

**Effiziente selbstorganisierte
Silicium-Nanoemitter-Solarzellen:
Oberflächenanalyse und Photoelektrochemie**

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Thomas Stempel Pereira
geboren in Gelsenkirchen

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Knorr

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Hans Joachim Lewerenz

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Christian Thomsen

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Dieter Schmeißer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 17. November 2011

Berlin 2011

D 83

Zusammenfassung: Effiziente selbstorganisierte Silicium-Nanoemitter-Solarzellen: Oberflächenanalyse und Photoelektrochemie

Das Nanoemitterkonzept für photovoltaische und photoelektrokatalytische Energieumwandlung beruht auf einem Halbleiterabsorber, bei dem der Großteil der Oberfläche passiviert ist. Ladungsträgertrennung und -transfer finden an nanoskopischen Metallemittern statt, die die Passivierungsschicht kurzschließen. Dringen diese Emitter tief in den Absorber ein, so kommt es zu einer Orthogonalisierung von Lichtabsorption und Ladungsträgertrennung.

Für diese Arbeit wurde das Nanoemitterkonzept mit n-Si-Absorber, SiO₂-Passivierungsschicht und Pt-Nanoemittern umgesetzt. Zur Präparation wurden ausschließlich (photo)elektrochemische Verfahren verwendet. Zunächst wurde dafür ein nanoporöses Oxid während anodischer Stromoszillationen in fluoridhaltigen Elektrolyten gebildet, die Poren in NaOH-Lösung geätzt und abschließend Platin durch Elektrodeposition in die Poren abgeschieden. Die Nanoemitterstrukturen wurden in Iod-Iodid-Elektrolyt als photoelektrochemische Solarzellen betrieben, es wurden Wirkungsgrade bis zu 11.2 % erzielt. Das Verhalten der Zellen wurde u.a. mit spektral aufgelöster Photoelektrochemie und Kapazitätsmessungen charakterisiert, woraus auf die Feldverteilung im Absorber und den Ladungstransport durch die Nanoemitterstruktur geschlossen werden konnte.

Die Strukturbildung während des ersten Präparationsschritts wurde elektronenmikroskopisch untersucht. Dabei wurde ein Einfluss der Beleuchtungsintensität auf die Homogenität der Oberflächenstrukturen festgestellt. Es wird gezeigt und diskutiert, wie die Porengröße und der Porenabstand durch Variation des angelegten Potentials und der Ätzrate in bestimmten Grenzen gesteuert werden können.

Die oberflächenchemischen Umwandlungsprozesse während der Elektrodeposition von Platin aus Hexachlorplatinatlösungen auf n-Si wurden mit Rumpfniveau-Photoelektronenspektroskopie am Synchrotron untersucht. Dabei wurde die Oxidation von Silicium in Anwesenheit von PtCl₆²⁻-Ionen festgestellt. Die gebildeten Oxide haben einen hohen Anteil von Suboxidkomponenten und sind an der Si|Pt-Grenzfläche zu finden. Ein Modell für den initialen Abscheidemechanismus wird erarbeitet, in dem Oberflächenzuständen eine zentrale Rolle für den Ladungsträgertransfermechanismus spielen. Die Ladungsträgertransferpfade über Leitungs- und Valenzband werden den stattfindenden elektrochemischen Prozessen zugeordnet.

Motivation

Die Solarenergie hat in den letzten Jahren weltweit einen starken Aufschwung erfahren. Die mittlere jährliche Wachstumsrate solarer Energieerzeugung betrug in den Jahren 1990–2006 weltweit 9.3 % [1]. Der Anstieg des Primärenergieverbrauchs belief sich im gleichen Zeitraum auf jährlich 1.8 %. Die Gründe für diesen überproportionalen Anstieg des Solarenergieanteils sind sowohl ökologischer als auch ökonomischer Natur.

Die Schätzungen zur Reichweite fossiler Energieträger gehen weit auseinander. Den Verbrauch von 2007 zugrundegelegt, werden gemäß Zahlen der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe die heute weltweit bekannten konventionellen Ölvorkommen in 63 Jahren, die Erdgasvorkommen in 140 Jahren und die Kohlevorkommen in 297 Jahren aufgebraucht sein [2], wobei der zukünftige Verlauf von Verbrauch und Neuerschließung nur geschätzt werden kann. Obwohl andere Untersuchungen zu leicht abweichenden Zahlen kommen, ist es klar, dass die Energieversorgung in absehbarer Zeit erheblich schwieriger wird, sollten nicht neue, günstige und möglichst regenerative Energieträger erschlossen werden.

Zusätzlich gibt es gute Gründe, die weltweiten Vorkommen fossiler Brennstoffe nicht entgültig auszureizen. Der globale Klimawandel, der größtenteils auf menschliche CO₂-Emissionen zurückzuführen ist, droht unser Ökosystem nachträglich so zu verändern, dass vielen Arten die Lebensgrundlage entzogen wird, Naturkatastrophen häufiger und Teile der Welt für den Menschen unbewohnbar werden. Der Klimawandel belastet ebenso die Weltwirtschaft und dadurch den Lebensstandard auch in den wohlhabenden Staaten. Im Jahre 2006 erregte der ehemalige Chefökonom der Weltbank Nicholas Stern mit einem Bericht aufsehen, den er im Auftrag der Britischen Regierung erstellt hatte. Er schätzt dabei die ökonomischen Kosten des Klimawandels ab, und kommt zu dem Schluss, dass die Kosten für frühzeitiges und entschiedenes Handeln gegen den Klimawandel deutlich geringer sind, als die Folgekosten des Klimawandels selbst [3].

Unter den regenerativen Energieträgern nimmt das Sonnenlicht eine Sonderstellung ein. Die auf die Erde fallende Lichtleistung übertrifft zur Zeit den Energiebedarf um den Faktor 10000. Diese Energie kann entweder in Wärme (Solarthermie), in elektrische (Photovoltaik) oder in chemische Energie (Photokatalyse) umgewandelt und dem Menschen nutzbar gemacht werden. Die Photovoltaik stellt dabei insofern eine Besonderheit dar, als dass die Ener-

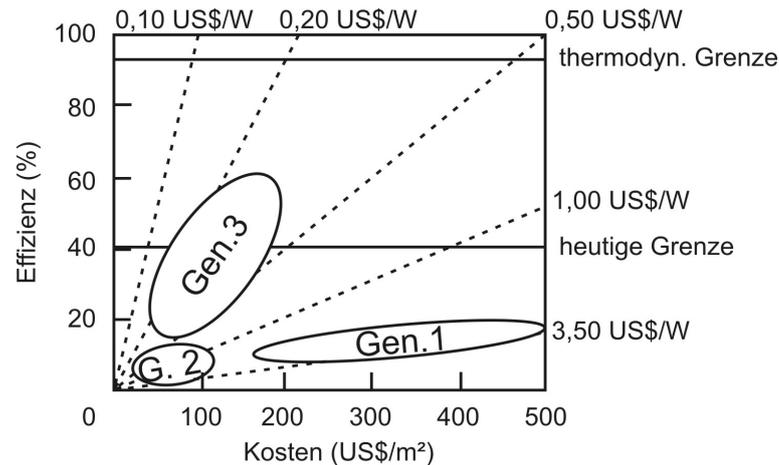


Abbildung 0.1 Wirtschaftliche Aspekte der drei Solarzellgenerationen (siehe Text).

gieumwandlung ohne bewegliche Teile, dezentral und ohne Zwischenschritte in elektrische Energie erfolgt. Photovoltaik ist von Fingernagel- bis zur Kraftwerksgröße skalierbar. Nach der ersten auf Silicium basierenden Solarzelle von Chaplin, Fuller und Pearson setzte daher eine schnelle Entwicklung verschiedenster photovoltaischer Konzepte ein, die zu Systemen mit Wirkungsgraden über 40 % geführt hat [4, 5].

Die Konzepte zur Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie basieren auf der Ladungsträgertrennung durch interne elektrische Felder. Die entscheidenden Verlustfaktoren bei der Sonnenenergieumwandlung sind Lichtreflexion, unvollständige Lichtabsorption, Energieverlust (Thermalisierung) von Ladungsträgern, Rekombination von Ladungsträgern im Bulk oder an Grenzflächen sowie Leitungsverluste an den Kontakten. Selbst bei idealer Umwandlung läge die thermodynamisch maximale Effizienz bei Energieumwandlung von Schwarzkörperstrahlung durch einen Schwarzkörperabsorber bei 93,3 % [6]. In realen Systemen reduzieren oben genannte Verluste die Wirkungsgrade deutlich. Man unterscheidet drei Generationen von Solarzellen. Die erste Generation stellten kristalline Silicium-Solarzellen dar. Als zweite Generation bezeichnet man Dünnschichtsolarzellen, eine kostensparende Technologie, die z. Zt. stetig Marktanteile gewinnt. Die sogenannte dritte Generation sind Solarzellkonzepte der Zukunft, die hohe Effizienzen bei niedrigeren Kosten durch moderne Energieumwandlungskonzepte erlauben (siehe Abb. 0.1).

In dieser Arbeit wird mit der Nanoemitter-Solarzelle eine Oberflächenstruktur vorgestellt, die sowohl photovoltaische als auch photoelektrokatalytische Energieumwandlung erlaubt und durch elektrochemische Verfahren einfach und kostengünstig hergestellt werden kann. Das Prinzip basiert auf dem Ladungsdurchtritt durch vereinzelte nanoskopische Metallkontakte auf einem passivierten Halbleiterabsorber. Als Absorber wurde Silicium genutzt.

