorliegt, sind in $Cc^{0/+}$ analog zu den n-Elektroden beide Bänder beteiligt. Da der Photostrom im Prinzip wegen der ausgeschlossenen Rekombination im Innern lediglich zu einer Erhöhung der Oberflächenkonzentration c_{ox} an n- und c_{red} an p-Elektroden führt, ist der eigentliche Ladungstransfer damit bei allen Elektroden, unabhängig von der Dotierung und vom Redoxsystem, jeweils ein Majoritätsladungsträgertransfer. Ein Vergleich von Messungen an einer n- und einer p-Elektrode bringt daher keine Information über das jeweilige Quasi-Fermi-Niveau der entsprechenden Minoritäten. Man erfährt höchstens etwas darüber, ob der Valenzbandprozeß schneller abläuft als der Leitungsbandprozeß. Für einen solchen Vergleich ist es somit unerheblich, ob der Strom thermionisch begrenzt ist oder nicht.

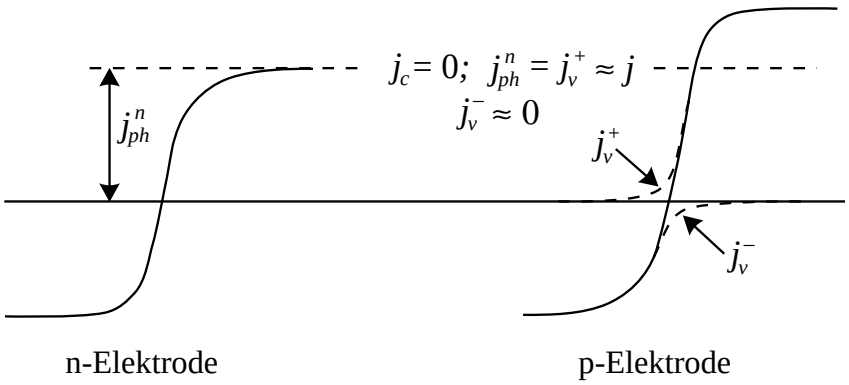


Abb. 6.3: Schematische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinien einer n- und einer p-Elektrode für eine Redoxreaktion bei Beteiligung beider Bänder. Dargestellt ist der Sonderfall einer reversiblen Reaktion an p, bei der der gesamte Strom ein Valenzbandstrom ist ($j^p = j_v^p$, $j_c^p \equiv 0$), während an der belichteten n-Elektrode nur der Photostrom über das Valenzband läuft ($j_v^n = j_{ph}^n$, $j^n = j_{ph}^n + j_c^n$), so daß eine Vergleichbarkeit nur bei $U_E = U_0$ erwartet werden darf.

Eine weitere Grundvoraussetzung des Vergleichbarkeitsprinzips ist die Übereinstimmung der Bandpositionen der n- und der p-Elektrode. Obwohl dies, wie oben diskutiert, am Ruhepotential für alle Elektroden sehr gut erfüllt wird, sind Vergleichbarkeitsmessungen bei diesen Systemen nur äußerst schwierig und unter ganz bestimmten Bedingungen durchzuführen, da sich die Bänder unter Stromfluß nicht nur an der n-Elektrode, sondern offensichtlich auch an der p-Elektrode verschieben. Hinzu kommt bei den p-dotierten Elektroden in $Fc^{0/+}$, daß der Prozeß dort reversibel und damit ein reiner Valenzbandprozeß ist. Der Strom über das Leitungsband ist also immer Null. Damit gibt es für die Systeme mit $Fc^{0/+}$ nur einen Punkt in der Kennlinie, bei dem die Bedingungen für die Vergleichbarkeit erfüllt sind: Der Leitungsbandstrom der n-Elektrode ist nur am Ruhepotential Null. Dort gilt:

$$j = j_{ph}^n = j_v^+ \quad \text{und} \quad j_c = 0 \tag{6.1}$$

Berücksichtigt man, daß sich die Kennlinien der p-Elektroden aus j_v^+ und j_v^- zusammensetzten, wie es in Abb. 6.3 dargestellt ist, dann kann näherungsweise für große anodische Ströme die Rückreaktion j_v^- vernachlässigt werden. Impedanzspektren, die an n-Elektroden bei verschieden großen Photoströmen am Redoxpotential aufgenommen werden, sollten dann mit EIS-Spektren der p-Elektroden bei $j = j_{ph}^n$ vergleichbar sein. Da aber im Photostrombereich der Durchtrittswiderstand der n-Elektroden sehr groß wird und schon die niederfrequenten Meßpunkte des HF-Halbkreises außerhalb des Meßbereichs liegen, bringen diese Messungen nicht die gewünschten Informationen. Tendenzmäßig kann aber bei den durchgeführten Vergleichen für n- und p-GaAs in $Fc^{0/+}$ eine besser werdende Übereinstimmung der Faraday'schen Teilspektren bei anodischen Strömen festgestellt werden. Nicht geklärt ist allerdings, warum die in Tabelle 4.1 vorgestellten Werte für den „Rekombinationswiderstand" aus den Vergleichen von EIS-Spektren der n- und der p-Elektrode in $Fc^{0/+}$ so gut mit den entsprechenden Ergebnissen der Vergleiche von EIS- und IMPS-Spektren der n-Elektrode übereinstimmen.

In die Herleitung der Beziehung zwischen Faraday'scher Impedanz und relativer inverser Quantenausbeute bei Reaktionen mit Beteiligung beider Bänder in Kapitel 2.5.2 geht aufgrund des Ausschlusses von Rekombination im Innern der Elektrode an keiner Stelle

das Vergleichbarkeitsprinzip zwischen n- und p-Elektroden ein. Damit erklärt sich die gute Übereinstimmung der Faraday'schen Teile der EIS- und IMPS-Spektren aller untersuchten Systeme bei allen Potentialen, während eine allgemeine Vergleichbarkeit der n- und p-Elektroden nicht gegeben ist.

Ein System, bei dem die Ladungstransferprozesse sowohl an n- als auch an p-dotierer Elektrode Prozesse mit Beteiligung beider Bänder sind, ist GaAs/$Cc^{0/+}$. An der n-Elektrode kann nur unter Belichtung oxidiert und an der p-Elektrode nur unter Belichtung reduziert werden. Die Impedanzspektren, die unter den in Kap. 2.5.2 vorgestellten Bedingungen (gleiche Teilströme bei gleicher Stromdichte) aufgenommen wurden, zeigen eine gute Übereinstimmung in den Faraday'schen Teilen. Die Bedeutung dieser Vergleichbarkeit wird deutlich, wenn man sich Gl. 2.58 genau anschaut:

$$Z_{F,n} \;=\; Z_{F,p} + (R^n_{ct} - R^p_{ct}) + (R^n_{ct}\, w_n - R^p_{ct}\, w_p)$$

Da die Spektren keine ausgeprägte Zeitkonstante für den Selbstaustauschprozeß aufweisen, wird an dieser Stelle für das betrachtete System näherungsweise und der Einfachheit halber angenommen, daß die Terme $R^n_{ct}\, w_n$ und $R^p_{ct}\, w_p$ identisch mit der Warburgimpedanz sind, d.h. k^-_{se} und k^+_{se} sind so schnell, daß die Bedeckungsgrade den Konzentrationen direkt folgen. Dann gilt:

$$w_n = -\left(\frac{\partial j_c}{\partial c_{ox}} - \frac{\partial j_c}{\partial c_{red}}\right) N(\omega) \approx -\left(\frac{\partial j_c}{\partial \theta_+} - \frac{\partial j_c}{\partial \theta_0}\right) N(\omega)$$

Entsprechendes gilt für w_p. Können die Faraday'schen Teile der Spektren allein durch Addition eines Widerstands in Übereinstimmung gebracht werden, wie es für GaAs mit $Cc^{0/+}$ der Fall ist, so heißt das nichts anderes, als daß die Warburgimpedanzen für beide Elektroden bei gleichen Teilstromdichten gleich sind (s. Abb. 5.3 oben).

Offensichtlich stimmen aber die Warburgimpedanzen nicht nur bei gleichen Teilstromdichten überein, sondern bei diesem System auch allgemeiner bei gleichen Gesamtstromdichten, wie die in Abb. 6.4(a) (oben) dargestellten Ergebnisse der Messungen entlang der Kennlinien zeigen. Aufgetragen sind hier σ^p_0 und σ^n_0 gegen den Strom. Zwar liegen die Bandpositionen der p-Elektrode in der Kennlinie immer etwa 100 mV positiver als an der n-Elektrode, doch findet bei beiden Elektroden nahezu die gleiche Verschiebung mit wachsendem Reduktionsstrom statt, so daß die Differenz $E^n_c - E^p_c$ konstant bleibt.

Nach dem kinetischen Modell ist der Parameter der Warburgimpedanz durch die Gl. 4.54 mit den Definitionen 4.50 und 4.63 gegeben zu:

$$\sigma^p_0 = \frac{(a_1 + M_1)\, b_0}{a_0}\, R^p_{ct} \quad \text{und} \quad \sigma^n_0 = \frac{(a_2 + M_2)\, b_0}{a_0}\, R^n_{ct} \tag{6.2}$$

Aus der Gleichheit beider Ausdrücke bei gleichen Stromdichten kann durch die Bildung des Quotienten R^p_{ct}/R^n_{ct} Information über das Verhältnis von $k_f + k_b$ für n- und p-Elektrode gewonnen werden. Dabei geht mit M_1 und M_2 der Einfluß der Flachbandverschiebung auf die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers und auf die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche in den Quotienten mit ein.

$$\frac{R^p_{ct}}{R^n_{ct}} = \frac{a_2 + M_2}{a_1 + M_1} = \frac{(n_s\, k^-_c + N_c\, k^+_c) + M_2}{(N_v\, k^-_v + p_s\, k^+_v) + M_1} = \frac{(k^n_f + k^n_b) + M_2}{(k^p_b + k^p_f) + M_1} \tag{6.3}$$

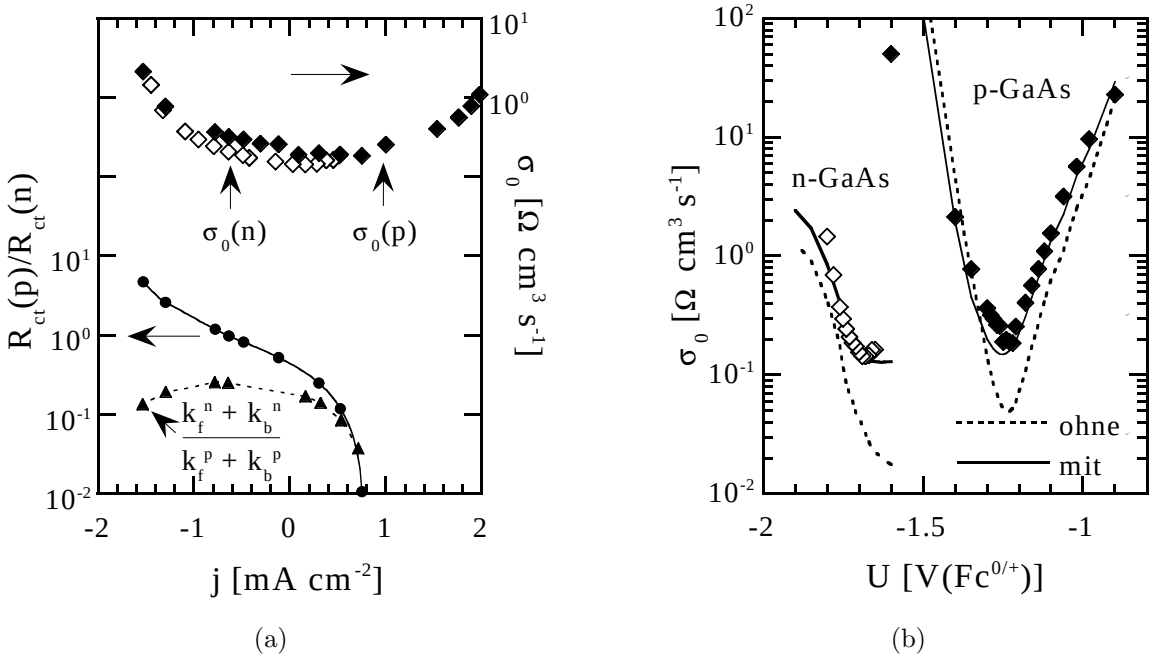


Abb. 6.4: *Links:* Vergleich der Parameter der Warburgimpedanz und Auftragung des Quotienten der gemessenen Durchtrittswiderstände von n- und p-GaAs in $Cc^{0/+}$ in Abhängigkeit von der Stromdichte. Die Warburgimpedanz wird offensichtlich durch die Gesamtstromdichte bestimmt und ist nicht nur dann an n- und p-Elektrode gleich, wenn die Teilstromdichten übereinstimmen. *Rechts:* Parameter der Warburgimpedanz für n- und p-GaAs in $Cc^{0/+}$ in Abhängigkeit von der Spannung. Neben den gemessenen Werten (Symbole) sind zur Veranschaulichung der Auswirkung der Flachbandverschiebung Simulationen ohne (- - - -) und mit Berücksichtigung (——) der Terme M_1 bzw. M_2 eingezeichnet.

mit $k_f^n = n_s\, k_c^-$ und $k_f^p = p_s\, k_v^+$ als Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Vorwärtsreaktion (forward) sowie $k_b^n = N_c\, k_c^+$ und $k_b^p = N_v\, k_v^-$ entsprechend der Rückreaktion (back).

In Abb. 6.4(a) (unten) ist der Quotient der gemessenen Durchtrittswiderstände gegen die Stromdichte aufgetragen. Wie groß der Einfluß der Flachbandverschiebung in etwa ist, läßt sich durch einen Vergleich mit dem Quotienten $(n_s\, k_c^- + N_c\, k_c^+)/(N_v\, k_v^- + p_s\, k_v^+)$ feststellen, der mit Hilfe der Simulationsergebnisse berechnet werden kann und ebenfalls eingezeichnet ist (- - ▲ - -). Die Diskrepanz zwischen beiden Quotienten erklärt sich mit Hilfe der Abb. 6.4(b), in der die Parameter der Warburgimpedanz für n- und p-GaAs/$Cc^{0/+}$ zusammen mit den Simulationen ohne und mit Berücksichtigung der durch die Flachbandverschiebung verursachten Terme M_1 bzw. M_2 dargestellt sind. Da in M_1 bzw. M_2 neben den Oberflächenkonzentrationen der Löcher bzw. Elektronen auch die potentialabhängigen Konzentrationen c_{ox} und c_{red} sowie die Bedeckungsgrade eingehen, ist eine Abschätzung der Größenordnung dieser Ausdrücke schwierig. Die Simulationen in Abb. 6.4(b) zeigen aber, daß bei beiden Elektroden der Beitrag zur Warburgimpedanz enorm ist. Im Minimum erhöht sich σ_0 bei Berücksichtigung der Kopplung für n-GaAs um etwa 1 Größenordnung. Während bei anodischen Strömen ein Einfluß bei beiden Elektroden zu beobachten ist, scheint er im kathodischen Grenzstrombereich nur noch an der n-Elektrode eine Rolle zu spielen. Damit ist der Unterschied zwischen R_{ct}^p/R_{ct}^n und $(n_s\, k_c^- + N_c\, k_c^+)/(N_v\, k_v^- + p_s\, k_v^+)$ bei kathodischen Strömen auf $M_1 \to 0$ für $j \to j_{gr}^-$ bei endlich bleibendem M_2 zurückzuführen.

In der Zeitkonstante der Admittanz, in die gemäß Gl. 4.56 ($\tau_{admit} = (a_0 + a_1 + M_1)^{-1}$) M_1 (bzw. M_2 bei der n-Elektrode) ebenfalls eingeht, ist der Einfluß der Flachbandverschiebung vernachlässigbar, so daß man hieraus schließen kann, daß M_1 in der Größenordnung von a_1 liegt, aber deutlich kleiner als a_0 ist. Entsprechendes gilt für M_2 und a_2.

Durch die Anwendung des Vergleichbarkeitsprinzips für Reaktionen mit Beteiligung beider Bänder erhält man also die Information, bei welchen Stromdichten der Leitungsbandprozeß schneller ist als der Valenzbandprozeß und umgekehrt. In diesem Fall zeigt sich, daß nahezu im gesamten Strombereich die Valenzbandreaktion schneller ist ($R^p_{ct}/R^n_{ct} < 1$) und erst nahe des kathodischen Grenzstromes die Leitungsbandreaktion dominiert. Dabei ist der nicht vernachlässigbare Effekt der Flachbandpotentialverschiebung bereits berücksichtigt.

