

Application Note AN-EIS-009

Mott-Schottky-Analyse

Verwendung der EIS für Halbleiter-Applikationen

Halbleiter sind aus unserem modernen Leben nicht mehr wegzudenken, bei der kommenden Energiewende werden sie jedoch eine noch größere Rolle spielen. Bei der Suche nach verbesserten Materialien für die Energieerzeugung und -speicherung werden verschiedene Techniken eingesetzt. Eine besonders beliebte Methode zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften potenzieller neuer Halbleitermaterialien ist die Mott-Schottky-Analyse. Die Technik kann am besten als Erweiterung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) verstanden werden. Durch die Durchführung einer EIS bei einer Reihe verschiedener Offset-Potentiale (auch als DC-Bias, DC-Offset bezeichnet) kann der Kehrwert der

quadratischen Kapazität aus den Daten abgeleitet und dann gegen die Offset-Potentiale selbst aufgetragen werden, wodurch ein sogenanntes Mott-Schottky-Diagramm entsteht. Aus einem solchen Diagramm lassen sich wichtige Parameter wie die Ladungsträgerkonzentration, das Dotierungsprofil und das Flachbandpotential leicht ableiten. Diese Technik ist in unterschiedlichen Bereichen beliebt, da sie vielseitig, zerstörungsfrei und relativ schnell ist. Im Vergleich zu anderen Optionen erfordert die Mott-Schottky-Analyse auch relativ wenig Spezialausrüstung. In dieser Application Note wird ein Beispiel für eine Mott-Schottky-Messung an einem gängigen Halbleitermaterial mit dem VIONIC-Messsystem vorgestellt.

EINFÜHRUNG

Es ist wichtig zu beachten, dass Halbleiter im Vergleich zu herkömmlichen gut leitenden Elektrodenmaterialien (z. B. Glaskohlenstoff oder Platin) ein völlig anderes elektrochemisches Verhalten aufweisen. Die Elektrochemie von Halbleitern wird insbesondere durch die Entstehung einer Raumladungszone erschwert, die sich von der Oberfläche bis in das Material hinein erstreckt. Bei einer Mott-Schottky-Messung wird die Kapazität der Raumladungszone untersucht. Dieser Bereich hängt mit der Umverteilung der Ladung zusammen, die auftritt, wenn das Material in Kontakt mit dem Elektrolyten kommt. Die Energieniveaus der Valenz- und Leitungsbänder innerhalb der Raumladungszone werden verzerrt (ein Prozess, der als «Bandverbiegung» bezeichnet wird), so dass das Fermi-Niveau des Halbleiters mit dem Redoxpotential

des Elektrolyt-/Redoxsystems übereinstimmt. Der Grad der Bandverbiegung kann mit einem Potentiostaten eingestellt (erzwungen) werden. Verständlicherweise muss es auch ein angelegtes Potential geben, bei dem keine Bandverbiegung auftritt – dieses wird als «Flachbandpotential» (E_{FB}) bezeichnet. Dies ist ein nützlicher Parameter, der Informationen über die Energieniveaus innerhalb des Halbleiters liefert und Aufschluss darüber gibt, wie die Betriebsbedingungen des Halbleitermaterials am besten optimiert werden können.

Es ist möglich, das Flachbandpotential und auch die Dotierungsdichte (Ladungsträgerkonzentration) mit der Kapazität der Raumladungszone durch die hier dargestellte Mott-Schottky-Gleichung in Beziehung zu setzen:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{kT}{e} \right)$$

Dabei ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Materials, ϵ_0 ($8,85E - 12 \text{ F m}^{-1}$) die Vakuumpermittivität, A (m) die freiliegende Fläche des Materials, e ($1,60E - 19 \text{ C}$) die elektronische Ladung, N_D die Dotierungsdichte, E der angewandte DC-Offset, E_{FB} das Flachbandpotential, k ($1,38E - 23 \text{ J K}^{-1}$) die