Silicium ist der Halbleiter mit der höchsten technologischen Bedeutung. Es ist als zweithäufigstes Element der Erdkruste praktisch unbegrenzt verfügbar, lässt sich als hochreiner Einkristall herstellen und verfügt über eine für die Solarenergie ideale Bandlücke. Aufgrund seiner technologischen Bedeutung sind seine Eigenschaften sehr gut erforscht. Daher wurde es auch in dieser Arbeit als Absorber für die erste Realisierung einer Nanoemitter-Solarzelle gewählt. Die wichtigsten strukturellen, elektronischen, chemischen und (photo-)elektrochemischen Eigenschaften von Silicium werden in Kapitel 1 dargelegt. Dazu erfolgen zunächst allgemeine Betrachtungen über die Halbleiter|Elektrolyt-Grenzfläche, gefolgt von einer Zusammenfassung der Festkörpereigenschaften von Silicium sowie dessen Oxidation.

In Kapitel 2 werden zunächst kurz die drei Generationen von Solarzellen und deren physikalische Grenzen dargestellt. Daraufhin wird das Konzept der Nanoemitter-Solarzelle vorgestellt und diskutiert. Ein möglicher Präparationsweg zur ihrer Realisierung wird erläutert, bei dem mit rein elektrochemischen Methoden gearbeitet wird.

In Kapitel 3 werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. Dabei handelt es sich um elektrochemische Methoden, wie Zyklovoltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie und Photostromspektroskopie, sowie Methoden zur elektronischen, chemischen und topographischen Charakterisierung von Oberflächen. Dies sind in dieser Arbeit die Photoelektronenspektroskopie, Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Elektrodeposition von Platin auf Silicium aus Hexachloroplatinat-Lösung. Diese Abscheidemethode wird zur Präparation von Nanoemitter-Solarzellen verwendet. Die Veränderungen der Oberflächen während der Abscheidung werden mit Hilfe von Synchrotron-Photoelektronenspektroskopie untersucht und darauf basierend ein Modell des initiellen Abscheidemechanismus formuliert.

Die Präparation einer photoelektrochemischen Nanoemitter-Solarzelle auf Siliciumbasis in Jod-Jodid-Elektrolyt wird in Kapitel 6 beschrieben. Die Präparation beinhaltet die Vorstrukturierung der Oberfläche durch anodische Stromoszillationen und die Elektrodeposition von Platin in die entstandene nanoporöse Maske. Wirkungsgrade von über 11 % wurden erzielt.

In Kapitel 7 werden die optischen und elektronischen Eigenschaften der Nanoemitter-Solarzelle durch Impedanz- und Photostrommessungen untersucht. Ein Modell für die Funktionsweise wird entwickelt.

Schließlich werden in Kapitel 8 die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und die kritischen Punkte für die Weiterentwicklung des Nanoemitter-Konzepts diskutiert.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung in die elektrochemischen Eigenschaften von Silicium	7
1.1. Die Halbleiter Elektrolyt-Grenzfläche	7
1.1.1. Die Energieniveaus des Halbleiters	7
1.1.2. Elektronentransfer am Halbleiter Elektrolyt-Kontakt	9
1.2. Zusammenfassung grundlegender Eigenschaften von Silicium	15
1.2.1. Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Silicium	15
1.2.2. Die Oxidation von Silicium	18
1.3. Ladungstransfer und Korrosion von Silicium in elektrochemischen Prozessen .	21
1.3.1. Elektrochemie von Silicium in fluoridhaltigen Elektrolyten	22
1.3.2. Selbstorganisation und Strukturbildung während anodischer Stromoszillationen	25
2. Einführung in das Konzept der Nanoemitter-Solarzelle	28
2.1. Überblick über Konzepte der photovoltaischen Energieumwandlung	28
2.1.1. Photoeffekte im Halbleiter	28
2.1.2. Überblick der drei Generationen von Solarzellen	30
2.1.3. Photoelektrochemische Solarzellen	32
2.1.4. Schottky-Kontakt Solarzellen	33
2.2. Das Nanoemitter-Konzept zur Solarenergieumwandlung	34
2.2.1. Aufbau der Nanoemitter-Solarzelle	34
2.2.2. Präparation der Nanoemitter-Solarzelle	36
2.2.3. Eigenschaften nanoskopischer Schottky-Barrieren	39
3. Aspekte der verwendeten experimentellen Methodik	42
3.1. Elektrochemische Methoden	42
3.1.1. Verwendete experimentelle elektrochemische Aufbauten	42
3.1.2. Probenpräparation und Lösungszusammensetzungen	46
3.2. Photoelektronenspektroskopie	48
3.2.1. Grundzüge der Photoelektronenspektroskopie	48
3.2.2. Anregung und Detektion in der Photoelektronenspektroskopie	54

3.2.3. Linienformen von Rumpfniveauständen	56
3.2.4. Quantitative Analyse von Photoelektronenspektren	58
3.2.5. Linienformanpassung von Rumpfniveauständen	60
3.2.6. Verwendete experimentelle Aufbauten in der Photoelektronenspektroskopie	63
3.3. Rasterkraftmikroskopie	65
3.3.1. Grundzüge der Rasterkraftmikroskopie	65
3.3.2. Verwendetes Rasterkraftmikroskop	67
3.4. Rasterelektronenmikroskopie	67
3.4.1. Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie	67
3.4.2. Verwendetes Rasterelektronenmikroskop	69
4. Selbstorganisierte nanoskopische Oxidmasken durch anodische Stromoszillationen	70
4.1. Porenbildung während der anodischen Stromoszillation von Silicium-Elektroden	70
4.2. Homogene Oberflächenstrukturen durch Variation der Prozessführungsparameter	72
4.3. Steuerung der Oberflächentopographie nach anodischen Stromoszillationen von Silicium-Elektroden	78
5. Die Elektrodeposition von Platin auf Silicium	82
5.1. Elektrochemische Untersuchungen zur Elektrodeposition von Platin auf Silicium	82
5.2. Oberflächenchemische Umwandlungsprozesse bei der Elektrodeposition von Platin auf Silicium	88
5.2.1. Identifikation von Oberflächenspezies nach Pt-Elektrodeposition	88
5.2.2. Oxidbildung während der Platin-Elektrodeposition	89
5.2.3. Strukturelle Eigenschaften der elektrochemisch gebildeten SiO ₂ -Schichten	96
5.2.4. Stromlose Oxidbildung in PtCl ₆ ²⁻ -haltigen Elektrolyten	101
5.2.5. Platin-Abscheidung auf oxidierten Oberflächen	101
5.2.6. Charakterisierung der Platin-Spezies mittels SRPES	102
5.3. Grenzflächenzustände und oberflächenchemische Prozesse während der Platin-Elektrodeposition	108
6. Effektive photoelektrochemische Nanoemitter-Solarzellen	112
6.1. Elektrochemische Präparation der Nanoemitter-Strukturen auf Si(100)-Substrat	112
6.2. Photovoltaische Eigenschaften der Nanoemitter-Elektroden	117
7. In Situ-Charakterisierung der Nanoemitter-Solarzelle	119
7.1. Elektronische und optische Eigenschaften der Nanoemitter-Elektrode	119

7.2. Diskussion der Funktionsweise der Nanoemitter-Photoelektroden	127
8. Zusammenfassung und Ausblick	133
Literaturverzeichnis	139
A. Veröffentlichungen	154

1. Einführung in die elektrochemischen Eigenschaften von Silicium

1.1. Die Halbleiter|Elektrolyt-Grenzfläche

In dieser Arbeit wird das Konzept der Nanoemitter-Solarzelle mit Hilfe ausschließlich elektrochemischer Präparationsverfahren umgesetzt. Elektrochemische Prozessführung hat den Vorteil, dass eine Vielzahl von Materialbearbeitungsschritten, wie z.B. Ätzen, Oxidation, Materialabscheidung und Strukturierung ohne UHV-Technik und bei Raumtemperatur mit vergleichbar einfacher Instrumentierung durchgeführt werden können. Die Steuerparameter sind dabei das angelegte Potential oder der Stromfluss, sowie bei Halbleitern die Beleuchtung. Grundlegend für das Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse, ist die Kenntnis der Eigenschaften der Festkörper|Elektrolyt-Grenzfläche sowie der Ladungstransfermechanismen darüber. Diese sollen in diesem Abschnitt dargestellt werden, wobei das Augenmerk hauptsächlich auf halbleitenden Festkörpern liegt.