6.3 Thermionische Begrenzung

Bei der Einführung in die theoretischen Grundlagen wurde bereits darauf hingewiesen, daß an n-GaAs häufig sehr hohe, thermionisch begrenzte Ströme gemessen werden, wie zum Beispiel bei der Wasserstoffentwicklung [Uhl95]. Die Messungen an den hier untersuchten Systemen bestätigen diese Beobachtung. In Tabelle 6.2 sind die Systeme, bei denen eine thermionische Begrenzung festgestellt wird, durch den Eintrag „therm“ in der Spalte „Begrenzung“ gekennzeichnet. Zu bemerken ist, daß zu diesen Systemen auch das niedrigdotierte n-GaAs mit $Cc^{0/+}$ gehört (s. Abb. 5.10). Mit Hilfe dieser niedrigdotierten Elektrode sollte überprüft werden, ob Tunneleffekte einen Beitrag zu dem sehr hohen Strom leisten. So sollte bei einer niedrigeren Dotierung ein mutmaßlicher Tunnelstrom kleiner sein als bei größerer Dotierung. Allerdings tritt bei einer Dotierung von $1{\cdot}10^{17}$ cm^{-3} und Raumtemperatur erst bei einer Bandverbiegung von mehr als 1 V thermionische Feldemission auf [Rho88, S. 126ff], so daß ein bedeutender Unterschied zu den Messungen an der niedrigdotierten Elektrode nicht zu erwarten ist. Dementsprechend liegen auch die an dieser Elektrode gemessenen Ströme über dem für die Dotierung berechneten thermionischen Strom, was aus der Auftragung des Stroms gegen die Bandverbiegung in Abb. 5.10 deutlich hervorgeht. Tunneleffekte können somit als Ursache für die sehr hohen Ströme an n-GaAs Elektroden ausgeschlossen werden.

Bei der Auswertung der an n-GaAs Elektroden gemessenen Impedanzspektren muß somit die in Kapitel 2.6 hergeleitete Gleichung 2.64 für die Impedanz bei Kopplung von thermionischem und kinetischen Modell sowie Gl. 2.61 für den Faraday'schen Strom bei thermionischer Begrenzung herangezogen werden. Um die Auswirkung dieser Kopplung auf die Parameter der Simulationsrechnungen und damit auch auf die kinetischen Parameter zu untersuchen, wird im Folgenden vereinfachend angenommen, daß der Effekt durch die Kopplung von Faraday'schen und kapazitiven Strömen vernachlässigbar ist. Diese Annahme wird gerechtfertigt durch die Simulationen, bei denen für den Kopplungstherm $[(C_{sc}/\mathrm{e})\,(\partial U_{fb}/N^{max}_{ad}\,\partial\theta_+)]$ (s. Gl. 4.62) Werte kleiner $10^{-2} \ll 1$ erhalten werden. Unter dieser Annahme gilt für den thermionisch begrenzten Faraday'schen Strom (s. Gl. 2.61, ohne Diffusionsbegrenzung):

$$j_F = j_{th}\,(1 - \gamma) \tag{6.4}$$

und mit Gl. 4.53 für die thermionische Faraday'sche Impedanz:

$$\begin{aligned} Z_{F,th} &= R_{th} + \gamma\, Z_F \qquad (4.62) \\ &= \frac{R_{th} + \gamma\, R_a + \gamma\,(R_b + \sigma_0\, N(\omega)) + i\omega\, C_{ad}\,(R_b + \sigma_0\, N(\omega))\,(R_{th} + \gamma\, R_a)}{1 + i\omega\, C_{ad}\,(R_b + \sigma_0\, N(\omega))} \qquad (6.5) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck gibt die tatsächlich gemessene Impedanz wieder, wobei der Parameter γ nach Gl. 2.65 bei sehr schneller Kinetik von dem Verhältnis des kinetischen und des thermionischen Stroms abhängt. Er beschreibt das Verhältnis von tatsächlicher Elektronenkonzentration n_s an der Oberfläche zu derjenigen n_s^{th}, die mit dem Fermi-Niveau im Innern im Gleichgewicht wäre:

$$\gamma = \frac{n_s}{n_s^{th}} = 1 - \frac{j_{kin}^{+} + j_{kin}^{-}(k_c^{-}\, n_s)}{j_{th}} = \frac{\mathrm{e}\, N_{ad}^{max}\theta_0\, N_c\, k_c^{+} - \mathrm{e}\, N_{ad}^{max}\theta_+\, n_s\, k_c^{-}}{\frac{nkT}{\mathrm{e}}\, R_{th}^{-1}} \qquad (6.6)$$

Im Sperrbereich der Elektrode sind j_{kin}^{-} und j_{kin}^{+} beide sehr klein, so daß γ etwa 1 ist. Bei steigendem Reduktionsstrom sinkt die tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche ab und γ wird kleiner. An dieser Stelle kann bereits bemerkt werden, daß solange n_s nicht auf Null absinkt, immer die Kinetik in den Impedanzspektren zu beobachten ist. Oder andersherum: Solange eine auf die Kinetik zurückzuführende Struktur in den Impedanzspektren beobachtet wird, kann die Elektronenkonzentration an der Oberfläche nicht auf Null abgesunken sein.

Daß diese vereinfachte Betrachtungsweise korrekt ist, geht aus der folgenden Überlegung hervor, bei der die Gl. 6.5 näher untersucht wird. Ein Vergleich von Gl. 6.5 mit Gl. 4.53 zeigt, welche Änderungen bei den Simulationen zu berücksichtigen sind:

$$R_a \;\rightarrow\; R_a^{\dagger} = R_{th} + \gamma\, R_a \qquad (6.7a)$$

$$R_b \;\rightarrow\; R_b^{\dagger} = \gamma\, R_b \qquad (6.7b)$$

$$C_{ad} \;\rightarrow\; C_{ad}^{\dagger} = C_{ad}/\gamma \qquad (6.7c)$$

$$\sigma_0 \;\rightarrow\; \sigma_0 \qquad (6.7d)$$

Es fällt auf, daß der Parameter der Warburgimpedanz durch die Kopplung der Modelle nicht beeinflußt wird. Weiterhin bleibt auch die Zeitkonstante der Impedanz $\tau_{imp} \approx C_{ad}^{\dagger}\, R_b^{\dagger}$ unverändert. Dies ist verständlich, da sowohl die Diffusion als auch der Selbstaustauschprozeß unabhängig von der Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche sind. Für die Zeitkonstante der Admittanz ergibt sich:

$$\tau_{admit} \;\rightarrow\; \tau_{admit}^{\dagger} = \left(a_0 + \frac{a_2 + M_2}{R_{th}/(\gamma\, R_a) + 1}\right)^{-1} \qquad (6.8)$$

Da die Potentialabhängigkeit von τ_{admit} auch ohne thermionische Begrenzung bereits über einen weiten Potentialbereich von a_0 dominiert wird (s. Kap. 4.2.8, Abb. 4.15), wird sich die Berücksichtigung dieser Begrenzung auch bei τ_{admit} nicht stark bemerkbar machen.

Zusammen mit der Warburgimpedanz und der Zeitkonstanten der Impedanz steht mit der Flachbandverschiebung eine dritte Simulationsgröße zur Verfügung, in die die kinetischen Parameter eingehen, die aber von der thermionischen Begrenzung nicht betroffen ist. Aus einer Simulation der Potentialabhängigkeiten dieser drei Größen läßt sich

somit auch ohne Berücksichtigung eines Parameters γ Information über die Kinetik gewinnen.

Zu beachten ist, daß in den Gleichungen des kinetischen Modells bei thermionischer Begrenzung eigentlich die tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche zu berücksichtigen ist, also $n_s = \gamma\, n_s^{th}$. Da die Elektronenkonzentration in den kinetischen Gleichungen immer zusammen mit der Geschwindigkeitskonstanten k_c^- auftritt, wird diese unter Verwendung von n_s^{th} in den Simulationen immer zu klein bestimmt, man erhält einen unteren Grenzwert für die Geschwindigkeitskonstante. Die Simulationen werden aber trotzdem aufgrund des anfänglich nicht bekannten γ mit n_s^{th} durchgeführt. Spielt die Verarmung der Elektronen an der Oberfläche eine große Rolle, so sollte sich dies bei der Simulation von R_a mit den kinetischen Gleichungen und n_s^{th} bemerkbar machen. Da die auf diese Weise angefertigten Simulationen auch die Meßergebnisse für $R_a = R_{ct}$ der thermionisch begrenzten Systeme sehr gut beschreiben, kann n_s nicht sehr stark vom Gleichgewichtswert n_s^{th} abweichen. Dies kann auch mit Hilfe des letzten Ausdrucks der Gleichung 6.6 abgeschätzt werden. Setzt man dort die aus der Simulation für n-GaAs/$Fc^{0/+}$ erhaltenen Größen ein und berücksichtigt beim thermionischen Strom den Idealitätsfaktor von $n = 1.14$ (s. Abb. 4.19), so ergibt sich ein mittlerer Wert für γ von 0.5, d.h. die tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche hat noch nicht gravierend abgenommen. Die tatsächliche Geschwindigkeitskonstante des Ladungstransfers ergibt sich dann gemäß $k_c^{-\text{tatsächlich}} = n_s^{th}\, k_c^- / n_s = k_c^- / \gamma$ durch Multiplikation mit 2 aus dem Ergebnis der Simulation.

Eine Simulation dieser thermionisch begrenzten Systeme mit Hilfe der Gleichungen für kinetisch begrenzte Systeme ist somit gerechtfertigt, da die Elektronenkonzentration immer in Verbindung mit der Geschwindigkeitskonstanten k_c^- eingeht. Dadurch erhält man auf jeden Fall einen unteren Grenzwert für k_c^{-0}. Kann zudem auch die Größe R_a mit den kinetischen Parametern, mit denen die Größen σ_0, τ_{imp} und U_{fb} gut simuliert werden können, erfolgreich wiedergegeben werden, so wird dadurch die oben durchgeführte Überlegung in Bezug auf die tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche bestätigt. Der aus den Simulationen erhaltene Wert für die Geschwindigkeitskonstante k_c^{0-} stimmt demnach größenordnungsmäßig mit dem tatsächlichen Wert überein. Im Folgenden werden daher die aus den Simulationen erhaltenen Werte zur Diskussion herangezogen.

6.4 Steigung der Kennlinien

In Kapitel 2.2.3 wurden die Rekombination im Halbleiterinnern und in der Raumladungszone vorgestellt und ihr Einfluß auf die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie beschrieben. Rekombination wird nicht nur bei Injektionsprozessen beobachtet, sondern vor allem auch an belichteten Elektroden. So nimmt der durch das Licht hervorgerufene Photostrom bei Vorwärtspolarisation durch Rekombination der Minoritäten mit der steigenden Zahl von Majoritäten ab. Die dafür verantwortlichen Rekombinationsprozesse können entweder im Innern der Elektrode stattfinden oder aber an der Oberfläche, indem die durch das Licht erzeugten Minoritäten weiterhin zur Oxidation (bzw. Reduktion) führen und gleichzeitig die an die Oberfläche gelangenden Majoritäten zur Reduktion (bzw. Oxidation). Unterscheiden lassen sich diese verschiedenen

Prozesse durch die Steigung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Während bei einer Rekombination im Innern für den Photostromrekombinationsbereich ein Idealitätsfaktor deutlich größer als 1 erwartet wird [Rho88, Sze81], bestimmt bei dem Oxidations-Reduktionsmechanismus die Ladungsträgerkonzentration an der Oberfläche die Steigung der Kennlinie, die somit 60 mV/Dekade betragen sollte.

Die Steigungen der Kennlinien für die verschiedenen Systeme sind in Tabelle 6.2 in der Spalte „$m(IU)$“ zusammengestellt. Die Werte für die thermionisch kontrollierten Systeme liegen alle zwischen 60 und 70 mV/Dekade und entsprechen somit den Erwartungen. Die leichten Abweichungen können auf einen von 1 abweichenden Idealitätsfaktor zurückgeführt werden, wofür mögliche Ursachen in Kapitel 2.7 bereits angesprochen wurden. Auffällig ist die Steigung von 66 mV/Dekade bei dem System n-GaAs/$Fc^{0/+}$, da die gemessene Reversibilität an der p-Elektrode zunächst vermuten ließ, daß der Reduktionsprozeß an der n-Elektrode ebenfalls ein Valenzbandprozeß mit anschließender Rekombination in der Raumladungszone sei. Bei der gemessenen Steigung bei kathodischen Strömen kann dies aber nicht zutreffen. Die Steilheit der Kennlinie auch bei anodischen Strömen weist zudem auf einen Oxidations-Reduktionsmechanismus an der Oberfläche hin, so daß der gesamte Prozeß ein Leitungsbandprozeß sein muß. Dies und die Schnelligkeit der Reaktion an der n-Elektrode, die sich in der thermionischen Begrenzung äußert, gaben den Ausschlag für die Entwicklung des in dieser Arbeit vorgestellten kinetischen Modells.

Offensichtlich kann mit diesem Modell auch die Kinetik der anderen untersuchten Systeme erklärt werden. So gelten die analogen Überlegungen für n-GaAs/$Cc^{0/+}$. Bei den kinetisch kontrollierten Systemen findet man in Tabelle 6.2 zum Teil die Angabe von zwei Steigungen. Dabei muß beachtet werden, daß bei n-InP/$Fc^{0/+}$, n-InP/$Cc^{0/+}$ und p-GaAs/$Cc^{0/+}$ andeutungsweise eine Flachbandverschiebung im Stromanstiegsbereich festgestellt werden kann. Dies kommt in der Spalte „δU_{fb},^{m}“ durch ein „(j)“ zum Ausdruck. Berücksichtigt man dies bei der Auftragung der Stromdichte gegen die Bandverbiegung, so ergeben sich die ersten, durch ^{m} gekennzeichneten Werte für die Steigungen. Mit etwa 80 mV/Dekade (n-InP) bzw. 160 mV/Dekade (p-GaAs) weichen diese Werte mehr oder minder stark von den erwarteten 60 mV/Dekade ab. Die sich andeutende Flachbandverschiebung bei diesen Systemen wird durch die Simulationen wiedergegeben. Darüber hinaus findet man aber zusätzlich eine sich über den ganzen Vorwärtsstrombereich erstreckende Verschiebung. Wird diese simulierte Flachbandverschiebung bei der Bestimmung der Bandverbiegung berücksichtigt, so ergeben sich für die kinetisch kontrollierten Systeme n-InP/$Fc^{0/+}$ und n-InP/$Cc^{0/+}$ Steigungen von 60 mV/Dekade. Bei p-GaAs/$Cc^{0/+}$ gestaltet sich diese Auswertung etwas schwieriger, da hier neben dem Photostrom auch noch ein kleiner Injektionsstrom vorliegt (s. Kap. 5.2.2). Die simulierte Flachbandverschiebung weist aber auch bei diesem System auf eine Steigung um die erwarteten 60 mV/Dekade hin.

Die Steigungen der beiden reversiblen Systeme p-GaAs und p-InP in $Fc^{0/+}$ sollten, wie in Kapitel 2.2.4 erläutert, aufgrund der Diffusionskontrolle im gesamten Potentialbereich ebenfalls 60 mV/Dekade betragen. Informationen über die Kinetik erhält man daraus nicht. Die leichte Diskrepanz zwischen Messung und Theorie ist vermutlich auf die unvollständige Reversibilität zurückzuführen. Bei beiden Systemen wird der negative Diffusionsgrenzstrom nur unter Belichtung erreicht, im Dunkeln liegt der Grenzstrom dagegen etwa $10-20\%$ darunter. Bei einer Heyrovský-Il'kovič-Auftragung

macht sich dies in einer flacheren Steigung bemerkbar. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die mit 106 mV/Dekade recht flache Steigung für kathodische Ströme bei p-InP/$Fc^{0/+}$ kann eine abnehmende Reversibilität bei anodisch verschiebenden Bandpositionen sein. Die Simulationen weisen eine derartige Verschiebung auf (s. Abb. C.5(a)). Da die Valenzbandkante bereits bei kathodischen Strömen ca. 400 mV positiv vom Redoxpotential liegt, führt eine positive Verschiebung der Bänder zur früheren Abnahme des Injektionsstroms, wodurch die Kennlinie flacher erscheint.