Boltzmann-Konstante und T (K) die Temperatur. Aus den obigen Ausführungen wird deutlich, dass sich aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der x-Achse sowohl N_D als auch E_{FB} berechnen lassen, wenn man $1/C_{SC}^2$ gegen E aufträgt:

$$Intercept = E_{FB} + \frac{kT}{e}$$

$$Intercept - \frac{kT}{e} = E_{FB}$$

$$Slope = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e N_D}$$

$$N_D = \frac{2}{\varepsilon \varepsilon_0 A^2 e Slope}$$

Es ist zu beachten, dass die EIS zur Ermittlung der Kapazität der Raumladungszone verwendet werden

kann, wenn die gewählte Frequenz ausreichend hoch (kHz) ist, so dass die folgenden Gleichungen zutreffen:

$$\frac{1}{C_s^2} = (-\omega Z'')^2$$

$$\frac{1}{C_P^2} = \left(\frac{(-Z''^2 + (Z' - R_s)^2 \omega)^2}{-Z''} \right)$$

Dabei ist $-Z''$ die imaginäre Impedanz, ω die Winkelfrequenz (Kreisfrequenz), R_s der serielle (unkompensierte) Widerstand, $1/C_s^2$ die Kapazität bei Modellierung durch eine Serienschaltung von R_s - C_s

und $1/C_P^2$ die Kapazität bei Modellierung durch eine Parallelschaltung von R_s - C_P / R_P .

Für diese Anwendungsstudie wurde eine 250 mL-Messzelle mit Drei-Elektroden-Aufbau verwendet. Als Arbeitselektrode wurde ein FTO -beschichteter (fluordotiertes Zinnoxid) Glasobjektträger ($25 \times 25 \times 1$ mm, RedoxMe) verwendet. Die Objektträger wurden vor der Verwendung mit Reinstwasser gereinigt und anschließend auf einem Probenhalter (RedoxMe)

montiert. Die Gegenelektrode bestand aus zwei Platinblech-Elektroden (PT.SHEET, Metrohm), die zur Vergrößerung der Gesamtoberfläche kurzgeschlossen waren. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode (6.0733.100, Metrohm) verwendet. Der Elektrolyt (0,1 mol/L NaCl) wurde nicht entgast und war der Umgebungsluft ausgesetzt.

DURCHFÜHRUNG

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie wurde zunächst bei 0 V (vs. Referenzpotential) in einem Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,1 Hz durchgeführt, um die Validität des Aufbaus sicherzustellen und um R_S (den unkompenzierten Widerstand) zu bestimmen. Anschließend wurde eine Mott-Schottky-Analyse durchgeführt, indem Impedanzspektren über einen Bereich verschiedener Offset-Potentiale (von 0 bis 1 V, in 0,1 V-Schritten) gemessen wurden. Für jedes Offset-Potential (DC-Offset) wurde der Wert der

imaginären Impedanz bei 1000 Hz extrahiert und zur Berechnung des Kehrwerts der quadratischen Kapazität anhand der oben aufgeführten Gleichungen verwendet, um diesen dann gegen das jeweilige Offset-Potential aufzutragen.

Für die Messung und Datenerfassung wurde das VIONIC-Messsystem verwendet unter Anwendung der Standard-Mott-Schottky-Prozedur in INTELLO 1.5. Die Analyse der Ergebnisse wurde mit der NOVA-Software durchgeführt.

ERGEBNISSE

In **Abbildung 1** ist das vollständige Nyquist-Diagramm bei einem Offset-Potential von 0 V dargestellt. Die Darstellung wird von der Kapazität der Probe dominiert [1]. Mit dem Fit and Simulation-Tool in NOVA kann der unkompenzierte Widerstand berechnet werden und ergibt einen Wert von $29,9 \Omega$. Die Daten werden anhand eines R-R/C-Ersatzschaltbilds gefittet.

Das Mott-Schottky-Diagramm wird in NOVA mit den Befehlen «Windower» und «Calculate Signal» erstellt, wie in **Abbildung 2** abgebildet.

Das resultierende Mott-Schottky-Diagramm (**Abbildung 3**) weist im dargestellten Potentialbereich eine positive Steigung auf, was auf eine n-Typ-Leitfähigkeit hinweist.

In NOVA wurde eine Regressionsanalyse zwischen 0 und 1,1 V durchgeführt, um die Steigung der Kurve (b in **Abbildung 4**) und durch Extrapolation auf $y = 0$ den Schnittpunkt mit der x-Achse zu erhalten.