1.1.1. Die Energieniveaus des Halbleiters

Als Halbleiter werden zumeist Materialien mit einer verbotenen Energielücke E_g von 0.3 eV–3 eV bezeichnet. Für diese Materialien ergibt sich die Lage des chemischen Potentials der Elektronen, des sogenannten Fermi-niveaus E_F , durch die Neutralitätsbedingung des Festkörpers und der Ladungsträgerkonzentration in Leitungs- und Valenzband zu [7]:

$$E_F = \frac{E_V + E_L}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_V}{N_L} \quad (1.1)$$

wobei $E_{L/V}$ die energetischen Lagen von Leitungs- und Valenzband, k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur darstellen. Die effektiven Zustandsdichten (DOS) in den Bändern sind darin

$$N_{L/V} = 2 \left(\frac{m_{e/h}^* kT}{2\pi\hbar} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (1.2)$$

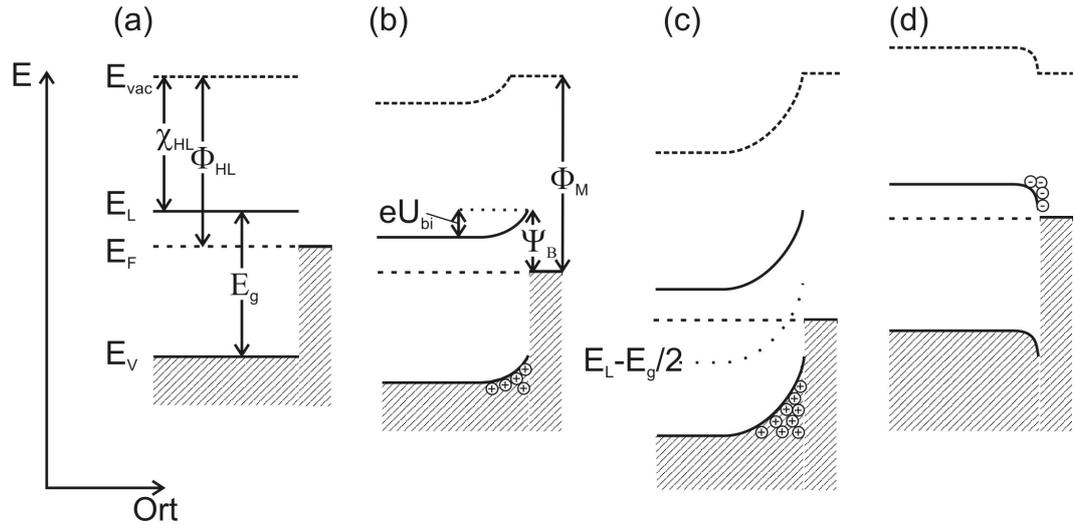


Abbildung 1.1 Darstellung verschiedener Halbleiterrandschichten bei Kontaktbildung mit einer Fremdphase am Beispiel eines n-Halbleiter|Metall-Kontakts, die Grundlegenden physikalischen Größen sind: χ_{HL} : Elektronenaffinität; Φ : Austrittsarbeit; U_{bi} : Built-In-Spannung; Ψ_B : Barrierenhöhe. Dargestellt sind: (a) Flachbandsituation ($\Phi_{HL} - \Phi_M = 0$); (b) Verarmung ($\Phi_{HL} - \Phi_M < 0$; $\Phi_M < E_L - E_g/2$); (c) Inversion ($\Phi_{HL} - \Phi_M < 0$; $\Phi_M > E_L - E_g/2$); (d) Akkumulation ($\Phi_{HL} - \Phi_M > 0$).

mit den effektiven Massen von Leitungsbandelektronen und Löchern $m_{el/h}^*$. Diese Relationen gelten gut für den nichtentarteten Halbleiter ($|E_F - E_{L/V}| > 4kT$). Werden Halbleiter zur Erhöhung der Leitfähigkeit dotiert, so verändert dies die Lage der Fermienergie. Je höher dabei die Dotierung ist, desto näher rückt das Fermienergie an das Leitungsband (n-Halbleiter) oder das Valenzband (p-Halbleiter). Sind N_D und N_A die Donatoren- und Akzeptordichten, so gilt im Falle vollständiger Ionisierung der Dotanten

$$E_F = E_L - kT \ln \frac{N_L}{N_D} \quad (\text{n-Halbleiter}) \quad (1.3a)$$

$$\text{und } E_F = E_V + kT \ln \frac{N_V}{N_A} \quad (\text{p-Halbleiter}). \quad (1.3b)$$

Wird ein Halbleiter in Kontakt mit einer Phase sich unterscheidender Austrittsarbeit gebracht, werden solange Ladungsträger ausgetauscht, bis sich die elektrochemischen Potentiale angeglichen haben. Durch die Diffusion von Ladungen in den Halbleiter hinein oder heraus bildet sich eine Raumladungszone aus. Je nach Austrittsarbeitendifferenz unterscheidet man vier Fälle, die in Abb. 1.1 beispielhaft für einen n-leitenden Halbleiter dargestellt sind. Im Fall gleicher Austrittsarbeiten (Fall (a)) findet kein Ladungsaustausch statt, die Bänder des Halbleiters verbiegen sich nicht (Flachbandsituation). Ist die Austrittsarbeit der Kon-

taktphase größer als die des Halbleiters (Fall (b)), so diffundieren Elektronen aus dem Halbleiter heraus. Es verbleibt eine Raumladungszone (Verarmungszone), deren Ladungsdichte gleich der Dotantendichte ist. Sie hat für n- bzw. p-Halbleiter unter Anlegen einer äußeren Spannung U die Ausdehnung

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{HL}}{qN_{D/A}}(U_{bi} - U)}, \quad (1.4)$$

wobei $q = -e$ die Elementarladung darstellt und ϵ_{HL} die Dielektrizitätskonstante (DK) des Halbleiters. Liegt das Ferminiveau der Kontaktphase unterhalb der Mitte der Halbleiterbandlücke (Fall (c)), so ergibt sich aus der Symmetrie der Fermiverteilungsfunktion, dass die Minoritätsladungsträgerdichte an der Oberfläche die der Majoritäten übersteigt, man spricht von einer Inversionsschicht. Wird der Halbleiter in Kontakt mit einer Phase niedrigerer Austrittsarbeit gebracht (Fall (d)), so sammeln sich Majoritätsladungsträger an der Oberfläche und die Bandverbiegung weist aufwärts (Akkumulation). Da die Ladungsträgerdichte hier nicht durch ortsfeste Ladungen begrenzt ist, ist die Ausdehnung der Akkumulationsschicht deutlich geringer, als die der Verarmungsschicht. Der Potentialverlauf lässt sich durch die Thomas-Fermi-Theorie im Halbleiter berechnen [8]. Aus ihr ergeben sich Ausdehnungen von wenigen nm, was gut mit SRPES-Messungen übereinstimmt [9].

Alle Darstellungen von Halbleiterrandschichten in Abb. 1.1 sind idealisiert. Insbesondere bleibt der Einfluss der Grenzflächenzustände unberücksichtigt und die Barrierenhöhe folgt dem *Mott-Schottky-Gesetz* [10]

$$\Psi_B = \Phi_M - \chi_{HL}. \quad (1.5)$$

In realen Systemen treten allerdings an der Grenzfläche immer elektronische Zustandsdichten auf, die die Barrierenhöhe verändern. Dies wird in Abschnitt 2.1.4 ausgeführt.

1.1.2. Elektronentransfer am Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt

Bei Kontakt einer inerten Elektrode mit einem Elektrolyten, in dem eine Spezies S vorliegt, findet bei angelegter Spannung eine der Redox-Reaktionen



statt. Aus der Bedingung, dass das elektrochemische Potential μ^* für die Elektronen in der Elektrode und der Lösung gleich sein müssen, ergibt sich für das Potential, das die Elektrode

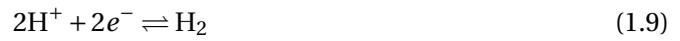
annimmt, die Nernst-Gleichung

$$U_{redox} = U_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (1.7)$$

worin R die ideale Gaskonstante, F die Faraday-Konstante und $a_{red/ox}$ die Aktivitäten der reduzierten und oxidierten Spezies darstellen. Das Standard-Potential U_0 ist darin durch die chemischen Potentiale der Elektronen auf der Elektrode bzw. in der Lösung $\mu_{e^-,El/L}^0$ und die Gleichgewichtskonstante der Reaktion 1.6 K_S gegeben. Es gilt:

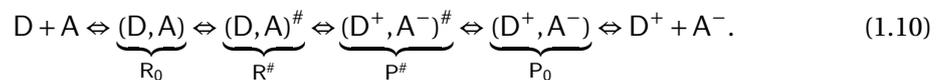
$$U_0 = \frac{\mu_{e^-,El}^0 - \mu_{e^-,L}^0}{F} - \frac{RT}{nF} \ln K_S. \quad (1.8)$$

Das Redox-Potential U_{redox} ist das Potential, auf das sich sowohl Metall- als auch Halbleiterelektroden im Kontakt mit einer Lösung einstellen. Dabei ist zu beachten, dass in Festkörperphysik und Elektrochemie unterschiedliche Energienullpunkte gewählt werden. Das Redox-Potential ist als Fermi-niveau der Lösung zu betrachten [11]. Während allerdings in der Festkörperphysik das Vakuumniveau als Referenzpotential gewählt wird, wählt man in der Elektrochemie das Standard-Potential der Normal-Wasserstoff-Elektrode (NHE). Dies ist eine Platinelektrode, die bei Normalluftdruck und 20°C in einmolarer Säure von H_2 -Gas mit einem Gasdruck von 1 bar umspült wird und an der die Reaktion



abläuft. Bei der Ermittlung der Austrittsarbeit der NHE erweist sich insbesondere der Einfluss des unbekanntes Oberflächendipols an der Phasengrenze als Problem. Daher finden sich in der Literatur stark schwankende Werte. Während frühere Arbeiten von Gomer oder Hansen Werte von 4.7 eV angaben [12, 13], fanden jüngere Arbeiten von Trasatti oder Reiss niedrigere Werte von 4.44 eV [14, 15]. In dieser Arbeit wird ein Wert von 4.6 eV angenommen.