Einzig das Verhalten des Systems p-InP/$Cc^{0/+}$ kann nicht mit dem vorliegenden Modell erklärt werden. Die Impedanzspektren weisen ideale hochfrequente Halbkreise auf und die Kapazitätsmessungen geben erst bei positiven Strömen einen Hinweis auf eine Flachbandverschiebung, so daß für die sehr flache Steigung von 280 mV/Dekade im Photostromrekombinationsbereich nur ein Rekombinationsprozeß im Innern der Elektrode verantwortlich sein kann. Vor dem Hintergrund der problematischen Abhängigkeiten dieser Elektrode von der Präparation und Polarisation (s. Kap. 5.4.1 und Abb. 5.12) ist es durchaus denkbar, daß die Kennlinie durch das Redoxsystem nicht ausreichend stabilisiert wird. Um die Kinetik für dieses System zu klären, müßten weitergehende Untersuchungen durchgeführt werden, worauf im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wird.

6.5 Geschwindigkeitskonstanten

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Meßergebnisse diskutiert und zum Teil mit Hilfe der Simulationen interpretiert. Dabei zeigte sich, daß die untersuchten Systeme bis auf p-InP/$Cc^{0/+}$ gut durch das entwickelte kinetische Modell beschrieben werden können, was auch durch ein Studium der Abbildungen 4.18, 4.20, 5.5, 5.7 und C.1–C.5 bestätigt wird. Zusätzlich zur Information, auf welche Weise der Ladungstransfer bei diesen Systemen abläuft, erhält man mit Hilfe der Simulationen auch Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Prozesse. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, mit denen die bestmöglichen, in den Abbildungen dargestellten Simulationen erstellt wurden, sind in den letzten vier Spalten der Tabelle 6.2 zusammengestellt.

Die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten des Selbstaustauschprozesses ist, wie bereits erwähnt, durch die von Weaver et al. [Nie88, Nie89a, Nie89b] angegebenen Werte festgelegt. Die tatsächlich eingesetzen Werte werden so gewählt, daß die Größenordnungen der Zeitkonstanten von Impedanz und Admittanz möglichst gut wiedergegeben werden. Nach dem im Anhang B erläuterten Adsorptionsmodell ist auch das Verhältnis dieser beiden Werte vorgegeben. Nach Gl. B.19 gilt:

$$\frac{k_{se}^{+}}{k_{se}^{-}} = \frac{c_{ox}^{0}\,\theta_{0}^{0}}{c_{red}^{0}\,\theta_{+}^{0}}$$

Der rechte Ausdruck ist nach Gl. B.5 gerade gleich dem Verhältnis β_0/β_+ aus Gleichung B.6. Mit den Ergebnissen der konzentrationsabhängigen Flachbandpotentialmessungen an GaAs $\Delta G_0^0(Fc^{0/+}) = -16\ RT$ und $\Delta G_+^0(Fc^{0/+}) = -18\ RT$ bzw. $\Delta G_0^0(Cc^{0/+}) = -11\ RT$ und $\Delta G_+^0(Fc^{0/+}) = -9\ RT$ erhält man damit für das Verhältnis k_{se}^{-}/k_{se}^{+} einen Wert von 7.4 für $Fc^{0/+}$ und 0.14 für $Cc^{0/+}$. Diese Zahlenwerte bedeuten, daß man für

$Fc^{0/+}$ einen bevorzugten Austausch von freiem Ferrocenium mit adsorbiertem Ferrocen erwartet und entsprechend einen bevorzugten Austausch von freiem Cobaltocen mit adsorbiertem Cobaltocenium bei $Cc^{0/+}$.

Ein Blick in Tabelle 6.2 zeigt, daß in Ferrocen/Ferrocenium nur die Ergebnisse an n-InP mit einem entsprechenden Verhältnis von 6 simuliert werden können. Bei den p-dotierten Elektroden scheinen die beiden Teilreaktionen gleichschnell abzulaufen, während an der n-GaAs Elektrode ein deutlich schnellerer Austausch von Fc^+ mit Fc^0_{ad} gefordert werden muß, um die Potentialabhängigkeiten der anderen Größen wiedergeben zu können.

Besser sehen die Ergebnisse bei $Cc^{0/+}$ aus, wo bei allen Elektroden bis auf n-GaAs unter Belichtung das geforderte Verhältnis zu akzeptablen Simulationen führt. Lediglich bei n-InP ergeben die Simulationen mit 0.05 ein etwas kleineres Verhältnis, was aber in der Tat auch an einem unterschiedlichen Adsorptionsverhalten von $Cc^{0/+}$ an InP im Vergleich zu GaAs liegen kann. Die oben angegebenen Werte für die Freien Energien wurden nur für GaAs ermittelt. Näherungsweise wird angenommen, daß sie auf InP übertragbar sind. Zudem sind auch die Freien Energien fehlerbehaftet und damit nur Richtwerte.

Auffällig ist allerdings, daß gerade bei den thermionisch begrenzten Systemen unter Belichtung, bei denen die oxidierte Spezies an der Oberfläche sehr schnell reduziert wird, der Austausch der reduzieren adsorbierten Spezies mit der freien oxidierten Form ganz besonders schnell abläuft im Vergleich zum umgekehrten Prozeß. Hier scheint die oben abgeleitete Beziehung zwischen k^-_{se}/k^+_{se} und β_+/β_0 nicht mehr zu gelten, was die Frage aufwirft, ob der Prozeß des Selbstaustausches tatsächlich, wie hier angenommen, potentialunabhängig ist, und ob er auch nicht durch Oberflächeneffekte, wie z.B. veränderte Ladungsverteilungen an der Oberfläche, beeinflußt wird. Beide Effekte erscheinen als durchaus wahrscheinlich und werden weiter unten näher betrachtet. Weiterhin ist zu berücksichtigen, daß im Ansatz für die Berechnung der Adsorptionsisothermen (s. Anhang B) vereinfachend von einer gleichstarken Wechselwirkung zwischen adsorbierten und freien Molekülen für die oxidierte und reduzierte Form ausgegangen wird. Wird diese Annahme nicht erfüllt, so ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstanten eine Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad, wodurch ebenfalls Unterschiede in den Simulationen zu erwarten sind.

Aus den Simulationen erhält man auch Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des eigentlichen Ladungstransfers, die die gleichen Tendenzen zeigen wie die in Tabelle 6.1 angegebenen Ergebnisse der Auswertung nach Gl. 2.13. Die höchsten Werte findet man demnach auch hier für die thermionisch begrenzten Systeme n-GaAs/$Fc^{0/+}$ und n-GaAs/$Cc^{0/+}$. $3-4$ Größenordnungen kleiner sind die Geschwindigkeitskonstanten der Majoritätsladungsträgerprozesse bei den anderen Systemen. An den Geschwindigkeitskonstanten der Rückreaktionen erkennt man anhand von Werten in der Größenordnung von $10^{-17}-10^{-18}$ $cm^3\ s^{-1}$ die Prozesse, die reversibel sind (p-Elektroden in $Fc^{0/+}$) oder bei denen doch zumindest ein leichter Injektionsstrom auftritt (n-InP und p-GaAs in $Cc^{0/+}$). Aufgrund der Dimension von [$cm^3\ s^{-1}$] lassen sich diese Werte nicht direkt mit denen der theoretischen Modelle und jenen anderer Experimente vergleichen. Im Folgenden wird erläutert, wie ein Vergleich trotzdem erfolgen kann und was dabei zu beachten ist.

Bei theoretischen Berechnungen von oberen Grenzen für Geschwindigkeitskonstanten ist es wichtig, unter welchen Bedingungen und Näherungen diese Rechnungen durchgeführt werden. So können sich Werte für einen adiabatischen Prozeß, also im Falle einer starken elektronischen Kopplung mit schnellem Ladungstransfer und ohne Störung des elektronischen Gleichgewichts der Moleküle, um einige Größenordnungen von Werten für einen nicht-adiabatischen Prozeß unterscheiden. Nach Smith et al. [Smi96] (s.a. Kap. 2.1) beschreiben die von Marcus [Mar90, Mar91] und Lewis et al. [Lew91, Pom96] vorgestellten Modelle nicht-adiabatische Prozesse, bei denen die Adiabatizität nachträglich durch Einführung eines adiabatischen Reaktionsabstands δ berücksichtigt wird [Pom96]. Die Berücksichtigung der Adiabatizität erhöht nach Lewis et al. die maximale Geschwindigkeitskonstante nur unerheblich. In den letzten vorgestellten Rechnungen gehen Lewis et al. [Lew98, Faj97, Roy97, Faj96] genauso wie Smith et al. [Smi96, Smi97] von einem elektronischen Kopplungsmodell aus, wobei die Gleichungen bei Lewis et al. ausdrücklich die nicht-adiabatische Geschwindigkeitskonstante beschreiben. Bei der Abschätzung der Größenordnung dieser Konstante wird dann für das elektronische Kopplungsmatrixelement, welches die Stärke der Wechselwirkung der Elektronen im Halbleiter mit den Akzeptoren im Elektrolyten beschreibt, ein Wert eingesetzt, der nahezu adiabatisch ist. Auf diese Weise wird mit einem nicht-adiabatischen Modell eine maximale Geschwindigkeitskonstante für einen (fast) adiabatischen Prozeß berechnet. Dabei ergibt sich wie bei den anderen Berechnungen von Lewis et al. eine maximale Geschwindigkeitskonstante bei optimaler Energiebilanz von $10^{-17} - 10^{-16}$ cm^4 s^{-1}.

Wie im Theorieteil bereits erläutert, erhalten Smith et al. mit ihren aufwendigen Simulationen auf der Grundlage des gleichen elektronischen Kopplungsmodells für den nicht-adiabatischen Fall bereits einen Wert für die Geschwindigkeitskonstante, der 1 bis 2 Größenordnungen über dem von Lewis et al. angegebenen liegt. Unter Berücksichtigung realitätsnaher Versuchsbedingungen wie Konzentrationsgradienten in der Lösung oder spezifische Adsorption erwartet man noch höhere Werte.

Um die in dieser Arbeit gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den theoretischen Modellen vergleichen zu können, müssen die Werte zunächst auf eine Dimension von [cm^4 s^{-1}] gebracht werden. Dies ist möglich, wenn man die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies unter Berücksichigung des Molekülradius und des Abstands von der Halbleiteroberfläche auf eine Volumenkonzentration umrechnet. Nach den unten vorgestellten Simulationsrechnungen von Barton Smith ergibt sich für den Abstand, bei dem die Adsorptionsenergie maximal ist, ein Wert von $5 - 6$ Å. Der Radius des Cobaltocens wird zu 2.3 Å angegeben, so daß die Geschwindigkeitskonstanten in [cm^3 s^{-1}] mit einem Wert von etwa 8 Å zu multiplizieren sind. Damit ergibt sich für die höchste gemessene Geschwindigkeitskonstante bei n-GaAs/Cc$^{0/+}$ ein Wert von $k_c^{-0} = 7 \cdot 10^{-6} \cdot 8 \cdot 10^{-8}$ cm^4 s^{-1} $= 5.6 \cdot 10^{-13}$ cm^4 s^{-1}. Dieses Ergebnis liegt etwa 3 Größenordnungen unter demjenigen, das man aus der Auswertung nach dem Modell eines einfachen Ladungsdurchtritts ohne Adsorption erhält (vgl. Tabelle 6.1). Für einen Vergleich mit den Theorien muß weiterhin geklärt werden, ob die untersuchten Systeme sich eher adiabatisch oder nicht-adiabatisch verhalten. Die folgenden Überlegungen hierzu gehen auf Barton Smith zurück und werden in [Meib] vorgestellt.

Die am NREL durchgeführten QCM-Messungen ergeben Adsorptionsenergien von etwa 0.2 eV für Cobaltocenium und 0.4 eV für Cobaltocen. Aus den konzentrationsabhängigen Flachbandpotentialmessungen erhält man Werte von 0.2 eV für Cc$^+$ und 0.3 eV

für Cc^0, was unter Berücksichtigung der bei den Kapazitätsmessungen nicht vernachlässigbaren Meßfehler (s. Kap. 3.5) sehr gut mit den Ergebnissen der QCM-Messungen übereinstimmt. Für Adsorptionsenergien sind diese Werte verhältnismäßig klein. Von Chemisorption spricht man bei Energien > 1 eV, so daß hier die Moleküle eher physisorbiert sind. Simulationsrechnungen, die am NREL für das System GaAs mit $Cc^{0/+}$ erstellt wurden, zeigen, daß eine Adsorption des Redoxsystems an einer (100) GaAs-Oberfläche auch theoretisch möglich ist, und ergeben Adsorptionsenergien kleiner als 1 eV [Meib]. Durch weitere Berechnungen erhalten Smith et al. [Smi] für das elektronische Kopplungsmatrixelement dieses Systems einen Wert von 0.01 eV. Dieser Wert ist zu groß, um den Elektronentransfer als nicht-adiabatisch zu bezeichnen, und er ist zu niedrig, um von einem reinen adiabatischen Prozeß zu sprechen. Offensichtlich liegen die untersuchten Prozesse im Übergangsbereich zwischen beiden Modellen. Zu beachten ist, daß die elektronische Kopplung erheblich von der Konfiguration der Redoxspezies relativ zur Halbleiteroberfläche sowie der Oberflächenbeschaffenheit und Kontamination abhängt. Der tatsächliche Wert für die elektronische Kopplung kann also um einen nicht unbeträchtlichen Faktor vom berechneten Wert von 0.01 eV abweichen.

Nach diesen Überlegungen sollte wegen der nur sehr schwachen Adsorption und der relativ geringen elektronischen Kopplung ein Vergleich der hier gemessenen Werte mit der von Lewis et al. angegebenen oberen Grenze von $1 \cdot 10^{-17}$ cm^4 s^{-1} für die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers zu einem nicht-adsorbierten, idealen outer-sphere Redoxsystem erlaubt sein. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der kinetisch kontrollierten Systeme scheinen danach diesen von Lewis angegebenen Wert zu erfüllen. Allein die thermionisch kontrollierten Systeme liegen mit Werten zwischen $5.6 \cdot 10^{-13}$ cm^4 s^{-1} und $1.4 \cdot 10^{-14}$ cm^4 s^{-1} mehr als 3 Größenordnungen darüber.

Für einen Experimentator scheint es verständlich, daß von unterschiedlichen Gruppen berechnete theoretische Modelle voneinander abweichende Ergebnisse liefern, da diese Theorien offensichtlich sehr stark von den gemachten Näherungen und Annahmen abhängen. Welches dieser Modelle die realen Systeme besser beschreibt, kann nur durch einen Vergleich mit Experimenten geklärt werden. Die in dieser Arbeit gemessenen hohen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung an n-GaAs scheinen dabei eher den aufwendigen Rechnungen von Barton Smith recht zu geben, bei denen Effekte wie Winkelabhängigkeiten und Konzentrationsgradienten berücksichtigt werden.

Weniger gut nachvollziehbar ist dagegen die Diskrepanz von Meßergebnissen, die in verschiedenen Arbeitsgruppen an offenbar gleichen Systemen erzielt werden. So geben Lewis et al. in ihren Arbeiten [Pom96, Pom97] für die Systeme n-InP/$Fc^{0/+}$ und n-GaAs/$Fc^{0/+}$ Werte von $5.3 \cdot 10^{-17} - 1.6 \cdot 10^{-16}$ cm^4 s^{-1} für ersteres und $< 10^{-14}$ cm^4 s^{-1} für letzteres Material an. Da in diesen Arbeiten angenommen wird, daß es sich bei $Fc^{0/+}$ um ein nicht-adsorbiertes, ideales outer-sphere Redoxsystem handelt, sind diese Werte mit denen der Tabelle 6.1 zu vergleichen, welche unter dieser Annahme ermittelt wurden. Dieser Unterschied ist auf den ersten Blick nicht erklärbar. Auf den zweiten Blick erkennt man allerdings Unterschiede in den Versuchsbedingungen und in der Präparation der Elektroden, die, wie gleich erläutert wird, diese Diskrepanz verursachen können.