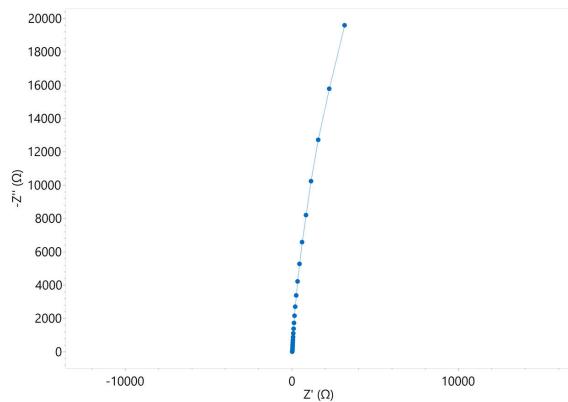


Abbildung 1. Nyquist-Diagramm der FTO-beschichteten Probe in 0,1 mol/L NaCl.

DATA

INTELLO 1.4 - Canned Demo - Mott-Schottky (Calculations Included) - Data (15/06/2023 09:32)
VIRT0001

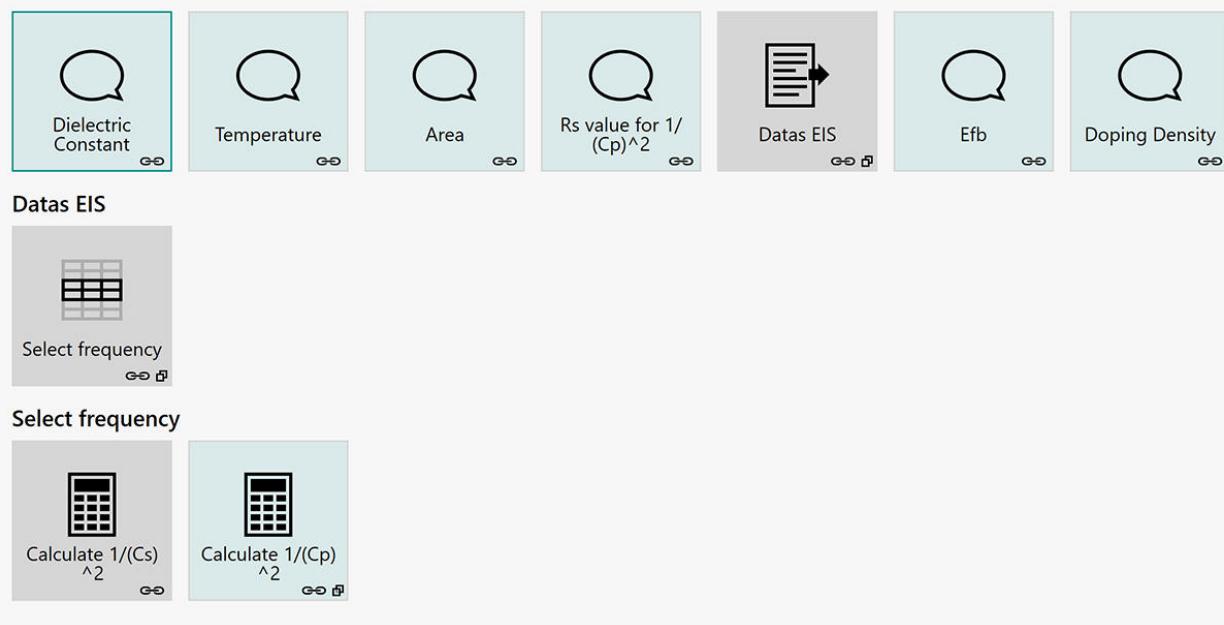


Abbildung 2. Befehle zur Datenanalyse in NOVA für das Erstellen eines Mott-Schottky-Diagramms.