Die grundlegenden Arbeiten zum Elektronentransfer am Fest-Flüssig-Übergang stammen von Marcus, seine Anwendung auf den Halbleiter von Gerischer. Marcus beschreibt den Elektronenaustausch zwischen einem Donator D und einem Akzeptor A gemäß



Die aktivierten Komplexe $R^\#$ und $P^\#$ sind Nichtgleichgewichtszustände der Umgebung der Komplexe D und A , hervorgerufen durch thermische Fluktuationen. Diese Umgebung wird vor allem durch die Solvathülle der Moleküle gegeben, die sich nach dem Ladungsaustausch

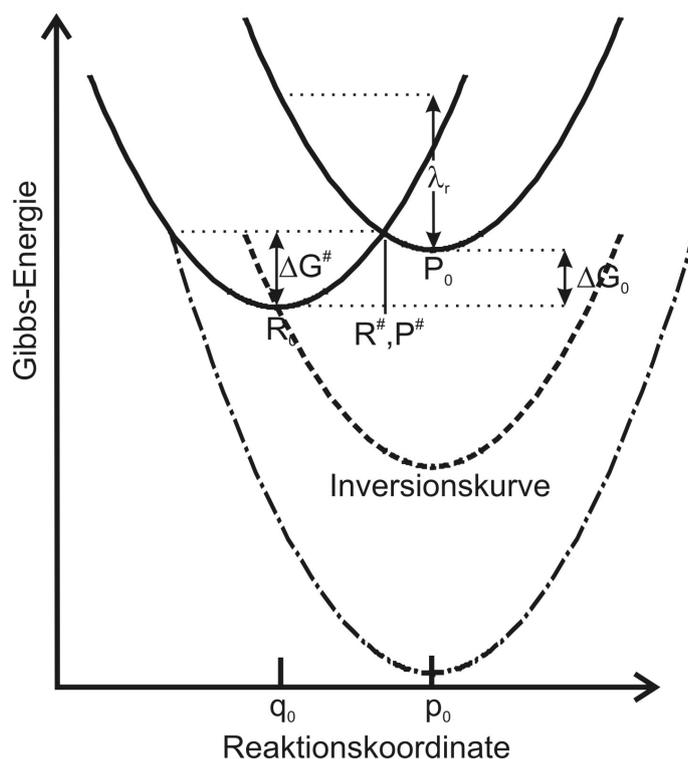


Abbildung 1.2 Gibbs-Energie-Profil in Abhängigkeit der Umgebungsconfiguration für den Elektronentransferprozess nach Marcus mit Barriere (durchgezogene Linie), für den barrierefreien (gestrichelt) und den inversen Marcus-Prozess (Strichpunkte).

durch das veränderte elektrostatische Potential der Reaktanten ändert. Während des eigentlichen Elektronentransfers wird diese Molekülumgebung als nicht veränderlich angenommen, da der Elektronentransfer mehrere Größenordnungen schneller abläuft, als die Bewegung der Solvathülle (*Franck-Condon-Prinzip*). In Marcus Theorie werden die Bewegungen der Molekülumgebung durch harmonische Oszillatoren angenähert. Daher lassen sich die Energieflächen der Donator- und Akzeptorkomplexe im hochdimensionalen Phasenraum, der die Umgebungsvariablen darstellt, als Parabeln beschreiben (siehe Abb. 1.2). Betrachtet man die Gibbs'sche Energie G so, werden Anfangs und Endzustand R_0 und P_0 durch ihre Ruhelagen q_0 und p_0 im Phasenraum beschrieben, alle Variationen der Lösungsumgebung stellen energetisch ungünstigere Zustände dar. Für den Übergang von R_0 nach P_0 muss das System die Energiebarriere ΔG^\ddagger überwinden. Die Übergangsrates k_{el} ist dabei gegeben durch [16]

$$k_{el} = \kappa \nu_{solv} \exp \left\{ -\frac{(\Delta G_0 + \lambda_r)^2}{4kT\lambda_r} \right\}. \quad (1.11)$$

Demnach findet der Ladungstransfer besonders schnell statt, wenn $\Delta G_0 = 0$ (barriere-

freier Fall), was man z.B. bei Farbstoff-Sensibilisierungssolarzellen ausnutzt. Beim inversen Marcus-Prozess findet die Veränderung der Molekülumgebung zunächst entgegen der Endkonfiguration statt.

Das Profil der Parabeln wird durch die Reorganisationsenergie λ_r gegeben, die die Energie des Endzustands gegenüber seinem Grundzustand bei unveränderter Solvathülle darstellt. Die Konstanten κ und ν_{solv} stellen den Übergangskoeffizienten, der eine Wahrscheinlichkeit für den Elektronenübergang angibt, und die Schwingungsfrequenz der thermischen Variations der Umgebungsvariable dar.

Beim Berechnen der Reorganisationsenergie müssen Anteile der direkten Ion-Lösungsmittel-Bindung (λ_{in}) als auch der Polarisation des Lösungsmittel in der Umgebung des Moleküls (λ_{out}) berücksichtigt werden. Mit diesen beiden Anteilen ergibt sich eine Reorganisationsenergie [17, 18, 19]

$$\lambda_r = \lambda_{in} + \lambda_{out} = \sum_i \frac{f_{ox,i} f_{red,i}}{f_{ox,i} + f_{red,i}} \Delta x_i^2 + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r_{ion}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_{stat}} \right), \quad (1.12)$$

mit den Kraftkonstanten der i -ten Bindung für die reduzierte und oxidierte Spezies $f_{red/ox,i}$, der Auslenkung der Bindung aus der Ruhelage Δx_i , dem Ionenradius r_{ion} , der Brechzahl n und der statischen DK ϵ_{stat} . Für die Auslenkung der Solvathüllen eines Ions lässt sich eine Boltzmann-Verteilung annehmen. Durch die quadratische Abhängigkeit der Energie mit der Auslenkung ergeben sich für die Energien der elektronischen Zustände in der Lösung aufgrund thermischer Vibrationen Gauß'sche Verteilungsfunktionen, die für die reduzierte und oxidierte Spezies um $2\lambda_r$ auseinander liegen:

$$W_{ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4kT}} \exp \left\{ \frac{(E - E_{redox} + \lambda_r)^2}{4kT\lambda_r} \right\} \quad (1.13a)$$

$$W_{red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4kT}} \exp \left\{ \frac{(E - E_{redox} - \lambda_r)^2}{4kT\lambda_r} \right\}. \quad (1.13b)$$

Die tatsächlichen Zustandsdichten für die reduzierte und oxidierte Spezies ergeben sich aus dem Produkt $D_{red}(E) = c_{red} \cdot W_{red}(E)$ bzw. $D_{ox}(E) = c_{ox} \cdot W_{ox}(E)$. Die Zustandsdichten am Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt sind in Abb. 1.3 dargestellt.

Bei Kontakt eines Festkörpers mit einer Elektrolytlösung passt sich nach Gl. 1.7 der Festkörper dem Redoxpotential der Lösung an. Die Austrittsarbeitdifferenz $\Delta\varphi = \Phi_{M/HL} - U_{redox}$ fällt dabei in unterschiedlichen Doppelschichten ab. Im Falle des Metall|Elektrolyt-Kontakts fällt das gesamte Potential aufgrund der deutlich geringeren Ladungsträgerkonzentration auf Seite des Elektrolyten ab. Dabei bilden sich zwei Schichten aus. Die *Helmholtz-Schicht* besteht aus der inneren Helmholtz-Schicht (IHP), die z.B. aus spezifisch auf der Oberfläche ad-

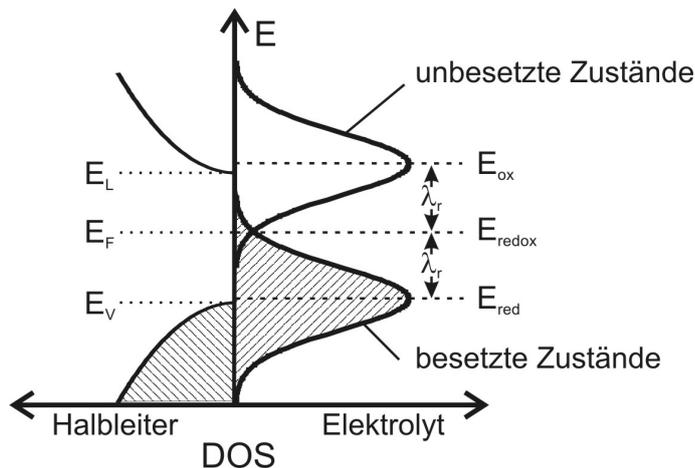


Abbildung 1.3 Zustandsdichten am Halbleiter|Elektrolytkontakt, die besetzten Zustände sind schraffiert.

sorbierten Ionen besteht. Als Gegenladung baut sich dahinter die äußere Helmholtz-Schicht (OHP) auf, wobei der Abstand der beiden vor allem durch die Solvathüllen bestimmt wird. Die Helmholtz-Doppelschicht wird oft durch einen Plattenkondensator der Kapazität

$$C = \epsilon \epsilon_0 / d \tag{1.14}$$

beschrieben (d : Abstand der Ladungen). Helmholtz-Kapazitäten wurden experimentell zu $1-3 \mu\text{F cm}^{-2}$ bestimmt [20, 21]. Hinter der Helmholtz-Schicht entsteht in verdünnten Elektrolyten durch die thermische Bewegung der Ionen die diffuse *Gouy-Schicht*. Diese ist für Elektrolyte mit Konzentrationen $c > 0.1\text{M}$ von so geringer Ausdehnung, dass sie von der OHP nicht unterscheidbar wird.