Bei den vergleichenden Experimenten an n-GaAs und n-GIP/GaAs fiel bereits auf, daß der Zustand der Grenzfläche eine wesentliche Rolle für den Elektronentransfer spielt

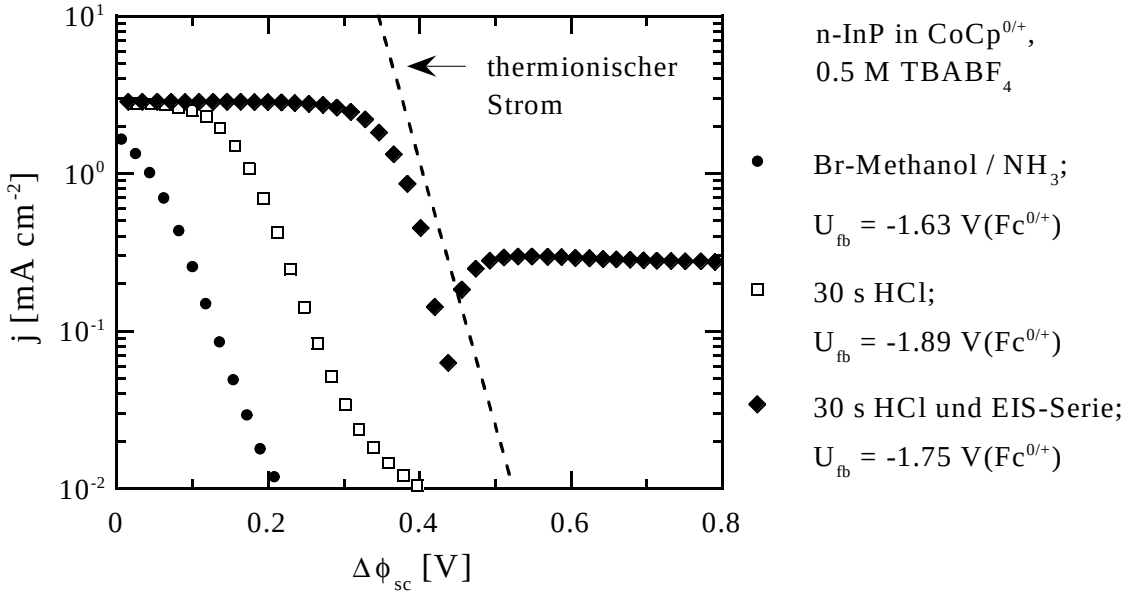


Abb. 6.5: Einfluß verschiedener Ätzverfahren und längerer kathodischer Polarisation durch EIS-Messungen auf das Strom-Spannungs-Verhalten einer n-InP Elektrode mit $Cc^{0/+}$.

[Mei97]. So können die Geschwindigkeitskonstanten für n-$GaInP_2$ [Mei97] und auch für n-InP (siehe Abb. 6.5) durch Ätzen mit 1.1 M HCl um einige Größenordnungen erhöht werden, während der Kontakt einer GaAs-Oberfläche mit einer oxidierenden Ätze wie $H_2O/H_2SO_4/H_2O_2$ zu einer Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten führt. Längere kathodische Polarisation der n-InP Elektrode, wie sie bei Impedanzmessungen vorkommt, führt ebenfalls zu einer Erhöhung des Stroms. Bei einer mit HCl geätzten Elektrode erreicht der Strom nach den EIS-Messungen beinahe die thermionische Begrenzung (s. Abb. 6.5). Die chemische Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche und damit die innere Helmholtzschicht spielt also eine ganz entscheidende Rolle für die Kinetik an der Grenzfläche.

Ein weiteres Indiz für die Bedeutung der inneren Helmholtzschicht ist das Ergebnis von Messungen mit LiCl. Dabei findet man beim System n-GaAs/$Cc^{0/+}$/$TBAPF_6$ direkt nach Zugabe einer kleinen Menge LiCl eine positive Rückverschiebung der Bänder um fast 200 mV (s. Abb. 6.6 oben) und gleichzeitig eine Verringerung der Geschwindigkeitskonstanten um etwa eine Größenordnung [Mei98]. Während die Bandposition nach einigen Potentialdurchläufen den anfänglichen Wert wieder erreicht, bleibt der Strom deutlich unter der thermionischen Begrenzung (Abb. 6.6 unten). Das gleiche Ergebnis findet man nach Zugabe von $LiClO_4$, nicht aber nach Zugabe von TBACl, weshalb dieser Effekt nicht auf Cl^-, sondern auf Li^+ zurückzuführen ist. Befindet sich kein Redoxsystem in der Lösung, so hat die Zugabe von Li^+ keinen Effekt auf die Flachbandposition. Da Li^+ ein sehr kleines reaktives Kation ist, ist es denkbar, daß es, anders als das große TBA^+, direkt an der Oberfläche adsorbiert und damit die Wechselwirkung mit dem adsorbierten Redoxsystem beeinträchtigt bzw. aufgrund seiner geringeren Größe einen geringeren Potentialabfall in der inneren Helmholtzschicht verursacht als das größere TBA^+ [Saw75, S. 194]. Ein Einfluß auf den Elektronentransfer ist dabei durchaus denkbar, vor allem, wenn man die Ergebnisse dieser Arbeit berücksichtigt.

Danach läuft der Ladungstransfer bei diesen Systemen über einen adsorbierten Zu-

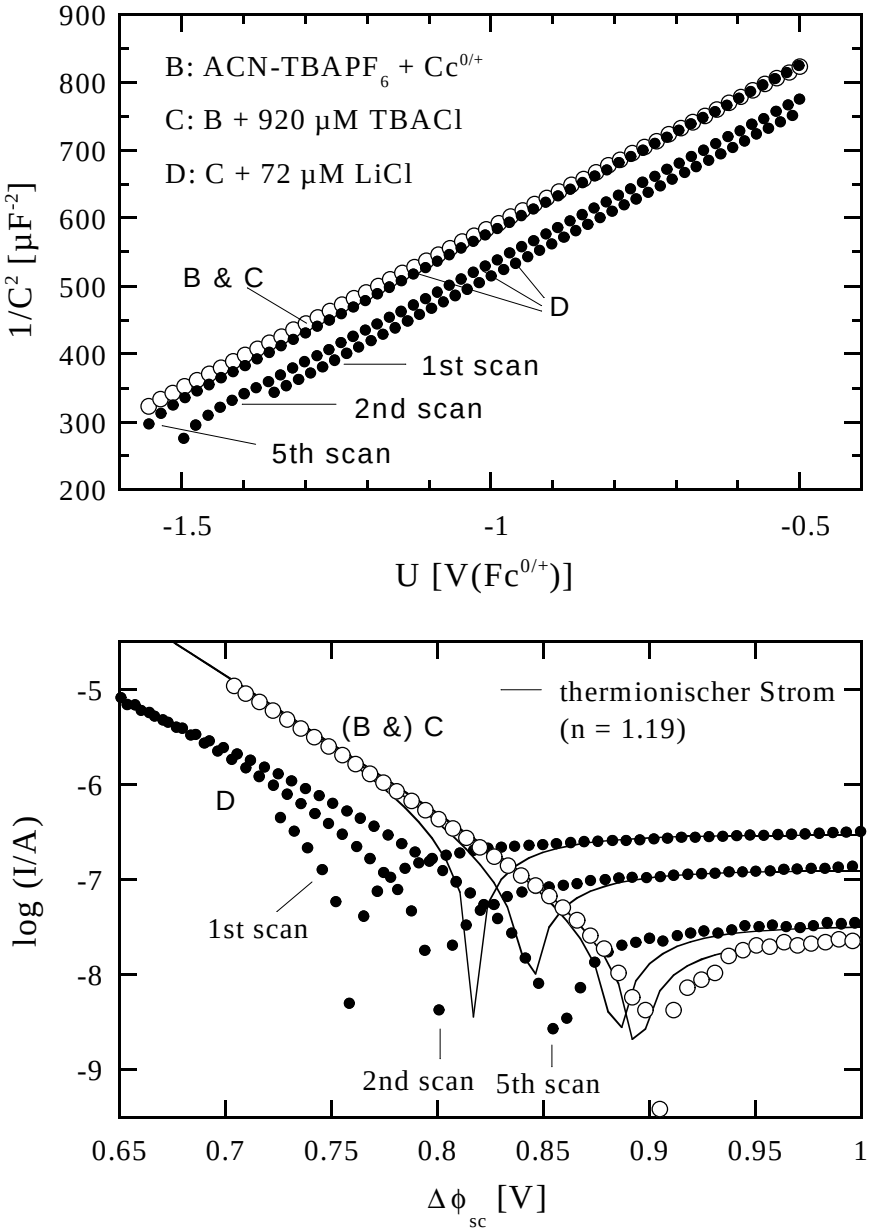


Abb. 6.6: Einfluß von Li^+ auf die Flachbandposition (oben) und das Strom-Spannungs-Verhalten (unten) einer n-GaAs Elektrode in 1.6 mmol/l Cc^0 1.3 mmol/l Cc^+und 0.3 M $TBAPF_6$. Die Messungen wurden bei 20 kHz, 10 mV/s und 200 U/min durchgeführt und von A. Meier, NREL, zur Verfügung gestellt.

stand, der offensichtlich katalytisch wirkt. Die von anderen Autoren [How94, Koh79] zur Erklärung des schnellen Ladungstransfers bei Metallocenen herangezogenen Oberflächenzustände können somit als adsorbierte Moleküle identifiziert werden. Nach Barton Smith [Meib] sind für einen derartigen Prozeß mehrere Szenarien denkbar. Nach dem wahrscheinlichsten dieser Szenarien wirkt das adsorbierte, positiv geladene Cc^+_{ad}, dessen Ladungsaustausch mit dem Halbleiter nur gering ist, als langreichweitige Coulomb'sche Haftstelle für Elektronen. Auf diese Weise bildet es eine Art von Oberflächenzustand, der Ladungen an Akzeptoren in der Lösung überträgt. Die Lebensdauer eines im Cc^+_{ad} gefangenen Elektrons hängt dabei entscheidend von der elektronischen Kopplung des Molekülorbitals, in dem es sich befindet, mit dem Halbleiter ab. Eine

Störung sowohl der Coulomb'schen Anziehung als auch der Kopplung, z.B. durch andere adsorbierende Ionen, führt zu einer geringeren Aufenthaltswahrscheinlichkeit der gefangenen Elektronen im Cc^+_{ad} und damit auch zu einem verminderten Ladungstransfer. Entsprechend können die Coulomb'sche Anziehung und die Kopplung auch von der Polarisation abhängen, wodurch die Geschwindigkeitskonstanten von Ladungstransfer und Selbstaustauschprozeß als potentialabhängig zu betrachten wäre. Die vor allem im Sperrbereich der Elektroden gefundenen Abweichungen der Meßergebnisse für den Durchtrittswiderstand R_{ct} und den Parameter der Warburgimpedanz σ_0 von den Simulationen könnten ein Hinweis auf eine solche Potentialabhängigkeit sein, da bei diesen Potentialen die Wahrscheinlichkeit, Ladungsträger aus dem Halbleiter einfangen zu können, sehr gering ist. Da die Coulomb'sche Anziehung nicht nur auf Ladungen im Halbleiter, sondern auch auf solche im Elektrolyten wirkt, könnte auf diese Weise eine Art von Injektion hervorgerufen werden, wodurch der Ladungstransferwiderstand zu kleineren Werten von den Simulationen abweicht.

Untermauert werden diese Überlegungen bezüglich der Helmholtzschicht durch eine Arbeit von Bastide et al. [Bas97], die eine Änderung der Elektronenaffinität für GaAs in Abhängigkeit vom Dipolmoment chemisorbierter Moleküle (verschiedene Derivate von Benzoesäure) gemessen haben. So finden die Autoren für ein Dipolmoment von ± 1 D (1 Debye $= 3.3 \cdot 10^{-30}$ C m) eine Änderung der Elektronenaffinität für n-GaAs von ± 150 mV. Entsprechend könnte auch die (allerdings nur schwache) Adsorption von $Fc^{0/+}$ und $Cc^{0/+}$ eine veränderte Elektronenaffinität verursachen und damit zu dem beobachteten, sehr schnellen Ladungstransfer führen. Zudem berichten die Autoren von kleineren Verschiebungen des Oberflächenpotentials für andere Halbleitermaterialien (100 mV/D für CdSe und 60 mV/D für CdTe), so daß entsprechend kleinere Werte für InP und $GaInP_2$ durchaus denkbar sind, was den langsameren Ladungstransfer im Vergleich zu n-GaAs erklären würde.

Die in der Literatur angegebenen niedrigen Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers [Pom96, Pom97, Lew91, Lew98, Faj96, Faj97, Roy97] werden alle für GaAs-, InP- und auch Si-Elektroden angegeben, die in oxidierenden Lösungen ohne Nachspülen mit HCl geätzt wurden. Weiterhin wurden alle dort angegebenen Messungen in Lösungen mit LiCl oder $LiClO_4$ durchgeführt, so daß beide diskutierten Effekte als mögliche Ursachen für die Diskrepanz zu den in dieser und anderen [Mei97, Meib, Ros92] Arbeiten gefundenen Werten betrachtet werden müssen. Detailliertere Experimente zur Bedeutung des Ätzens und des Li^+ stehen allerdings noch aus, so daß an dieser Stelle keine näheren Angaben zu den dabei ablaufenden Prozessen und den Verhältnissen an der Grenzfläche gemacht werden können. Entsprechende Untersuchungen werden voraussichtlich am NREL weitergeführt.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Die Anwendung elektrochemischer Prozesse in der Halbleitertechnologie gewinnt immer mehr an Bedeutung. So werden Halbleiter gezielt elektrochemisch geätzt, Abwässer photoelektrochemisch gereinigt, und nicht zuletzt bietet sich die Möglichkeit neuer Wege zur Nutzung und Speicherung solarer Energie mittels photoelektrochemischer Solarzellen. Welche kinetischen Einzelschritte mit welchen Geschwindigkeitskonstanten dabei ablaufen, ist häufig nicht bekannt. Experimentelle Daten zu diesem Thema sind derzeit noch rar. Um gezielt elektrochemische Prozesse und Systeme einsetzen zu können, ist die Kenntnis der ablaufenden Kinetik aber relevant. Zudem ist umstritten, wie schnell derartige Prozesse nach der Theorie überhaupt maximal sein können.

In dieser Arbeit wurden erstmals mehrere Halbleiter-Elektrolytsysteme mittels Impedanzspektroskopie unter Stromfluß vergleichend untersucht und die Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Kinetik quantitativ ermittelt. Teilergebnisse wurden bereits veröffentlicht [Mei97] bzw. sind zur Veröffentlichung eingereicht [Meia, Meib]. Bei den untersuchten Systemen handelt es sich um GaAs und InP beider Dotierungen sowie n-$GaInP_2$ in Verbindung mit den Metallocenen Ferrocen/Ferrocenium ($Fc^{0/+}$) und Cobaltocen/Cobaltocenium ($Cc^{0/+}$). Metallocene wurden hier als Redoxsysteme gewählt, da sie erstens in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Methanol löslich sind, wodurch der in wässriger Lösung häufig auftretende Nachteil der Korrosion des Halbleiters vermieden werden kann. Zweitens gelten Metallocene als nicht-adsorbierende, ideale outer-sphere Redoxsysteme, die sich gut zur Überprüfung theoretischer Vorhersagen eignen.

Die vielen Einzelergebnisse aus Impedanzspektroskopie, IMPS-, Strom-Spannungs- und Kapazitätsmessungen für das System GaAs/$Fc^{0/+}$ zeigen allerdings, daß eine Interpretation nach dem Modell des einfachen, idealen Ladungstransfers vom Halbleiter zum Redoxsystem hier nicht möglich ist. Vielmehr weisen die bei allen Systemen beobachtete konzentrations- und potentialabhängige Flachbandverschiebung sowie die thermionische Begrenzung des Stroms für n-GaAs/$Fc^{0/+}$ und n-GaAs/$Cc^{0/+}$ auf eine Reaktion unter Beteiligung von Adsorption hin. Diese Vermutung wird durch QCM- und EQCM-Untersuchungen (electrochemical quartz crystal microbalance) bestätigt, die im Rahmen einer Kooperation am NREL, Colorado, durchgeführt wurden, und bei denen eine Adsorption sowohl beider Oxidationsstufen des Cobaltocens als auch in vorläufigen Messungen der des Ferrocens auf GaAs nachgewiesen werden konnten. Die vergleichbaren Ergebnisse für die Adsorptionsenergien, die man aus den QCM-Messungen und

aus der konzentrationsabhängigen Flachbandposition erhält, weisen zudem darauf hin, daß die Flachbandverschiebung durch die Adsorption hervorgerufen wird, und nicht, wie häufig diskutiert, durch die Aufladung von Oberflächenzuständen.