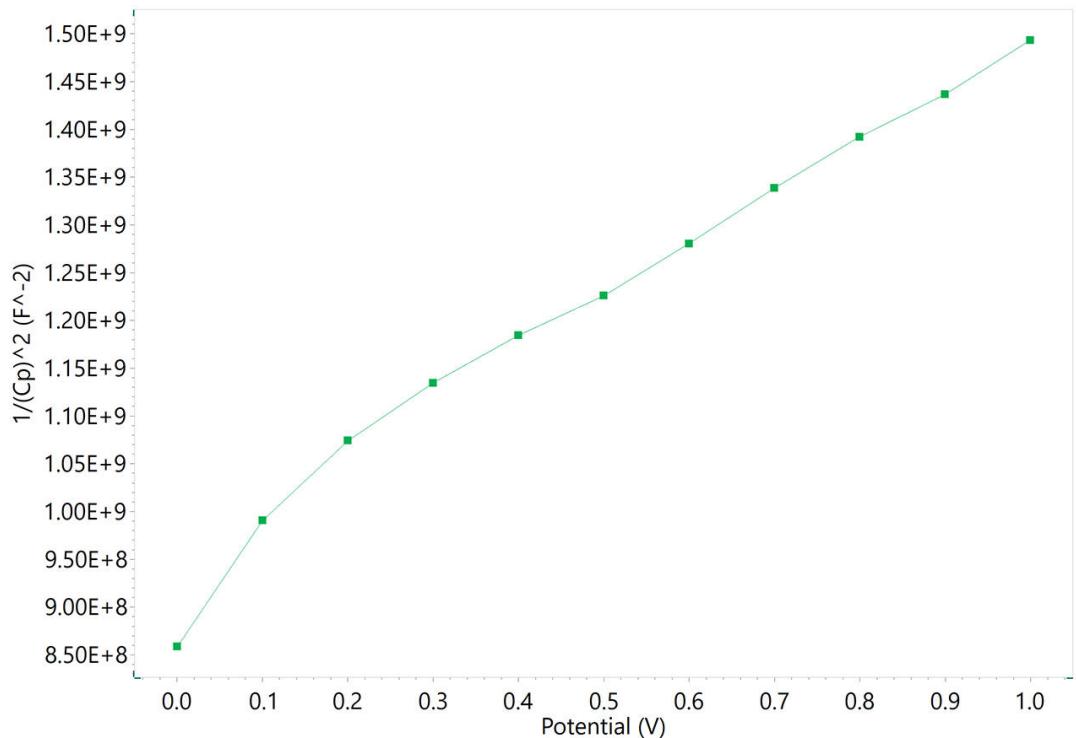


Abbildung 3. Mott-Schottky-Diagramm der FTO-beschichteten Probe in 0,1 mol/L NaCl.

Results

Function description $y = 927320000 + 583180000x$
Correlation coefficient 0.98964
a 9.2732E+08
b 5.8318E+08
1/Slope 1.7147E-09

Abbildung 4. Ergebnisse der Regressionsanalyse.

$$\begin{aligned} \text{When } y = 0, x &= E_{FB} + \frac{kT}{e} \\ y &= a + bx \\ 0 &= a + bx \\ 0 - a &= bx \\ \frac{-a}{b} &= x \\ \frac{-a}{b} &= E_{FB} + \frac{kT}{e} \\ \frac{-a}{b} - \frac{kT}{e} &= E_{FB} \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Ergebnisse und der obigen Gleichungen wurde das Flachbandpotential aus dem Achsenabschnitt mit -1,61 V bestimmt (gegenüber

einer RE mit Ag/AgCl/3 mol/L KCl oder -1,40 V gegenüber einer SHE). Vergleichbare Werte wurden für FTO in der Literatur angegeben [2].

$$N_D = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e Slope}$$

Unter der Annahme, dass auch die Dielektrizitätskonstante ebenso bekannt ist (hier übernommen als 2,137 aus Quelle [3]), kann die Dotierungsdichte aus der Steigung unter

Verwendung der vorherigen Gleichung berechnet werden und ergibt $2,90 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Dies ist auch vergleichbar mit den in der wissenschaftlichen Literatur berichteten Dotierungsdichten [1,3].

FAZIT

In dieser Application Note wird eine beispielhafte Mott-Schottky-Messung mit dem VIONIC-Messsystem gezeigt. Das Flachbandpotential und die

Dotierungsdichte wurden mittels NOVA berechnet und sind vergleichbar mit den in der Literatur gefundenen Werten für diese Art von Probe.

REFERENZEN

1. Ibáñez, D.; Izquierdo-Bote, D.; Pérez-Junquera, A.; et al. Raman and fluorescence spectroelectrochemical monitoring of resazurin-resorufin fluorogenic system, *Dyes and Pigments*. **2020**, 172, 107848.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107848>
2. O'Brien, J.; Wilson, I.; Orton, T.; et al. Investigation of the Alamar Blue (resazurin) fluorescent dye for the assessment of mammalian cell cytotoxicity, *Eur. J. Biochem.* **2000**, 267, 5421.
<https://doi.org/10.1046/j.1432-1327.2000.01606.x>
3. Twigg, R.S.; Oxidation-Reduction Aspects of Resazurin, *Nature*. **1945**, 155, 401.
<https://doi.org/10.1038/155401a0>

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software **INTELLO** von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ± 50 V
- Standardstrom: ± 6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 μ s

Im Preis für den **VIONIC** sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoger Scan