An der Halbleiter|Elektrolyt-Grenzfläche ist die Raumladungszone des Halbleiters zu berücksichtigen. Der Potentialabfall über den einzelnen Schichten lässt sich durch das Bild in Reihe geschalteter Kondensatoren berechnen. Da für den Gesamtpotentialabfall $\Delta\varphi_{ges}$ gilt

$$\Delta\varphi_{ges} = \frac{Q}{C_{ges}} = \sum_i \Delta\varphi_i = Q \sum_i \frac{1}{C_i}, \tag{1.15}$$

dominiert die kleinste Einzelkapazität die Gesamtkapazität C_{ges} , und über der entsprechenden Schicht fällt der Großteil des Potentials ab. Im Falle einer Verarmungszone mit einer Ausdehnung gemäß Gl. 1.4 kann man die Kapazität berechnen zu

$$C_v = \sqrt{\frac{q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_{D/A}}{2\Delta\varphi_v}}, \tag{1.16}$$

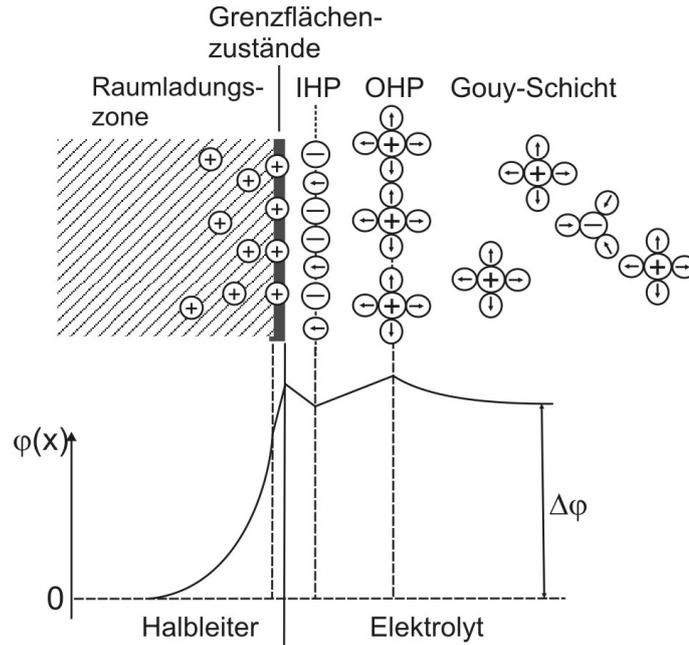


Abbildung 1.4 Potentialabfall am Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt für einen n-Halbleiter in Verarmung. Elektrische Felder existieren in der Raumladungszone, über die Grenzflächenzustände, in der Helmholtz-Schicht und in der Gouy-Schicht.

(Index v : Verarmung). Diese Kapazität ist bei normalen Dotierkonzentrationen deutlich kleiner als die der Helmholtz-Schicht, weshalb das Potential hauptsächlich im Halbleiter abfällt. Der Aufbau der Halbleiter|Elektrolyt-Grenzfläche und des Potentialverlaufs ist in Abb. 1.4 beispielhaft für einen n-leitenden Halbleiter dargestellt.

Der Elektronentransfer über die Halbleiter|Elektrolyt-Grenzfläche ist isoenergetisch. Das Produkt der Dichte besetzter Zustände für die Elektronenabgabe mit der Dichte freier Zustände für die Elektronenaufnahme auf beiden Seiten der Grenzfläche bestimmt den Strom [22, 23]. Es fließen jederzeit sowohl kathodische als auch anodische Ströme in Leitungs- und Valenzband des Halbleiters. Für das Leitungsband ergibt sich z.B. für den kathodischen und anodischen Stromfluss

$$j_L^-(U) = qZc_{ox} \sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda_r}} \kappa_{el} n_e(U) \exp \left\{ -\frac{(E_L - E_{ox})^2}{4kT\lambda_r} \right\} \quad (1.17a)$$

$$j_L^+ = qZc_{red} \sqrt{\frac{kT}{\pi\lambda_r}} \kappa_{el} N_L \exp \left\{ -\frac{(E_L - E_{ox})^2}{4kT\lambda_r} \right\}. \quad (1.17b)$$

Der kathodische Leitungsbandstrom wird also durch die potentialabhängige Elektronendichte im Leitungsband $n_e(U)$ gesteuert, die exponentiell mit angelegtem kathodischen Po-

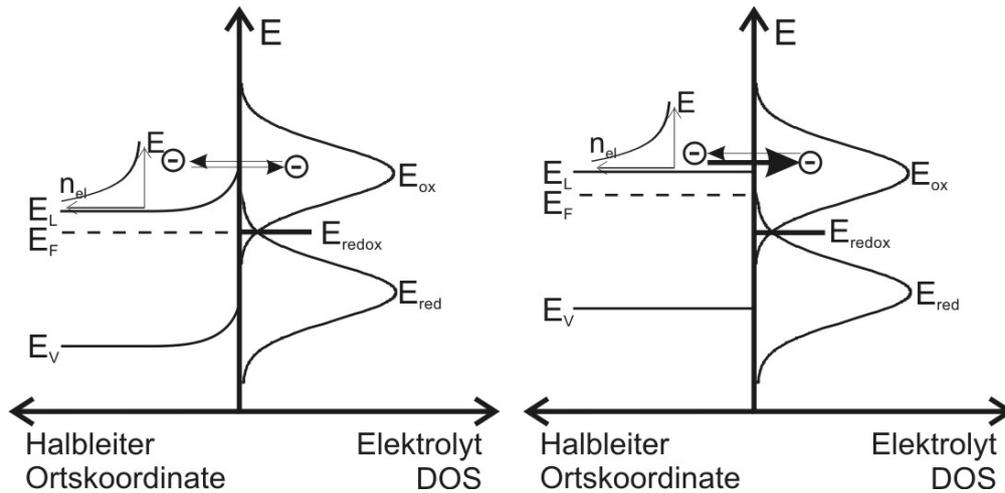


Abbildung 1.5 Ströme am Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt nach Gerischer am Beispiel von Leitungsbandprozessen am n-dotierten Halbleiter. (a) Gleichgewichtssituation: Anodische und kathodische Ströme gleichen sich aus. (b) Nach Anlegen des Flachbandpotentials: Aufgrund der Ladungsträgerverteilung im Leitungsband steigt der kathodische Strom stark an, während der anodische Anteil gleich bleibt.

tential steigt. Dadurch ergibt sich ein exponentiell vom Potential abhängiger Gesamtstrom (siehe Abb. 1.5).

1.2. Zusammenfassung grundlegender Eigenschaften von Silicium

Bei der Umsetzung neuer struktureller Konzepte, wie der Nanoemitter-Solarzelle, ist es ein entscheidender Vorteil, die elektronischen, optischen und chemischen Eigenschaften des verwendeten Halbleiters zu kennen. Silicium ist der dominierende Werkstoff in der Halbleiterindustrie und der Photovoltaik, kein anderer Halbleiter ist so gut erforscht. Daher wurde es für die Präparation der Nanoemitter-Elektroden gewählt. In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Eigenschaften von Silicium und Siliciumdioxid zusammengefasst.

1.2.1. Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Silicium

Silicium steht mit der Ordnungszahl 14 in der Hauptgruppe IV des Periodensystems. Es ist das zweithäufigste Element in der Erdkruste (25.8% [24]). Bei Raumtemperatur ist Silicium ein Festkörper und kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter (fcc) mit zweiatomiger Basis (siehe Abb. 1.6 (a)). Die Basisatome befinden sich in der Einheitszelle auf den Positio-

nen $\langle 000 \rangle$ und $\frac{1}{4} \langle 111 \rangle$. Dabei ist jedes Siliciumatom tetraedisch von vier weiteren Siliciumatomen umgeben. Die atomare Bindung ist kovalenten Charakters, die Bindungslänge beträgt 2.35 Å. Dadurch ergibt sich eine Kantenlänge der Elementarzelle von 5.43 Å. Die Elektronenkonfiguration von Silicium ist $\text{Ne}, 3s^2, 3p^2$. Die Wellenfunktionen der vier an der Bindung beteiligten Elektronen sind sp^3 -Hybride.