Auf der Grundlage dieser Meßergebnisse wurde ein umfassendes kinetisches Modell entwickelt, welches die Wirkung der Flachbandverschiebung auf die Geschwindigkeitskonstanten und auf die Kopplung von kapazitiven und Faraday'schen Strömen berücksichtigt. Die bei den Potentialsprungmessungen und den QCM-Messungen gemachte Beobachtung, daß die Ad- und Desorption sehr langsame Prozesse sind, in den Impedanzspektren aber bei fast allen Potentialen eine durch Diffusionsbegrenzung verursachte Warburgimpedanz auftritt, führt zu einem Modellansatz, bei dem ein Selbstaustauschprozeß zwischen adsorbierten oxidierten und freien reduzierten Molekülen (und umgekehrt) eine entscheidende Rolle spielt. Ist dieser Selbstaustauschprozeß schneller als die Ad- und Desorption, so wird der Ladungstransfer über diesen Zwischenschritt abgewickelt. Eine Hemmung durch langsame Ad- und Desorption wird demnach nicht erwartet und auch in den Experimenten nicht beobachtet. Geschwindigkeitskonstanten für den Selbstaustausch unter freien, nicht-adsorbierten Molekülen der Metallocene sind bekannt und liegen in einer Größenordnung von $10^{-14} - 10^{-15}$ cm^3 s^{-1}. Unter der Annahme ähnlicher Werte für den Selbstaustausch zwischen adsorbierten und freien Molekülen ergibt sich damit eine Zeitkonstante für diesen Prozeß, die in der Größenordnung derjenigen des hochfrequenten kapazitiven Halbkreises der Impedanzspektren liegt. Aus diesem Grund kann die durch den zusätzlichen Prozeß bestimmte Zeitkonstante nur bei den sehr niedrigdotierten n-InP Elektroden deutlich aufgelöst werden. In den Spektren der anderen Systeme bewirkt der zusätzliche Prozeß lediglich ein Abflachen des niederfrequenten Teils des kapazitiven HF-Halbkreises, wodurch die Bestimmung der Zeitkonstanten der Impedanz und der Admittanz nur mit großen Fehlern möglich ist.

Um Informationen über die kinetischen Größen aus den Impedanzmessungen der untersuchten Systeme zu erhalten, wurde ein Simulationsprogramm für das entwickelte kinetische Modell erstellt. Darin ist auch eine Gleichung zur Bestimmung der Flachbandposition unter Stromfluß implementiert, die mit Hilfe energetischer Betrachtungen der ablaufenden Prozesse abgeleitet werden konnte. Die gute Übereinstimmung von Simulationen und Meßergebnissen kann als Bestätigung des erstellten Modells für den Ladungstransfer bei diesen Systemen bewertet werden. Lediglich die Potentialabhängigkeit der ohnehin stark fehlerbehafteten Zeitkonstanten der Impedanz und der Admittanz läßt sich in einigen Fällen weniger gut wiedergeben, was auch an in den Simulationen nicht berücksichtigten Oberflächeneffekten liegen kann. Die aus den Simulationen hervorgehenden Werte für die Geschwindigkeitskonstanten des Selbstaustauschprozesses stimmen aber größenordnungsmäßig gut mit den in der Literatur angegebenen Werten für diesen Prozeß überein, so daß auch hier von einer qualitativen Übereinstimmung von Messung und Modell gesprochen werden kann. Nach diesem Modell ist eine Betrachtung der Metallocene als nicht-adsorbierende, ideale outer-sphere Redoxsysteme nicht gerechtfertigt. Weiterhin werden hier die zur Erklärung des schnellen Ladungstransfers mit Metallocenen häufig herangezogenen Oberflächenzustände als adsorbierte Redoxmoleküle identifiziert.

Mit den aus den Simulationen hervorgehenden quantitativen Werten für die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers stehen nunmehr experimentelle Daten für die

Überprüfung theoretischer Modelle zur Berechnung maximal möglicher Geschwindigkeitskonstanten zur Verfügung. Danach unterstützen die hohen Werte der thermionisch begrenzten Systeme von etwa 10^{-14} cm^4 s^{-1} eher die Voraussagen von Smith et al., wonach unter Berücksichtigung verschiedener realitätsnaher Bedingungen Werte in gerade dieser Größenordung zu erwarten sind. Die Angaben von Lewis et al. von $10^{-16} - 10^{-17}$ cm^4 s^{-1} werden dagegen um $2 - 3$ Größenordnungen übertroffen.

Die Erweiterung des Vergleichbarkeitsprinzips für n- und p-Elektroden auf Reaktionen mit Beteiligung beider Bänder führt zur Erklärung der beobachteten Übereinstimmung von Impedanz- und IMPS-Spektren für derartige Prozesse. Voraussetzung ist dabei das Verbot von Rekombination im Elektrodeninnern, d.h. die Ladungstransferprozesse sind auch unter Belichtung reine Majoritätsladungsträgerprozesse. In solchen Fällen lassen sich IMPS-Spektren durch Multiplikation mit einem Widerstand mit dem Faraday'schen Teil der bei gleichen Teilstromdichten aufgenommenen Impedanzspektren in Übereinstimmung bringen. Dabei entspricht der Widerstand gerade dem Ladungsdurchtrittswiderstand. Eine Beschränkung auf nicht-thermionisch begrenzte Systeme, wie es beim ursprünglichen Vergleichbarkeitsprinzip für reine Valenzband- oder reine Leitungsbandreaktionen der Fall ist, ist hier nicht gegeben.

Durch die Kopplung des thermionischen Modells mit dem kinetischen Modell ist die Klärung eines Widerspruchs gelungen, der bei Systemen mit thermionisch begrenztem Strom auftritt. So sollte die Struktur der Impedanzspektren nach dem thermionischen Modell nur aus einem kapazitiven Halbkreis mit einem Durchmesser, der gerade gleich dem thermionischen Widerstand ist, bestehen. Tatsächlich mißt man aber bei thermionisch begrenzten Systemen wie n-GaAs mit $Fc^{0/+}$, $Cc^{0/+}$ oder auch bei der Wasserstoffentwicklung an n-GaAs eine Struktur in den Spektren, die auf die Kinetik zurückgeführt werden muß. Nach dem gekoppelten Modell ist diese kinetische Struktur solange zu erwarten, wie die tatsächliche Elektronenkonzentration an der Oberfläche nicht gravierend durch die schnelle Kinetik abnimmt. Eine Abschätzung, ab welchen Geschwindigkeitskonstanten eine Verarmung an der Oberfläche auftritt, ist nach dem gekoppelten Modell möglich und ergibt Werte $> 10^{-5}$ cm^3 s^{-1}, was nach Umrechnung für die hier betrachteten Systeme einem Wert von etwa $> 8 \cdot 10^{-13}$ cm^4 s^{-1} entspricht.

Abschließend kann festgestellt werden, daß im Rahmen dieser Arbeit die Annahme, Metallocene seien nicht-adsorbierende, ideale outer-sphere Redoxsysteme, widerlegt werden konnte. Gleichzeitig wurde ein umfassendes kinetisches Modell entwickelt, mit dem die vielen unterschiedlichen Einzelergebnisse gut erklärbar sind. Als Ergebnis von Simulationen, die nach diesem kinetischen Modell angefertigt wurden, ergeben sich für die untersuchten thermionisch begrenzten Systeme Geschwindigkeitskonstanten in einer Größenordnung von 10^{-14} cm^4 s^{-1}, wodurch in der strittigen Frage nach den maximal möglichen Geschwindigkeitskonstanten die theoretischen Berechnungen von Barton Smith untermauert werden.

Anhang A

Zur Auswertung von Mott-Schottky-Messungen

In der Regel werden Mott-Schottky-Messungen im Sperrbereich einer Elektrode durchgeführt. In diesem Potentialbereich kann das hochfrequente Verhalten der Elektrode zufriedenstellend mit Hilfe eines Widerstands in Serie mit der Kapazität C beschrieben und nach Ersatzschaltbild EC0 (siehe Abb. 2.6) ausgewertet werden. Bei Messungen unter Stromfluß reicht dieses Ersatzschaltbild allerdings häufig nicht aus, um die Kapazität korrekt zu bestimmen. Vielmehr muß hier ein Widerstand parallel zur Kapazität berücksichtigt werden. Während sich also im Sperrbereich die Kapazität einfach aus dem gemessenen Imaginärteil der Impedanz gemäß

$$\frac{1}{C^2} = (\omega\, Z'')^2 \tag{A.1}$$

berechnen läßt, muß im Stromdurchlaßbereich auch der gemessene Realteil zur korrekten Bestimmung von C herangezogen werden. Dazu wird zunächst die Gl. 2.28, die die Impedanz des Ersatzschaltbilds EC1 aus Abb. 2.7 beschreibt, in Real- und Imaginärteil aufgeteilt und der Imaginärteil nach R_p aufgelöst.

$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega\, C\, R_p)^2} \tag{A.2a}$$

$$Z'' = -\frac{\omega\, C\, R_p^2}{1 + (\omega\, C\, R_p)^2} \quad \Rightarrow \quad R_p^2 = -\frac{Z''}{\omega\, C + (\omega\, C)^2\, Z''} \tag{A.2b}$$

Durch Einsetzen von R_p in Z' und Auflösen nach C erhält man einen Ausdruck für die Kapazität, in dem der gemessene Realteil der Impedanz berücksichtigt wird:

$$C = \frac{Z''\,\omega}{(Z' - R_s)^2\,\omega^2 + Z''^2\,\omega^2} \tag{A.3}$$

Die so für die Auswertung der Mott-Schottky-Messungen zu benutzende Gleichung:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{[(Z' - R_s)^2\,\omega^2 + Z''^2\,\omega^2]^2}{Z''^2\,\omega^2} \tag{A.4}$$

geht für den Fall, daß der Realteil der Impedanz mit dem Serienwiderstand übereinstimmt, in Gleichung A.1 über. Dies trifft z.B. für den Sperrbereich einer Elektrode zu.

Anhang B

Adsorption

B.1 Adsorptionsisotherme

Die konzentrationsabhängigen Messungen des Flachbandpotentials am System GaAs/ $Fc^{0/+}$ zeigen, daß in diesem Fall kein Langmuir'sches Adsorptionsverhalten [Cau73] vorliegt. Eine logarithmische Abhängigkeit über einen großen Konzentrationsbereich, wie sie hier vorliegt, erhält man, wenn neben den für eine Adsorption üblichen Termen der Freien Energie noch ein zusätzlicher Term berücksichtigt wird, der die Wechselwirkung der freien Moleküle mit den bereits adsorbierten beschreibt. Dieser Term kann positiv sein, was gleichbedeutend mit einer abstoßenden Wechselwirkung ist, d.h. die bereits adsorbierten Moleküle verringern die Affinität zur Adsorption nachfolgender Moleküle. Entsprechend führt ein negatives Vorzeichen zur verstärkten Adsorption, wenn bereits einige Moleküle adsorbiert sind. Die folgende Gleichung beschreibt diesen Beitrag der Wechselwirkung zur Freien Energie des Systems:

$$G_{ww} = \frac{1}{2}\,\mathrm{F}\,C_{ww}\,(z_+\theta_+ + z_0\theta_0)^2 \tag{B.1}$$

Die Stärke der Wechselwirkung wird durch $C_{ww}z_+$ und $C_{ww}z_0$ beschrieben und kann somit für die oxidierte und die reduzierte Form unterschiedlich sein. Im Folgenden wird allerdings der vereinfachte Fall mit $z_+ = z_0 = 1$ betrachtet, also mit gleich starker Wechselwirkung für beide Spezies. Der Beitrag zur Freien Energie der Adsorption ist dann für beide Redoxformen gleich und durch Gl. B.2 gegeben:

$$\frac{\partial G_{ww}}{\partial \theta_+} = \frac{\partial G_{ww}}{\partial \theta_0} = \mathrm{F}\,C_{ww}\,(\theta_+ + \theta_0) \tag{B.2}$$

Insgesamt erhält man damit für die Freie Energie der Adsorption des Ferroceniums:

$$\Delta G_+ = \mathrm{R}T\ln\theta_+ - \mathrm{R}T\ln(1-\theta_0-\theta_+) + \mathrm{F}\,C_{ww}\,(\theta_+ + \theta_0) - \mathrm{R}T\ln c_{ox} + \Delta G_+^0 \tag{B.3}$$

und derjenigen des Ferrocens:

$$\Delta G_0 = \mathrm{R}T\ln\theta_0 - \mathrm{R}T\ln(1-\theta_0-\theta_+) + \mathrm{F}\,C_{ww}\,(\theta_+ + \theta_0) - \mathrm{R}T\ln c_{red} + \Delta G_0^0 \tag{B.4}$$

Im Gleichgewichtsfall sind beide Terme gleich Null. Da die konzentrationsabhängigen Messungen des Flachbandpotentials unter Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt wurden, wird im Weiteren nur dieser Fall betrachtet.

Aus der Differenz der Gleichungen B.3 und B.4 ergibt sich der folgende Ausdruck für das Verhältnis der Bedeckungsgrade. Dabei kennzeichnet der hochgestellte Index 0 die entsprechende Größe unter Gleichgewichtsbedingung.

$$\frac{\theta_0^0}{\theta_+^0} = \frac{c_{red}^0}{c_{ox}^0}\,\frac{\beta_0}{\beta_+} = B \tag{B.5}$$

mit den Abkürzungen:

$$\beta_0 = \exp\!\left(\frac{-\Delta G_0^0}{\mathrm{R}T}\right) \qquad \text{und} \qquad \beta_+ = \exp\!\left(\frac{-\Delta G_+^0}{\mathrm{R}T}\right) \tag{B.6}$$

Ersetzt man θ_0^0 in $\Delta G_+ = 0$ (Gl. B.4) durch den Ausdruck aus Gl. B.5, so läßt sich die Gleichung nach $\ln c_{ox}^0$ auflösen:

$$\ln c_{ox}^0 = \ln \frac{\theta_+^0}{1-(1+B)\theta_+^0} + \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\,C_{ww}(B+1)\,\theta_+^0 + \frac{\Delta G_+^0}{\mathrm{R}T} \tag{B.7}$$

Für die beiden Sonderfälle, die beim System GaAs/$\mathrm{Fc}^{0/+}$ untersucht wurden, nämlich $c_{red} = 0$ und $c_{red} = c_{ox}$, vereinfacht sich diese Gleichung zu:

(a) $\quad c_{red} = 0 \;\Rightarrow\; B = 0$

$$\ln c_{ox}^0 = \ln \frac{\theta_+^0}{1-\theta_+^0} + \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\,C_{ww}\,\theta_+^0 + \frac{\Delta G_+^0}{\mathrm{R}T} \tag{B.8}$$

(b) $\quad c_{red} = c_{ox} \;\Rightarrow\; B = \dfrac{\beta_0}{\beta_+}$

$$\ln c_{ox}^0 = \ln \frac{\theta_+^0}{1-\left(1+\frac{\beta_0}{\beta_+}\right)\theta_+^0} + \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{R}T}\,C_{ww}\left(\frac{\beta_0}{\beta_+}+1\right)\theta_+^0 + \frac{\Delta G_+^0}{\mathrm{R}T} \tag{B.9}$$

Diese Gleichungen beschreiben Adsorptionsisothermen, die bei geeigneter Wahl von C_{ww} über einen weiten Konzentrationsbereich ein logarithmisches Verhalten aufweisen. Für $C_{ww} = 0$ ergibt sich das bekannte Langmuir'sche Adsorptionsverhalten.

B.2 Flachbandpotential unter Stromfluß

Wird das Flachbandpotential einer Elektrode durch die Adsorption einer Spezies beeinflußt, so kann dies auch zu einer Verschiebung der Bandposition unter Stromfluß führen, da sich dann die Adsorption nicht mehr im Gleichgewicht befindet. Läßt man neben der Ad- und Desorption auch einen Selbstaustauschprozeß zu, wie er für die Interpretation der Meßergebnisse am System GaAs/$Fc^{0/+}$ eingeführt wird, so muß auch dieser bei der Berechnung des Flachbandpotentials berücksichtigt werden. Mit Hilfe der Energiebilanz der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche läßt sich diese Berechnung durchführen. In Abb. B.1 sind alle zu berücksichtigenden Prozesse und Einflüsse aufgezeigt. Dabei wird dem System durch die Polarisation (-F δU_E) und unter Belichtung auch durch das Licht ($\Delta G_{h\nu}$) Energie zugeführt, wobei die durch das Licht erzeugten Löcher direkt zur Veränderung des Bedeckungsgrades führen, während die erzeugten Elektronen durch das elektrische Feld der Raumladungszone ins Halbleiterinnere gelangen und damit keinen Einfluß auf die Energetik der Grenzfläche haben. Bei kathodischer Polarisation werden Elektronen an die Oberfläche gebracht (ΔG_e), welche die oxidierte Spezies reduzieren (ΔG_c). Die so gebildete reduzierte Form kann entweder auf der Oberfläche adsorbiert bleiben, desorbieren ($-\Delta G_0$, s. Gl. B.4), oder durch die Selbstaustauschreaktion durch die oxidierte Form ersetzt werden (ΔG_{se}). Zusätzlich kann durch Adsorption der oxidierten Form die Freie Energie erhöht werden (ΔG_+, s. Gl. B.3).

Weiterhin muß unter Stromfluß die energetische Wirkung der Polarisation sowie des durch die kinetischen Prozesse veränderten Bedeckunsgrades auf die Bandverbiegung berücksichtigt werden. So verringert sich diese z.B. an einer n-Elektrode durch die Zunahme von θ_+ unter Belichtung wegen der positiven Bandverschiebung:

$$\begin{aligned} \Delta G_{sc} &= \mathrm{F}\,\Delta\phi_{sc} + \Delta G^0_{sc} = \mathrm{F}\,(U_E - U_{fb}) + \Delta G^0_{sc} \\ &= \mathrm{F}\,(\delta U_E - \delta U_{fb}) \qquad \text{mit} \qquad \Delta G^0_{sc} = -\mathrm{F}\,(U^0_E - U^0_{fb}) \end{aligned} \tag{B.10}$$

In Abb. B.2 ist dies beispielhaft für den Einfluß des Lichts auf die Bandverbiegung einer n-Elektrode ohne Polarisationsänderung dargestellt. Für eine p-dotierte Elektrode ist die Bandverbiegung per Definition negativ [Bar91], so daß hier eine positive Flachbandverschiebung zu einer Vergrößerung der negativen Bandverbiegung führt. Der Term ΔG_{sc} berücksichtigt die effektive Änderung der Bandverbiegung durch alle stattfindenden kinetischen Prozesse.

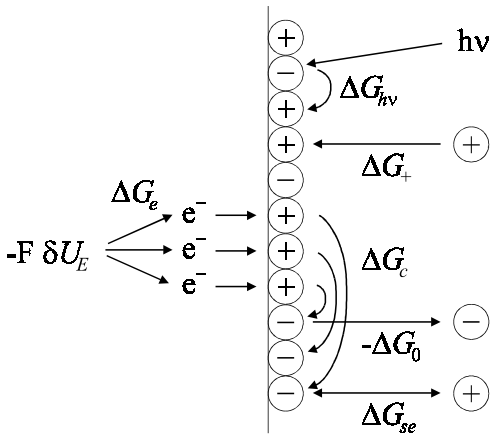


Abb. B.1: Energiebilanz für das Adsorptionsmodell mit Selbstaustauschprozeß unter Stromfluß. Durch die Polarisation δU_E und die Belichtung hν wird dem System Energie von Außen zugeführt, was zur energetischen Veränderung der Grenzfläche führt. Näheres zu den einzelnen Termen im Text.

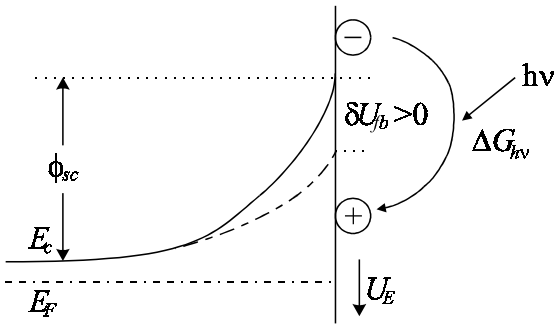


Abb. B.2: Wirkung der Bedeckungsgradänderung auf die Bandverbiegung am Beispiel einer belichteten n-Elektrode ohne Polarisationsänderung. Die positive Änderung δU_{fb} führt gemäß Gl. B.10 $\Delta G_{sc} = \mathrm{F}(\delta U_E - \delta U_{fb})$ zu einem negativen ΔG_{sc}.

Demnach ist die Bilanz der Freien Energie der Grenzfläche durch Gl. B.11 gegeben:

$$-\,\mathrm{F}\,\delta U_E + \Delta G_{h\nu} \;=\; \Delta G_e + \Delta G_c + \Delta G_{se} + \Delta G_+ - \Delta G_0 - \Delta G_{sc} \tag{B.11}$$

Durch am NREL durchgeführte QCM-Messungen unter Stromfluß weiß man, daß sich beim System GaAs/$\mathrm{Cc}^{0/+}$ der Gesamtbedeckungsgrad selbst im Diffusionsgrenzstrom nicht verändert [Meib]. Dieses Ergebnis weist entweder auf ein Gleichgewicht zwischen Ad- und Desorption der einzelnen Spezies hin, oder auf Ad- und Desorptionsprozesse, die sehr viel langsamer sind als der Selbstaustauschprozeß. In beiden Fällen wird durch die Ad- und Desorption daher nur die Gleichgewichtsbandposition bestimmt, unter Stromfluß können diese Prozesse dagegen vernachlässigt werden.

Die Freien Energien der anderen zu berücksichtigenden Prozesse setzen sich wie folgt zusammen:

(a) Belichtung

$$\Delta G_{h\nu} = \mathrm{R}T\,(\ln\theta_+ - \ln\theta_0) + \Delta G^0_{h\nu} \tag{B.12}$$

(b) Polarisation

$$\Delta G_e = \mathrm{R}T\,\ln\frac{n_s}{n_s^0} \tag{B.13}$$

(c) Ladungsdurchtritt

$$\Delta G_c = \mathrm{R}T\,(-\ln\theta_+ + \ln\theta_0 - \ln\frac{n_s}{n_s^0}) + \Delta G^0_c \tag{B.14}$$

(d) Selbstaustausch

$$\Delta G_{se} = \mathrm{R}T\,(\ln\theta_+ - \ln\theta_0 - \ln c_{ox} + \ln c_{red}) + \Delta G^0_{se} \tag{B.15}$$

Eingesetzt in Gl. B.11 und unter Berücksichtigung der Gl. B.10 ergibt sich die Flachbandverschiebung unter Belichtung zu:

$$\delta U^h_{fb} = \frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{F}}\left(\ln\frac{c_{ox}}{c_{red}} + \ln\frac{\theta_+}{\theta_0}\right) - \frac{\Delta G^0_c}{\mathrm{F}} - \frac{\Delta G^0_{se}}{\mathrm{F}} + \frac{\Delta G^0_{h\nu}}{\mathrm{F}} \tag{B.16}$$

und ohne Belichtung zu:

$$\delta U^d_{fb} = \frac{\mathrm{R}T}{\mathrm{F}}\left(\ln\frac{c_{ox}}{c_{red}}\right) - \frac{\Delta G^0_c}{\mathrm{F}} - \frac{\Delta G^0_{se}}{\mathrm{F}} \tag{B.17}$$

Die stationäre Flachbandposition setzt sich demnach zusammen aus dem durch die Adsorption bestimmten Gleichgewichtswert und der potentialabhängigen Verschiebung aus Gl. B.16 bzw. Gl. B.17. Dabei liefern nur die potentialabhängigen Terme einen Beitrag zur Impedanz.

Abschließend müssen noch die Gleichgewichtswerte für die Freien Energien bestimmt werden. Im Dunkeln gilt für $U_E = U_0$:

$$\Delta G_c = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta G_c^0}{\mathrm{R}T} = \ln \frac{\theta_+^0}{\theta_0^0} \overset{\text{Gl. 4.20}}{=} \ln \frac{c_{ox}^0 \, k_{se}^-}{c_{red}^0 \, k_{se}^+} \tag{B.18}$$

$$\Delta G_{se} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta G_{se}^0}{\mathrm{R}T} = \ln \frac{c_{ox}^0 \, \theta_0^0}{c_{red}^0 \, \theta_+^0} \overset{\text{Gl. B.18}}{=} \ln \frac{k_{se}^+}{k_{se}^-} \tag{B.19}$$

Dabei sind die mit der hochgestellten Null gekennzeichneten Konzentrationen die vorgegebenen Konzentrationen in der Lösung. Wird bei einer belichteten Elektrode der Rekombinationsstrom allein durch Majoritätsladungsträger getragen, so gilt zwar Gleichung B.18 nach wie vor, allerdings mit einem anderen Verhältnis der Bedeckungsgrade. Dieses wird durch die Stromdichte bei $U_E = U_0$ bestimmt.

Weiterhin ist unter Belichtung die Freie Energie der Selbstaustauschreaktion bei $U_E = U_0$ nicht mehr Null, sondern gleich der durch die Belichtung erzeugten Freien Energie. Aus der Bedingung, daß bei der Photospannung die Selbstaustauschreaktion Null ist, erhält man allerdings für den Gleichgewichtswert der Freien Energie für diesen Prozeß ebenfalls den Ausdruck der Gl. B.19. Damit läßt sich dann auch $\Delta G_{h\nu}^0$ bestimmen:

$$\begin{aligned} \Delta G_{h\nu} &= \Delta G_{se} \qquad \text{bei} \qquad U_E = U_0 \\ \Rightarrow \qquad & \frac{\Delta G_{h\nu}^0}{\mathrm{R}T} = -\ln \frac{c_{ox}^{0,ph}}{c_{red}^{0,ph}} + \frac{\Delta G_{se}^0}{\mathrm{R}T} \overset{\text{Gl. B.19}}{=} \ln \frac{c_{red}^{0,ph} \, k_{se}^+}{c_{ox}^{0,ph} \, k_{se}^-} \end{aligned} \tag{B.20}$$

Der hochgestellte Index „$0, ph$“ kennzeichnet dabei die Konzentrationen beim Redoxpotential der Lösung unter Belichtung.

Anhang C

Simulationsergebnisse

n-GIP/GaAs mit Cobaltocen

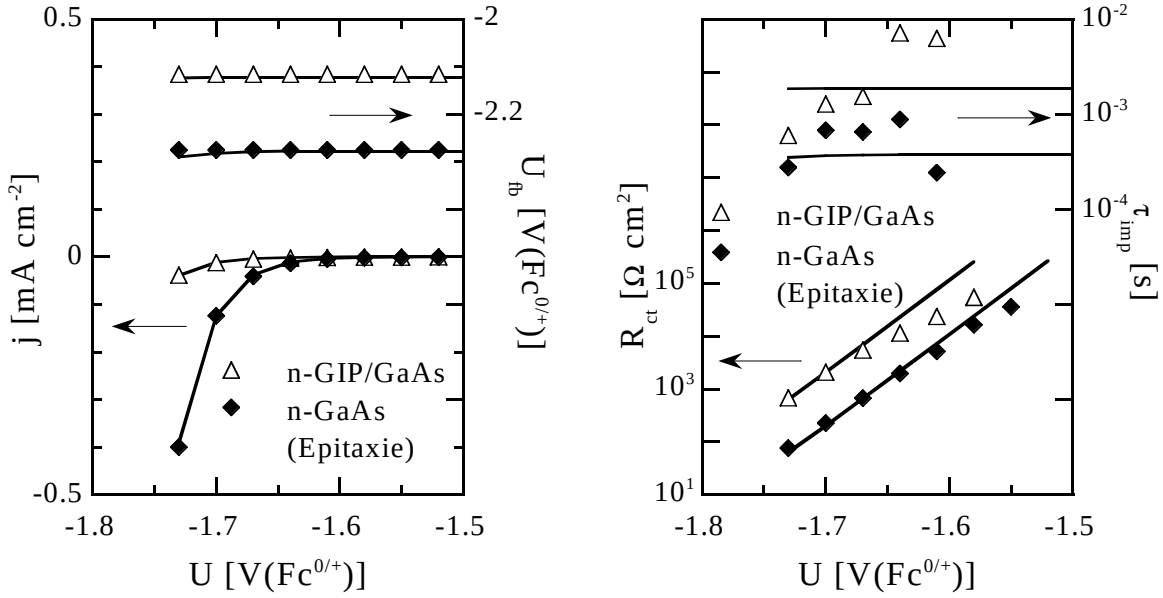
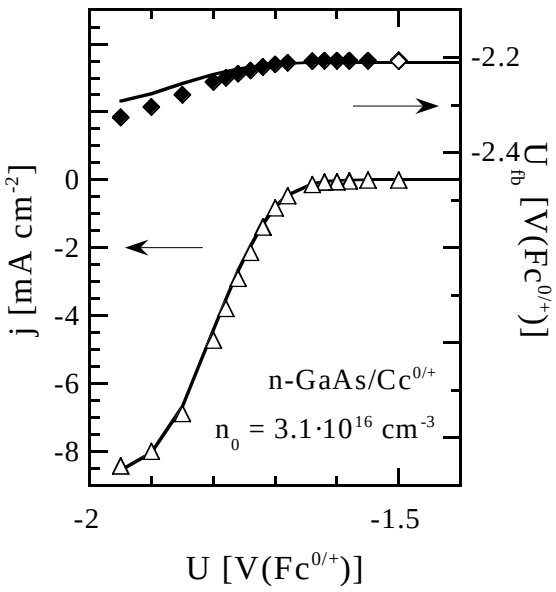


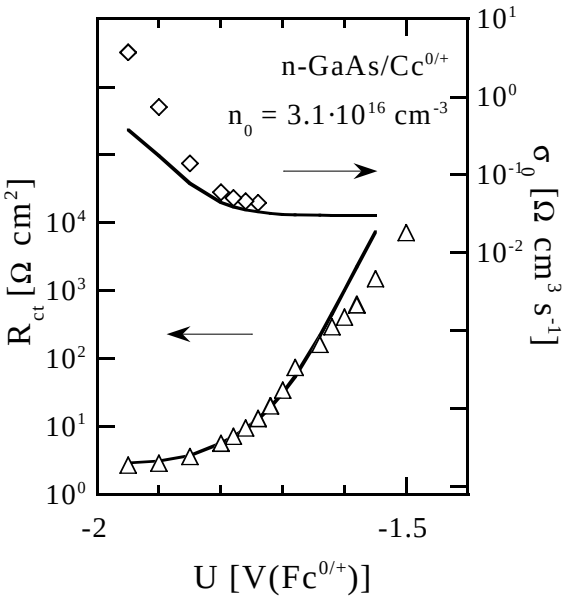
Abb. C.1: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für n-GIP/GaAs (△) und n-GaAs (◆) (Epitaxien, NREL) mit $Cc^{0/+}$ im Dunkeln. *Links:* Stromdichte und Flachbandpotential; *rechts:* Durchtrittswiderstand und Zeitkonstante der Impedanz. Das Redoxpotential der Lösung beträgt −1.21 V($Fc^{0/+}$). Folgende kinetische Parameter und Systemgrößen gehen in die Simulationen (——) ein:

beide:			n-GIP/GaAs:			n-GaAs (Epitaxie):		
N_{ad}	=	$4.0 \cdot 10^{14}$ cm^{-2}	k_{se}^{-}	=	$6.8 \cdot 10^{-17}$ cm^3 s^{-1}	k_{se}^{-}	=	$6.8 \cdot 10^{-17}$ cm^3 s^{-1}
n_0	=	$1.3 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}	k_{se}^{+}	=	$5.0 \cdot 10^{-16}$ cm^3 s^{-1}	k_{se}^{+}	=	$5.0 \cdot 10^{-16}$ cm^3 s^{-1}
c_{ox}	=	$3.6 \cdot 10^{19}$ cm^{-3}	k_c^0	=	$2.6 \cdot 10^{-11}$ cm^3 s^{-1}	k_c^0	=	$1.7 \cdot 10^{-7}$ cm^3 s^{-1}
c_{red}	=	$4.2 \cdot 10^{17}$ cm^{-3}	U_{fb}^0	=	−2.12 V($Fc^{0/+}$)	U_{fb}^0	=	−2.27 V($Fc^{0/+}$)