Zur Herstellung hochreiner Silicium-Einkristalle haben sich zwei Verfahren etabliert. Beim Czochralski-Verfahren (CZ) wird ein Siliciumkeim in eine Schmelze eingebracht und unter ständiger langsamer Rotation aus dieser herausgezogen. Dabei entsteht ein Siliciumbarren mit rundem Querschnitt, der später in Wafer zersägt werden kann. Beim Floating-Zone-Verfahren (FZ) wird ein polykristalliner Rohling von einer ringförmigen Induktionsheizung aufgeschmolzen, die langsam entlang des Kristalls bewegt wird. Beim Wiedererstarren kristallisiert das Silicium als Einkristall. Der Vorteil von FZ-Silicium gegenüber CZ-Silicium liegt in seiner deutlich niedrigeren Sauerstoffkontaminierung. Durch den Quarztiegel, in dem sich beim CZ-Verfahren die Schmelze befindet, gelangen Sauerstoffatome mit einer Konzentration von über 10^{18} cm^{-3} in den Kristall [25]. Das hat negative Auswirkungen auf die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger. Bei FZ-Material kann diese 1000 μm oder mehr erreichen [25] und liegt typischerweise im Bereich einiger 100 μm , wohingegen sie bei CZ-Silicium ca. 100 μm betragen (siehe z.B. [26]). Die Minoritätsladungsträger-Diffusionslänge sinkt auch bei FZ-Material signifikant mit steigender Dotierstoffkonzentration. In dieser Arbeit wurden, soweit verfügbar, FZ-Wafer zur Probenpräparation benutzt.

Die am besten zu präparierenden niedrigindizierten Oberflächen von Silicium-Kristallen sind die (111), die (100) und die (110)-Oberflächen. Alle Untersuchungen in dieser Arbeit wurden an einer der zwei erstgenannten Oberflächen durchgeführt. Sie sind in Abb. 1.6 (b) und (c) dargestellt. Die (111)-Oberfläche ist davon die stabilste, da sie nur eine freie Bindung und drei Rückbindungen in den Kristall besitzt. Dadurch sind die Oberflächenatome fester an den Kristall gebunden. Bei der (100)-Oberfläche sind nur zwei Bindungsatome für die Rückbindung verantwortlich, zwei weitere sind frei, was dazu führt, dass diese Oberfläche chemisch instabiler ist als die (111)-Oberfläche. Die freien Bindungen (dangling bonds) an der Kristalloberfläche sind hochreaktiv. Im Vakuum können die freien Bindungsatome miteinander wechselwirken und dadurch rekonstruierte Oberflächen bilden, wie z.B. die $\text{Si}(100)\text{-}2 \times 1$ und die $\text{Si}(111)\text{-}7 \times 7$ -Oberfläche [27]. An Luft reagieren Si-Oberflächen sofort mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Si-Oxid (siehe Abschnitt 1.2.2), so dass Si-Oberflächen immer mit einem nativen Oxidfilm überzogen sind. Eine Möglichkeit, Si-Oberflächen an Luft zumindest zeitweise vor Oxidation zu schützen ist die Wasserstoffterminierung. Dabei werden an der Oberfläche Si-H-Bindungen erzeugt, die an Luft unter Umgebungsbedingungen nur langsam oxidiert werden. Diese Si-Oberfläche lässt sich mit chemischen oder elektrochemischen

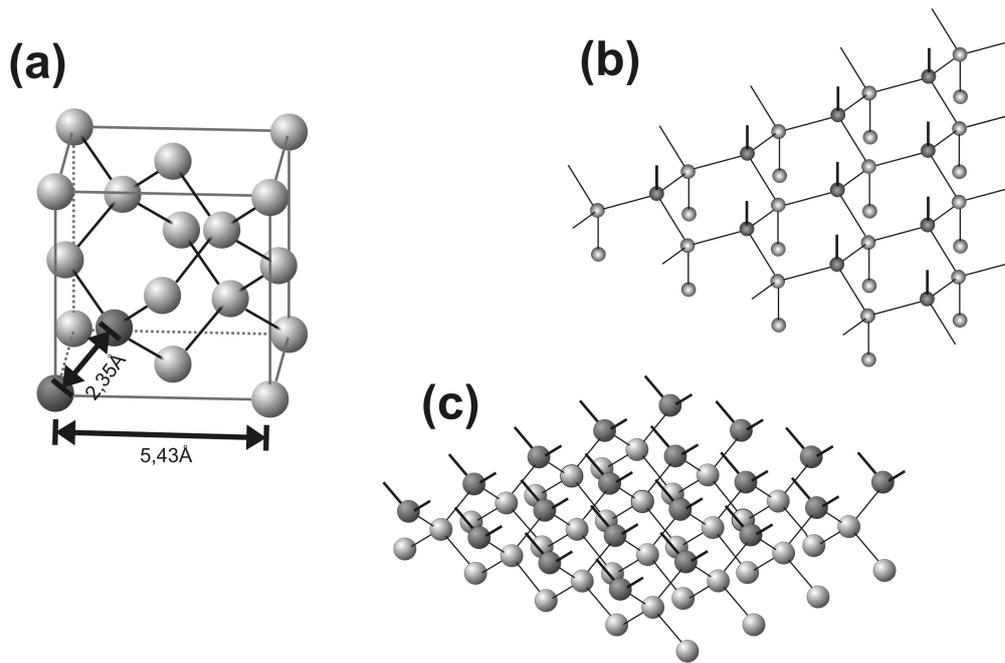


Abbildung 1.6 Strukturelle Eigenschaften von Silicium: (a) kubisch flächenzentrierte Einheitszelle mit zweiatomiger Basis (dunkel hervorgehoben). Bindungen sind schwarz dargestellt; (b) (111)-Oberfläche mit drei Rückbindungen und einer freien Bindung pro Oberflächenatom (dunkel hervorgehoben); (c) (100)-Oberfläche mit zwei Rückbindungen und zwei freien Bindungen pro Oberflächeatom (dunkel hervorgehoben).

Verfahren in fluoridhaltigen Lösungen präparieren. So führt chemisches Ätzen von Si(111) in konzentrierter (40 %) NH_4F -Lösung zu atomar flachen H-terminierten Terrassen mit Höhen von einem atomaren Bilayer [28].

Die elektronischen und optischen Eigenschaften von Silicium werden durch seine Bandstruktur bestimmt. Diese ist in Abb. 1.7 (a) dargestellt. Silicium ist ein indirekter Halbleiter. Der indirekte Übergang liegt zwischen dem Valenzbandmaximum am Γ -Punkt und dem Leitungsbandminimum in der Nähe des X-Punktes. Das Valenzbandmaximum ist zweifach entartet. Die effektiven Massen von schweren und leichten Löchern betragen $m_{hh}^* = 0,54m_e$ bzw. $m_{lh}^* = 0,15m_e$, die der Leitungsbandelektronen $m_e^* = 0,19m_e$ (m_e : Masse des freien Elektrons) [29]. Die Bandlücke von Silicium verhält sich in Abhängigkeit der Temperatur nach Varshni

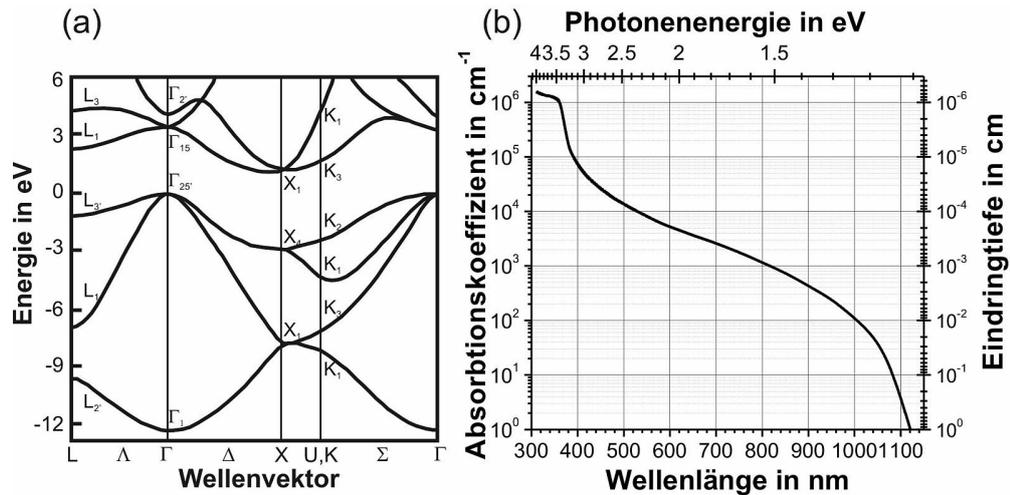


Abbildung 1.7 Elektronische und optische Eigenschaften von Silicium: (a) Bandstruktur von Silicium nach [33]: Die indirekte Bandlücke liegt zwischen Γ - und X-Punkt. (b) Absorptionsspektrum von Si nach [34].

empirischer Formel und der Datenbank des Ioffe Insituts wie [30, 31]¹:

$$E_g(\text{Si}) = 1.17 - \frac{4.37 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 636} \text{ eV} \quad (1.18)$$

Bei Raumtemperatur ergibt sich eine Bandlücke von 1.12 eV. Die Lichtabsorption von Silicium ist, einem indirekten Halbleiter entsprechend, gering über einen weiten Wellenlängenbereich (siehe Abb. 1.7 (b)). Bei Überschreiten der Grenzenenergien für den Übergang zum lokalen Leitungsbandminimum am L-Punkt (2.0 eV) sowie bei Erreichen des direkten Übergangs am Γ -Punkt (3.4 eV) sind Anstiege des Absorptionskoeffizienten zu beobachten.