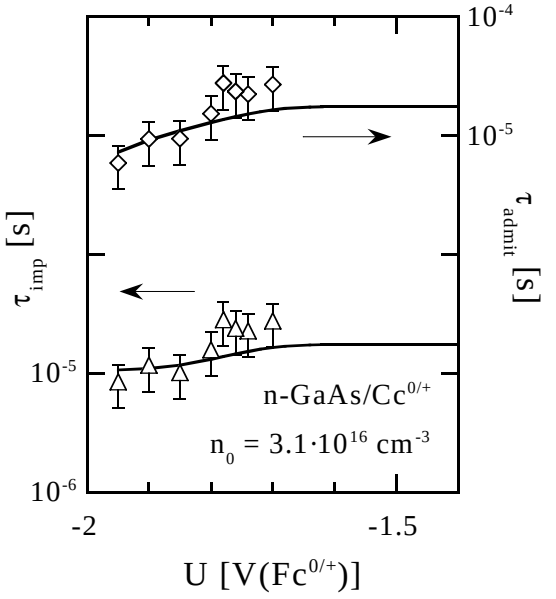
Niedrigdotiertes n-GaAs mit Cobaltocen



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇ gemessen, ◆ hypothetisch)



(b) Durchtrittswiderstand (△) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)

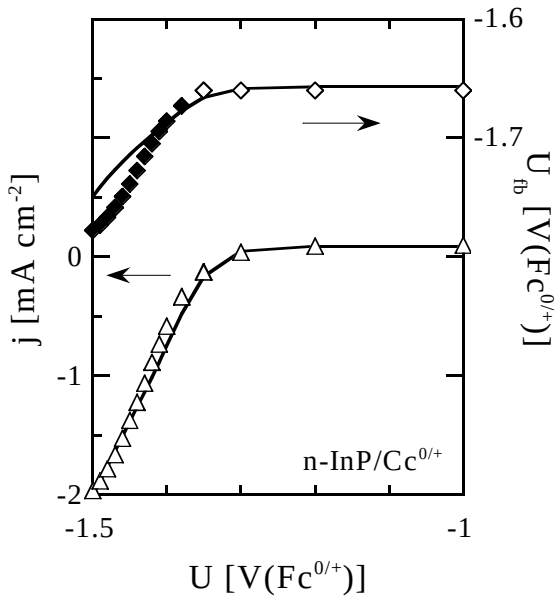


(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

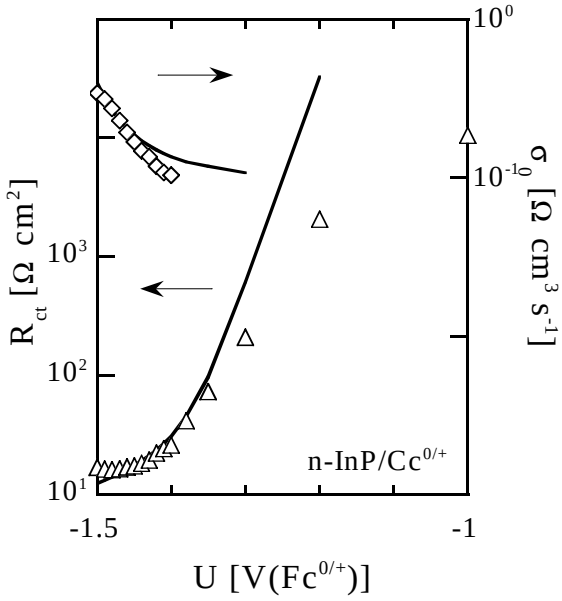
Abb. C.2: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für die niedrigdotierte n-GaAs Elektrode mit $Cc^{0/+}$ (Symbole) im Dunkeln. Die durchgezogenen Linien sind die Simulationen nach dem kinetischen Modell, wobei im Stromanstiegsbereich eine hypothetische Flachbandpotentialverschiebung in die Simulationen eingerechnet wird (◆). Die Simulationen sind mit den unten angegebenen kinetischen Parametern und Systemgrößen erstellt worden.

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 6.8 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 5.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{c}^{0} &= 4.0 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 4.0 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
n_0 &= 3.1 \cdot 10^{16}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 9.0 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 1.0 \cdot 10^{19}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= -2.21\ \mathrm{V(Fc^{0/+})}
\end{aligned}
$$

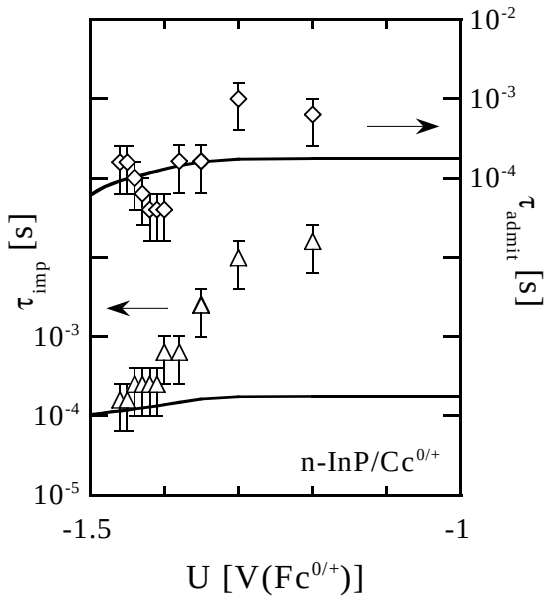
n-InP mit Cobaltocen



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇ gemessen, ◆ hypothetisch)



(b) Durchtrittswiderstand (△) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)

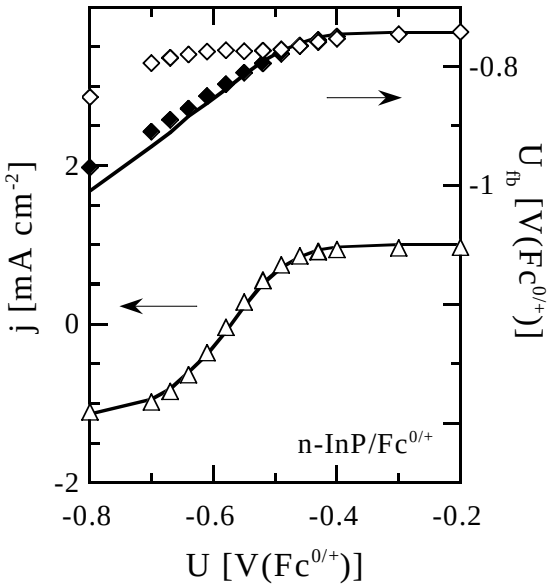


(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

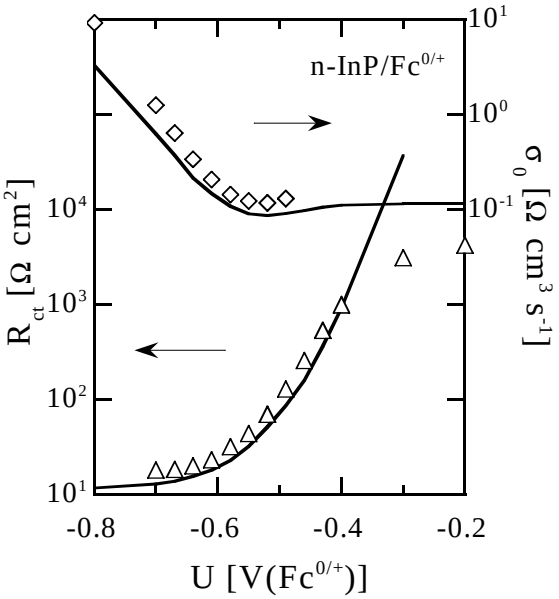
Abb. C.3: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für n-InP mit Cc$^{0/+}$ im Dunkeln (Symbole). In die Simulationen nach dem kinetischen Modell (——) geht im Stromanstiegsbereich eine hypothetische Flachbandpotentialverschiebung in die Simulationen ein (◆). Mit folgenden kinetischen Parametern und Systemgrößen erhält man akzeptable Simulationen:

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 1.0 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 2.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{c}^{0} &= 1.4 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 4.0 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
n_0 &= 5.0 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 2.8 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 2.8 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= -1.63\ \mathrm{V(Fc^{0/+})}
\end{aligned}
$$

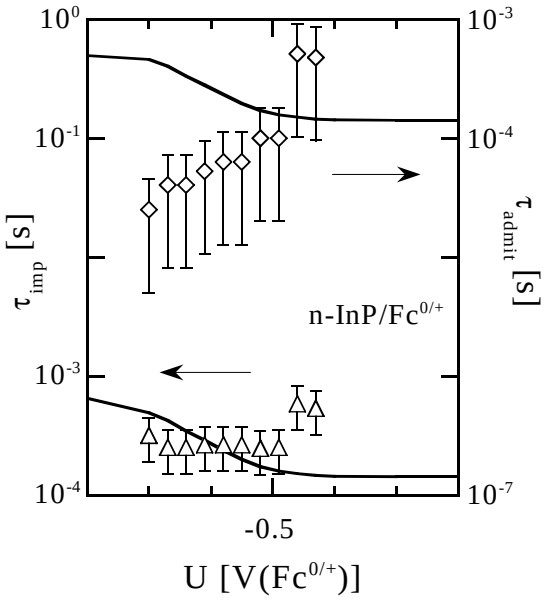
n-InP mit Ferrocen



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇ gemessen, ◆ hypothetisch)



(b) Durchtrittswiderstand (△) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)

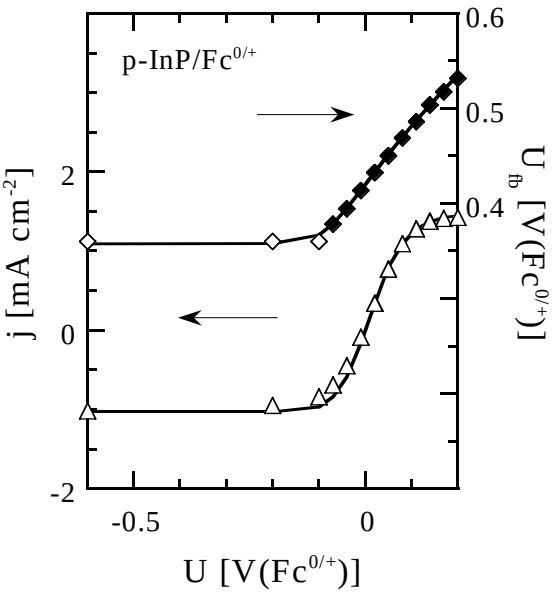


(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

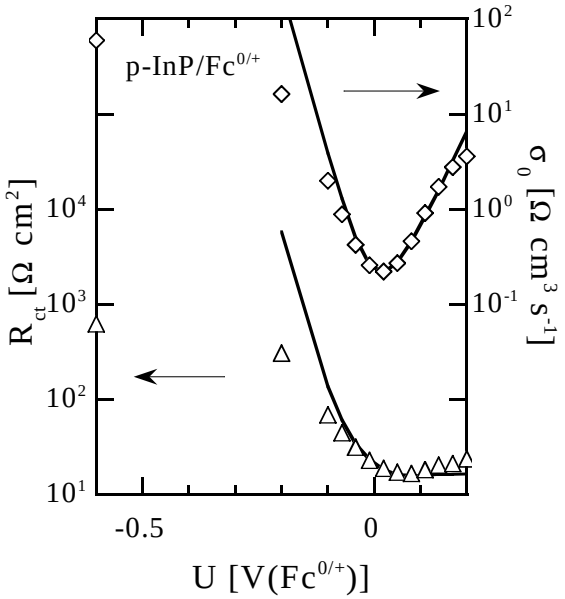
Abb. C.4: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für die belichtete n-InP Elektrode mit $Fc^{0/+}$ (Symbole). Bei den Simulationen nach dem kinetischen Modell (——) wurde eine hypothetische Flachbandverschiebung berücksichtigt (◆). Die Simulationen sind mit den unten angegebenen kinetischen Parametern und Systemgrößen erstellt worden.

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 3.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 5.0 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{c}^{0-} &= 1.2 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 3.4 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
n_0 &= 5.0 \cdot 10^{15}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 1.2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 1.5 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= -0.74\mathrm{V(Fc^{0/+})} \\
j_{ph} &= 1.00\ \mathrm{mA\ cm^{-3}}
\end{aligned}
$$

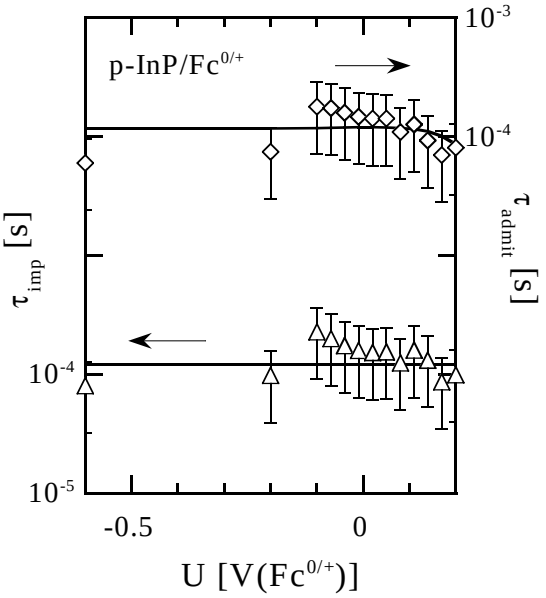
p-InP mit Ferrocen



(a) Stromdichte (△) und Flachbandpotential (◇ gemessen, ◆ hypothetisch)



(b) Durchtrittswiderstand (△) und Parameter der Warburgimpedanz (◇)



(c) Zeitkonstante der Impedanz (△) und der Admittanz (◇)

Abb. C.5: Potentialabhängigkeiten der aus den Impedanzspektren erhaltenen physikalischen Größen für p-InP mit $Fc^{0/+}$ im Dunkeln (Symbole). Eingezeichnet sind ebenfalls die Simulationen nach dem kinetischen Modell (——), wobei im Stromanstiegsbereich eine hypothetische Flachbandpotentialverschiebung in die Simulationen eingerechnet wird (◆). Die Simulationen sind mit den folgenden kinetischen Parametern und Systemgrößen erstellt worden:

$$
\begin{aligned}
k_{se}^{-} &= 3.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{se}^{+} &= 3.0 \cdot 10^{-15}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
k_{v}^{0-} &= 4.0 \cdot 10^{-18}\ \mathrm{cm^3\ s^{-1}} \\
N_{ad} &= 3.4 \cdot 10^{14}\ \mathrm{cm^{-2}} \\
p_0 &= 1.4 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{ox} &= 1.2 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
c_{red} &= 1.5 \cdot 10^{18}\ \mathrm{cm^{-3}} \\
U_{fb}^{0} &= 0.42\ \mathrm{V(Fc^{0/+})}
\end{aligned}
$$

Literaturverzeichnis

[All91] Allongue, P.; Blonkowsky, S.: Corrosion of III-V compounds; a comparative study of GaAs and InP. Part I. Electrochemical characterization based on Tafel plot measurements. *J. Electroanal. Chem.* **316** (1991), S. 57

[Ash78] Ashok, S.; Borrego, J.M.; Gutmann, R.J.: A note on the evaluation of Schottky Diode parameters in the presence of an interfacial layer. *Electronic Letters* **14** (1978), Nr. 11, S. 332

[Ash79] Ashok, S.; Borrego, J.M.; Gutmann, R.J.: Electrical Characteristics of GaAs MIS Schottky Diodes. *Solid State Electronics* **22** (1979), S. 621

[Ba92] Ba, B.; Fotouhi, B.; Gabouze, N.; Gorochov, O.; Cachet, H.: Dependence of the flat-band potential of n-type GaAs on the redox potential in methanol and acetonitrile. *J. Electroanal. Chem.* **334** (1992), S. 263

[Bar91] Bard, A.J.; Memming, R.; Miller, B.: Terminology in Semiconductor Electrochemistry and Photoelectrochemical Energy Conversion. *Pure & Appl. Chem.* **63** (1991), Nr. 4, S. 569

[Bas97] Bastide, S.; Butruille, R.; Cahen, D.; Dutta, A.; Libman, J.; Shanzer, A.; Sun, L.; Vilan, A.: Controlling the Work Funktion of GaAs by Chemisorption of Benzoic Acid Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), Nr. 14, S. 2678

[Bet42] Bethe, H.A.: Theory of the Boundary Layer of Crystal Rectifiers. *MIT Radiation Lab. Rep.* **43-12** (1942)

[Cau73] Cauquis, G.: *Basic Concepts* **In:** Baizer, M.M. (Hrsg.); Lund, H. (Hrsg.): Organic Electrochemistry. An Introduction and a Guide. Marcel Dekker, Inc., New York, 1973, S. 49

[Chi91] Chidsey, C.E.D.: Free Energy and Temperature Dependence of Electron Transfer at the Metal-Electrolyte Interface. *Science* **251** (1991), S. 919

[Cro66] Crowell, C.R.; Sze, S.M.: Current Transport in Metal-Semiconductor Barriers. *Solid-State Electronics* **9** (1966), S. 1035

[Dar96] Darling, R.B.: Current-Voltage Characteristics of Schottky Barrier Diodes with Dynamic Interfacial Defect State Occupancy. *IEEE Transactions on Electron Devices* **43** (1996), Nr. 7, S. 1154

[Del68] Delahay, P.; Holub, K.: Coupling of Charging and Faradaic Processes; Electrode Admittance for Reversible Processes. *J. Electroanal. Chem.* **16** (1968), S. 131

[Faj96] Fajardo, A.M.; Lewis, N.S.: Rate Constants for Charge-Transfer Across Semiconductor-Liquid Interfaces. *Science* **274** (1996), S. 969

[Faj97] Fajardo, A.M.; Lewis, N.S.: Free-Energy Dependence of Electron-Transfer Rate Constants at Si/Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), Nr. 51, S. 11136

[Gab83] Gabrielli, C.: Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis / Schlumberger Technologies (004/83). 1983. – Forschungsbericht

[Gen85] Gennett, T.; Milner, D.F.; Weaver, M.J.: Role of Reorganization Dynamics in Electron-Transfer Processes. Theory-Experiment Comparisons for Electrochemical and Homogeneous Electron Exchange Involving Metallocene Redox Couples. *J. Phys. Chem.* **89** (1985), Nr. 13, S. 2787

[Ger60a] Gerischer, H.: Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxsystem. *Z. Phys. Chem. N. F.* **26** (1960), S. 223

[Ger60b] Gerischer, H.: Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern II. Metallelektroden. *Z. Phys. Chem. N. F.* **26** (1960), S. 325

[Ger61] Gerischer, H.: Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern III. Halbleiterelektroden. *Z. Phys. Chem. N. F.* **27** (1961), S. 48

[Ger91] Gerischer, H.: Electron Transfer Kinetics of Redox Reactions at the Semiconductor/Electrolyte Contact. A New Approach. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), Nr. 3, S. 1356

[Gro83] Gronet, C.M.; Lewis, N.S.: n-type GaAs photoanodes in acetonitrile: Design of a 10.0% efficient photoelectrode. *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983), S. 115

[Hal52] Hall, R.N.: Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.* **87** (1952), S. 387

[Ham81] Hamann, C.H.; Vielstich, W.: Elektrochemie I und II. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, 1981

[Har87] Harrington, D.A.; Conway, B.E.: ac Impedance of Faradaic Reactions involving Electrosorbed Intermediates – I. Kinetic Theory. *Electrochim. Acta.* **32** (1987), Nr. 12, S. 1703

[Her68] Herrmann, C.C.; Perrault, G.G.; Pilla, A.A.: Dual Reference Electrode for Electrochemical Pulse Studies. *Analytical Chemistry* **40** (1968), Nr. 7, S. 1173

[How94] Howard, J.N.; Koval, C.A.: Kinetics of Reduction of Dimethylferrocenium Ion in Acetonitrile at Nearly Ideal Regions of n-Tungsten Diselenide Electrodes. *Anal. Chem.* **66** (1994), S. 4525

[Ish76] Ishihara, O.; Nishitani, K.; Sawano, H.; Mitsui, S.: Ohmic Contacts to p-Type GaAs. *Jpn. J. Appl. Phys.* **15** (1976), Nr. 7, S. 1411

[Koh77] Kohl, P.A.; Bard, A.J.: Semiconductor Elektrodes. 13. Characterization and Behavior of n-Type ZnO, CdS, and GaP Electrodes in Acetonitrile Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977), S. 7531

[Koh79] Kohl, P.A.; Bard, A.J.: Semiconductor Electrodes: XVI. The Characterization and Photoelectrochemical Behavior of n- and p-GaAs Electrodes in Acetonitrile Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979), S. 59

[Kov85] Koval, C.A.; Austermann, R.L.; Turner, J.A.; Parkinson, B.A.: The Effects of Surface Energetics and Surface Oxide Layers on the Cyclic Voltammetry of Metallocenes at Nonilluminated p-InP Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985), S. 613

[Lew91] Lewis, N.S.: An Analysis of Charge Transfer Rate Constants for Semiconductor/Liquid Interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42** (1991), S. 543

[Lew98] Lewis, N.S.: Progress in Understanding Electron-Transfer Reactions at Semiconductor/Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998), Nr. 25, S. 4843

[Mac87] Macdonald, J.R.: Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, New York, 1987

[Mar64] Marcus, R.A.: Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **15** (1964), S. 155

[Mar65] Marcus, R.A.: On the Theory of Electron-Transfer Reactions. IV. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* **43** (1965), S. 679

[Mar90] Marcus, R.A.: Reorganization Free Energy for ElectronTransfers at Liquid-Liquid and Dielectric Semiconductor-Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **94** (1990), Nr. 3, S. 1050

[Mar91] Marcus, R.A.: Theory of Electron-Transfer Rates across Liquid-Liquid Interfaces. 2. Relationships and Application. *J. Phys. Chem.* **95** (1991), Nr. 5, S. 2010

[McI84] McIntyre, R.; Gerischer, H.: Electron Transfer Reactions at n-GaP (100) and (111) in Acetonitrile Solutions Facilitated by Cation Adsorption. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **88** (1984), S. 963

[McM89] McManis, G.E.; Nielson, R.M.; Gochev, A.; Weaver, M.J.: Solvent Dynamical Effects in Electron Transfer: Evaluation of Electronic Matrix Coupling Elements for Metallocene Self-Exchange Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989), Nr. 15, S. 5533

[Meia] Meier, A.; Selmarten, D.C.; Hanna, M.C.; Smith, B.B.; Nozik, A.J.; Siemoneit, K.; Reineke-Koch, R.; Memming, R.: Ultrafast Electrochemical Charge-transfer Reactions at III-V Semiconductor-Molecule Interfaces. – im Druck

[Meib] Meier, A.; Selmarten, D.C.; Siemoneit, K.; Smith, B.B.; Nozik, A.J.: Fast Electron Transfer Across Semiconductor-Molecule Interfaces: GaAs/$Co(Cp)_2^{+/0}$. *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), Nr. 12, S. 2122

[Mei97] Meier, A.; Kocha, S.S.; Hanna, M.C.; Nozik, A.J.; Siemoneit, K.; Reineke, R.; Memming, R.: Electron Transfer Rate Constants for Majority Electrons at GaAs and $GaInP_2$ Semiconductor-Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), Nr. 36, S. 7038

[Mei98] Meier, A.: 1998. – private Mitteilung

[Mem90] Meissner, D.; Reineke, R.; Memming, R.: Photoelektrochemische Solarenergienutzung. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **38** (1990), Nr. 12, S. 1490

[Mem92] Meissner, D.; Memming, R.: Analysis of Current-Potential Characteristics at n- and p-Type Semiconductor Electrodes. *Electrochim. Acta* **37** (1992), Nr. 5, S. 799

[Mem94] Memming, R.: *Photoinduced Charge Transfer Processes at Semiconductor Electrodes and Particles* **In:** Topics in Current Chemistry. Bd. 169. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994, S. 105

[Mil95] Miller, R.J.D.; McLendon, G.L.; Nozik, A.J.; Schmickler, W.; Willig, F.: Surface Electron Transfer Processes. VCH Publishers, Inc., 1995

[Nag83] Nagasubramanian, G.; Wheeler, B.L.; Bard, A.J.: XLIX. Evidence for Fermi Level Pinning and Surface-State Distributions from Impedance Measurements in Acetonitrile Solutions with Various Redox Couples. *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983), Nr. 8, S. 1680

[Nau90] Naumer, H.; Heller, W.: Untersuchungsmethoden in der Chemie. Georg Thieme Verlag Stuttgart - New York, 1990

[Nie88] Nielson, R.M.; McManis, G.E.; Golovin, M.N.; Weaver, M.J.: Solvent Dynamical Effects in Electron Transfer: Comparisons of Self-Exchange Kinetics for Cobaltocenium-Cobaltocene and Related Redox Couples with Theoretical Predictions. *J. Phys. Chem.* **92** (1988), Nr. 12, S. 3441

[Nie89a] Nielson, R.M.; McManis, G.E.; Safford, L.K.; Weaver, M.J.: Solvent and Electrolyte Effects on the Kinetics of Ferrocenium-Ferrocene Self-Exchange: A Reevaluation. *J. Phys. Chem.* **93** (1989), Nr. 5, S. 2152

[Nie89b] Nielson, R.M.; McManis, G.E.; Weaver, M.J.: Solvent Relaxation in Electron-Transfer Reactions: Comparisons between Barrier-Crossing Dynamics in Water and Polar Aprotic Media. *J. Phys. Chem.* **93** (1989), Nr. 12, S. 4703

[Noz96] Nozik, A.J.; Memming, R.: Physical Chemistry of Semiconductor-Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **100** (1996), S. 13061

[Osk91] Oskam, G.; Vanmaekelbergh, D.; Kelly, J.J.: A reappraisal of the frequency dependence of the impedance of semiconductor electrodes. *J. Electroanal. Chem.* **315** (1991), S. 65

[Pom96] Pomykal, K.E.; Fajardo, A.M.; Lewis, N.S.: Teoretical and Experimental Upper Bounds on Interfacial Charge Transfer Rate Constants Between Semiconducting Solids and Outer-Sphere Redox Couples. *J. Phys. Chem.* **100** (1996), Nr. 9, S. 3652

[Pom97] Pomykal, K.E.; Lewis, N.S.: Measurement of Interfacial Charge Transfer Rate Constants at n-type InP/CH3OH Junctions. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), Nr. 14, S. 2476

[Rei87] Reineke, R.; Memming, R.: High Barrier GaAs/Metal Schottky Junctions Produced by Electrochemical Metal Deposition. *Surface Science* **192** (1987), S. 66

[Rei88] Reineke, R.: Untersuchung von Ladungstransfermechanismen an Galliumarsenid/Metall- und Galliumarsenid/Elektrolyt-Grenzflächen. – Dissertation, Universität Hamburg, 1988

[Rei92a] Reineke, R.; Memming, R.: Comparability of Redox Reactions at n- and p-Type Semiconductor Electrodes: 1. The Quasi-Fermi Level Concept. *J. Phys. Chem.* **96** (1992), Nr. 3, S. 1310

[Rei92b] Reineke, R.; Memming, R.: Comparability of Redox Reactions at n- and p-Type Semiconductor Electrodes: 2. Electrochemical Overpotential and Recombination in View of the Quasi-Fermi Level Concept. *J. Phys. Chem.* **96** (1992), Nr. 3, S. 1317

[Rho88] Rhoderick, E.H.; Williams, R.H.: Metal-Semiconductor Contacts. Clarendon Press, Oxford, 1988

[RK] Reineke-Koch, R.: – private Mitteilung

[Ros92] Rosenwaks, Y.; Thacker, B.R.; Ahrenkiel, R.K.; Nozik, A.J.: Electron Transfer Dynamics at p-GaAs / Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem.* **96** (1992), S. 10096

[Roy97] Royea, W.J.; Fajardo, A.M.; Lewis, N.S.: Fermi Golden Rule Approach to Evaluating Outer-Sphere Electron-Transfer Rate Constants at Semiconductor/Liquid Interfaces. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), Nr. 51, S. 11152

[San80] Sanada, T.; Wada, O.: Ohmic Contacts to p-GaAs with Au/Zn/Au Structure. *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980), Nr. 8, S. L491

[Saw75] Sawyer, D.: Experimental Electrochemistry for Chemists. J. Wiley and Sons, New York, 1975

[Sch39] Schottky, W.: Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Z. Phys.* **113** (1939), S. 367

[Sch93] Scheer, H.: Sonnen-Strategie. R. Piper GmbH & Co. KG, München, 1993

[Sho52] Shockley, W.; Read, W.T.: Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87** (1952), S. 835

[Smi] Smith, B.B.; Nozik, A.J. – Publikation in Vorbereitung

[Smi96] Smith, B.B.; Halley, J.W.; Nozik, A.J.: On the Marcus Model of Electron Transfer at Immiscible Liquid Interfaces and Its Application to the Semiconductor / Liquid Interface. *Chem. Phys.* **205** (1996), S. 245

[Smi97] Smith, B.B.; Nozik, A.J.: Theoretical Studies of Electron Transfer and Electron Localization at the Semiconductor-Liquid Interface. *J. Phys. Chem. B* **101** (1997), Nr. 14, S. 2459

[Spi93] Spitz, C.: Intensitätsmodulierte Photostromspektroskopie an GaAs-Elektroden. – Diplomarbeit, Universität Hannover, 1993

[Sze81] Sze, S.M.: Physics of Semiconductor Devices. John Wiley & Sons, New York, 1981

[Uhl89] Uhlendorf, I.: Die Impedanz von Galliumarsenidelektroden bei potentialabhängigen Strömen. – Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1989

[Uhl94] Uhlendorf, I.: Untersuchung zur Kinetik der Wasserstoffentwicklung und der Kupfer (II)/(I)-Reaktion an Galliumarsenid-Elektroden mittels Impedanzspektroskopie. – Dissertation, Universität Hamburg, 1994

[Uhl95] Uhlendorf, I.; Reineke-Koch, R.; Memming, R.: Analysis of the Hydrogen Formation at GaAs Electrodes by Impedance Spectroscopy Investigations. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99** (1995), Nr. 9, S. 1082

[Van82] Vanmaekelbergh, D.; Gomes, W.P.; Cardon, F.: Study of Stabilization and Surface Recombination on n-GaP Photoelectrodes: Mechanisms and Interrelation. *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982), S. 546

[Van87] Vanmaekelbergh, D.; Yun, L.S.; Gomes, W.P.: A Comparison of Anodic Charge-Transfer Kinetics between Dark p-Type and Illuminated n-Type GaP/$Fe(CN)_6^{-4}$ Interfaces. *J. Electroanal. Chem.* **221** (1987), S. 187

[Vet61] Vetter, K.J.: Elektrochemische Kinetik. Springer-Verlag Berlin, 1961

[Wag31] Wagner, C.: Zur Theorie der Gleichrichterwirkung. *Phys. Z.* **32** (1931), S. 641

[Wer91] Werner, J.H.; Güttler, H.H.: Barrier inhomogeneities at Schottky contacts. *J. Appl. Phys.* **69** (1991), Nr. 3, S. 1522

[Yun87] Yun, L.S.; Vanmaekelbergh, D.; Gomes, W.P.: The Participation of Surface Decomposition Intermediates in Charge Transfer Processes at Dark p-Type GaP/Electrolyte Interfaces. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987), S. 390

Lebenslauf

Name:	Kerstin Siemoneit
Geburtstag:	23. März 1968
Geburtsort:	Hagen/Westfalen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schule:	1974 – 1978	Grundschule Hagen-Helfe
	1978 – 1987	Christian-Rohlfs-Gymnasium Hagen-Haspe Abschluß: Abitur
Hochschule:	1987 – 1992	Universität Dortmund, Fachbereich Physik
	1989	Diplom-Physiker-Vorprüfung
	1992	Diplom-Physiker-Hauptprüfung
	1991 – 1992	Diplomarbeit zum Thema „Kernspinresonanz-Untersuchungen zur atomaren Diffusion in nanostrukturiertem Kupfer“
	seit 1993	Promotionsarbeit am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal GmbH (ISFH), Außenstelle Hannover, zum Thema „Untersuchung von Ladungstransfermechanismen an Galliumarsenid- und Indiumphosphid-Elektrolyt-Grenzflächen mittels Impedanz- und phasensensitiver Photostrom-Spektroskopie“ unter Betreuung von Prof. Dr. R. Memming
Tätigkeiten:	07.89 – 12.92	Studentische Hilfskraft an der Universität Dortmund
	03.93 – 06.93	Wissenschaftliche Mitarbeiterin beim Fraunhofer-Institut für Angewandte Materialforschung in Bremen
	seit 08.93	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Solarenergieforschung Hameln/Emmerthal GmbH (ISFH)

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Berlin, im Dezember 1998