1.2.2. Die Oxidation von Silicium

Silicium-Dioxid (SiO_2) hat eine große technologische Bedeutung z.B. als Zwischenschicht in Metall-Oxid-Halbleiter-Strukturen (MOS), als Passivierungsschicht, als Maskenmaterial für die Lithographie oder als Passivierungsschicht. Eine Vielzahl von Herstellungsverfahren steht zum Wachstum von SiO_2 zur Verfügung, wie z.B. thermische, chemische und anodische Oxidation, chemische Gasphasendeposition (CVD), Flüssigphasendeposition (LPD) oder reaktives Ionensputtern. Die strukturellen, chemischen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften von SiO_2 -Schichten unterscheiden sich erheblich je nach Herstellungsmethode und

¹Eine Review und Vergleich verschiedener Modelle zur Anpassung der Bandlücke von Silicium wurde von Pässler in Ref. [32] gegeben.

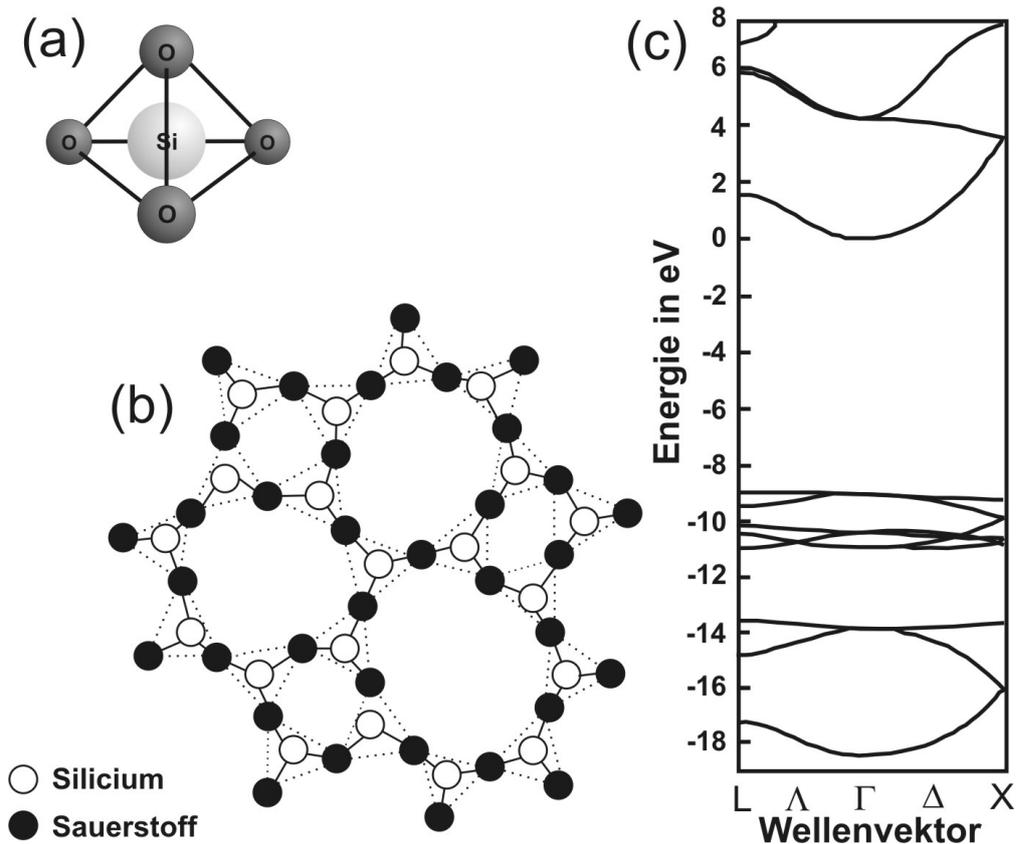


Abbildung 1.8 Strukturelle und elektronische Eigenschaften von Silicium-Dioxid: (a) SiO_2 -Tetraeder; (b) Schnitt durch die SiO_2 -Kristallstruktur, Siliciumatome sind weiß dargestellt, Sauerstoffatome schwarz; (c) Bandstruktur von SiO_2 (β -Cristobalit) nach Ref. [35].

Prozessparametern.

Silicium-Dioxid ist mit einer Bandlücke von 9,0 eV ein guter Isolator [36], seine Bandstruktur ist in Abb.1.8(c) dargestellt. Jedes Siliciumatom ist, ähnlich wie bei Silicium-Einkristallen, tetraedisch gebunden, wobei die Bindungspartner Sauerstoffatome sind. Der Abstand von Silicium- zu Sauerstoffatomen beträgt 1,62 Å. Die Silicium-Oxid Tetraeder sind im Idealfall über die Sauerstoffatome miteinander verbunden, so dass jedes Sauerstoffatom an zwei Siliciumatome gebunden ist. Die dabei entstehende Struktur hat eine Nah- aber keine Fernordnung, da sowohl eine Rotation der Tetraeder gegeneinander als auch eine Spreizung oder Stauchung des Winkels der Si-O-Si-Bindung möglich sind. Letzterer beträgt nominell 145°, es treten aber Bindungswinkel von 100-170° auf. Beispielhaft ist eine SiO_2 -Struktur in Abb. 1.8(b) dargestellt. Stöchiometrisches SiO_2 kann in über 35 verschiedenen Kristallstrukturen gezüch-

tet werden, wobei sich die Eigenschaften dieser Materialien stark unterscheiden. Der Einbau von OH-Gruppen oder Fremdatomen, wie z.B. B^{3+} oder P^{3+} , können die vorhandene Ordnung so weit stören, bis sich vollständig amorphes Material bildet (Quarzglas).

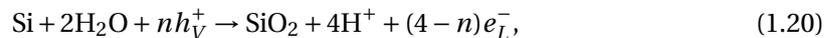
Die am besten untersuchten Silicium-Oxide stellen die thermischen Oxide dar, die die besten Grenzflächen- und Bulkigenschaften besitzen und daher technologisch am weitesten verbreitet sind. Diese werden bei Temperaturen von 900-1200°C unter Sauerstoffatmosphäre, nasser Sauerstoffatmosphäre oder Wasserdampf gewachsen. Die dabei stattfindenden Reaktionen sind:



Die Oxidation ist dabei umso schneller, je wasserhaltiger das Gas ist, da Prozess 1.19b schneller als 1.19a abläuft. Die Wachstumsrate ist weiterhin abhängig von Temperatur, Oxiddicke und Kristallorientierung und liegt in der Größenordnung 1 \AA s^{-1} . Die Volumenfehlانpassung thermischer Oxide zu Silicium beträgt $V_{\text{SiO}_2} / V_{\text{Si}} = 2.27$ [37]. Der Brechungsindex beträgt für Bulk-Oxide $n_{\text{SiO}_2}(\text{Bulk}) = 1.46$, wohingegen bei dünnen thermischen Oxiden aufgrund von Verspannungen im Material höhere Brechungsindizes von bis zu $n_{\text{SiO}_2}(\text{Film}) = 2$ gemessen werden [38].

Siliciumoberflächen, die unter Umgebungsbedingungen mit Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in Kontakt sind, sind von einer 1-2nm dicken natürlichen Oxidschicht bedeckt. Die Wachstumseigenschaften von natürlichem SiO_2 sind stark von den Umgebungsbedingungen (Temperatur und Luftfeuchtigkeit) sowie der Vorbehandlung abhängig. Native Oxide haben üblicherweise einen hohen Anteil an OH-Gruppen und werden vor Verwendung der Wafer in HF durch Ätzen entfernt. Dabei entstehen wasserstoffterminierte Oberflächen, die über einen Zeitraum von mehreren Stunden nur wenig oxidieren [39].

Eine weitere Möglichkeit der Oxidation von Siliciumoberflächen ist die elektrochemische, anodische Oxidation. Diese kann in sauren oder alkalischen wässrigen Lösungen, Alkoholen oder anderen organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden [40]. Die in Wasser ablaufende Reaktion ist



worin h_{V}^+ die Löcher im Valenzband und e_{L}^- Elektronen im Leitungsband sind. Dieser Prozess läuft bei niedrigen Potentialen auf n-Si unter Belichtung, und auf p-Si im Dunkeln ab. In diesen Fällen ist $n = 4$. Auf hochdotiertem n-Si (n^+ -Si) findet die Oxidation durch Elektroneninjektion aus der reduzierten Spezies ins Leitungsband statt ($n = 0$) [41]. Der initiale Oxidbildungsprozess ist in Abb. 1.9 gezeigt. Darin sieht man, dass zwei Ladungen für die

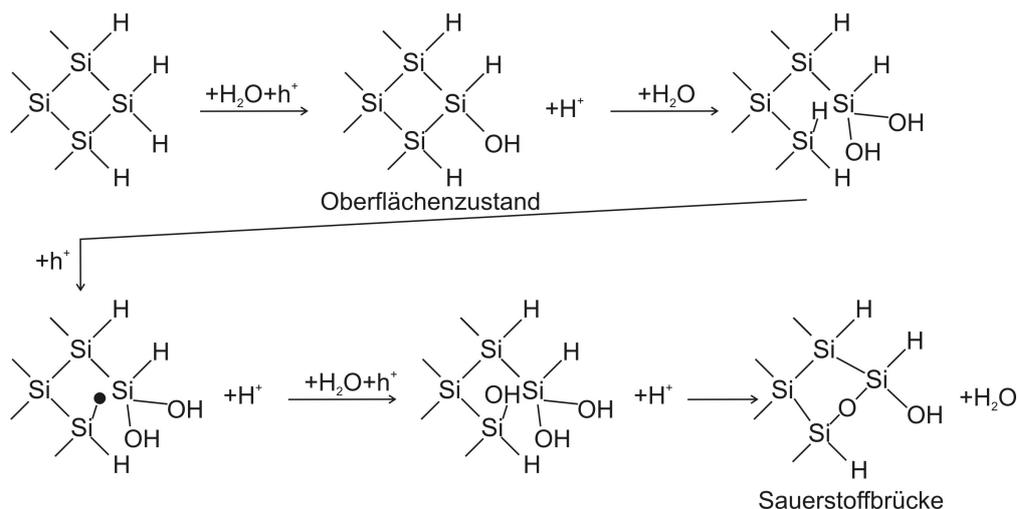


Abbildung 1.9 Initiale anodische Oxidation von Silicium an einer Kink-Site auf einer (111)-Oberfläche nach der Bildung eines Oberflächenzustands. Die Reaktion endet mit der Bildung einer Sauerstoffbrücke zwischen Si-Atomen [42].

Bildung einer Sauerstoffbrücke zwischen zwei Siliciumatomen benötigt werden und folglich vier Ladungen für die vollständige Oxidation eines einzelnen Atoms.

In wässrigen fluoridfreien Elektrolyten unterscheidet man zwei Wachstumsmodi. Bis zu Oxiddicken von 3 nm dominiert das Tunneln von Ladungsträgern durch die Schicht, und die Oxiddicke ist proportional zum angelegten Potential. Dieser Wert wird bei ca. 4 V vs. NHE erreicht. Sauerstoff dringt über Gitterdiffusion an die Grenzfläche vor [43]. Anodisch davon wächst das Oxid in der Zeit auch bei festem Potential. Der Sauerstofftransport zur Grenzfläche findet über die feldverstärkte Diffusion von Hydroxylionen statt [44]. Anodische Oxide sind nicht stöchiometrisch und enthalten einen großen Anteil von Hydroxylgruppen, was sich negativ auf ihre elektrischen und ihre Grenzflächeneigenschaften auswirkt. Ihre Dichte ist geringer und ihre Ätzraten deutlich höher als die thermischer Oxide [45].

1.3. Ladungstransfer und Korrosion von Silicium in elektrochemischen Prozessen

Der in dieser Arbeit genutzte Mechanismus zur selbstorganisierten Nanostrukturierung von Silicium-Elektroden basiert auf dynamischen, konkurrierenden Oxidations- und Ätzreaktionen in fluoridhaltigen Elektrolyten. Die zugrundeliegenden Prozesse sollen in diesem Abschnitt kurz erläutert werden. Anschließend wird der anisotrope Ätzprozess in alkalischen Lösungen dargestellt, der zur Porenvertiefung genutzt wird.

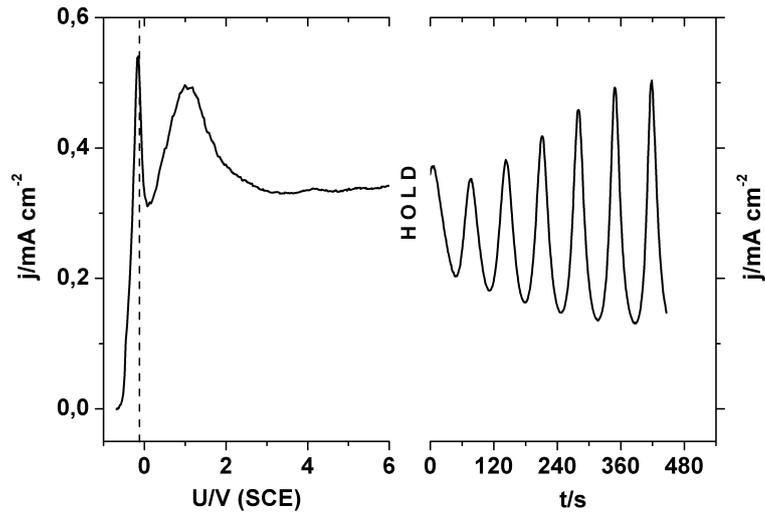
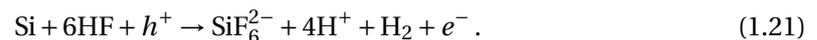


Abbildung 1.10 Strom-Spannungs-Charakteristik einer n-Si (100) Probe unter Beleuchtung in 0,1M NH_4F (pH=4,0) mit einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/s. Bei Erreichen von 6V (SCE) wurde das Potential gehalten.

1.3.1. Elektrochemie von Silicium in fluoridhaltigen Elektrolyten

Siliciumoxid ist gegen die meisten Säuren sehr stabil. Eine Ausnahme hiervon macht Flusssäure. Die entscheidende Spezies für den Ätzprozess ist hierbei das F^- -Ion. Eine typische Strom-Spannungs-Kurve für n-Silicium in saurem fluoridhaltigem Elektrolyten ist in Abb. 1.10 dargestellt.

Zunächst steigt der Strom vom Ruhepotential (OCP) aus steil an, bis er nach ca. 0.5 V ein Maximum erreicht. Dies ist der Bereich der sog. divalenten Silicium-Auflösung und der Bildung von porösem Silicium:



Die für diesen Prozess notwendigen Löcher stehen bei p-Si als Majoritätsladungsträger zur Verfügung, bei n-Si müssen sie durch Beleuchtung gebildet werden. Für den divalenten Auflösungsprozess entscheidend ist das Aufbrechen einer von zwei Si-H-Bindungen an einem Kink-Site-Atom (siehe Abb. 1.11) durch ein photogeneriertes Loch in der Anwesenheit von F^- . Während ältere Arbeiten davon ausgingen, dass das entstandene Radikal direkt durch eine Si-F-Bindung ersetzt wird [46], nehmen neuere Modelle zunächst die Bildung einer Si-OH-Bindung an, die in einem weiteren Schritt durch eine Si-F-Bindung ersetzt wird [28]. Dies wurde durch Photoemissionsmessungen am Synchrotron bestätigt [47, 48]. Die entstandene Ladungsverschiebung aufgrund der starken Elektronegativität von Fluor führt zu einer

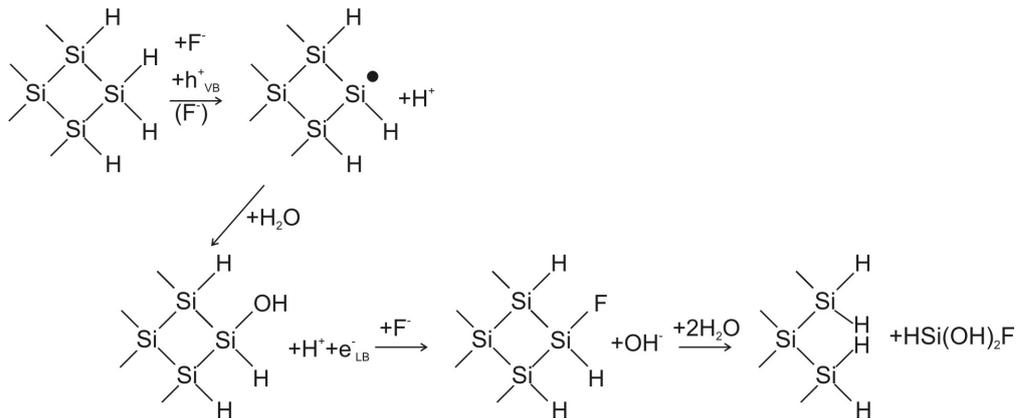
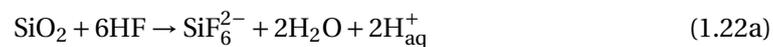


Abbildung 1.11 Divalenten, vierstufigen anodischen Auflösungsprozess von Silicium nach Gerischer [28].

Schwächung der Rückbindung, die dann schrittweise durch Wasser attackiert wird. Das in Lösung verbleibende $HSi(OH)_2F$ wird zunächst über Austausch von OH gegen F in $HSiF_3$ umgewandelt, reagiert dann mit Wasser zu $OHSiF_3 + H_2$ und dann mit $3HF$ zu $SiF_6^{2-} + H_2O + 2H^+$.

Kurz vor Erreichen des ersten Maximums erfolgt ein Übergangsbereich hin zur tetravalenten Auflösung von Silicium, die durch den zweiten Peak gekennzeichnet ist. Tetravalente Auflösung ist ein zweistufiger Prozess, bei dem zunächst SiO_2 gemäß Gl. 1.20 gebildet wird. Dieses passivierende Oxid wird durch die fluoridhaltige Lösung geätzt:



sowie



Die Ätzrate ist abhängig von der Konzentration der beteiligten Spezies [49]:

$$R_{\ddot{a}} = A c_{HF} + B c_{HF_2^-} + C \quad (1.23)$$

Reaktion (1.22a) ist deutlich langsamer als Reaktion (1.22b), was sich in den Konstanten A und B widerspiegelt. Deren Wert hängt stark von den strukturellen Eigenschaften des Oxids ab. Für anodische Oxide fand Judge bei Raumtemperatur die Werte $A = 0.25 \text{ nm l/s mol}$, $B = 0.966 \text{ nm l/s mol}$ und $C = -0.014 \text{ nm/s}$. Bei neueren Untersuchungen anodischer Oxide fanden Yahyaoui et al. deutlich höhere Werte für A und B , die außerdem eine Abhängigkeit von der Gesamtfluorkonzentration zeigten [45]. Die Einstellung der Konzentrationen c_{HF} und $c_{HF_2^-}$ ist

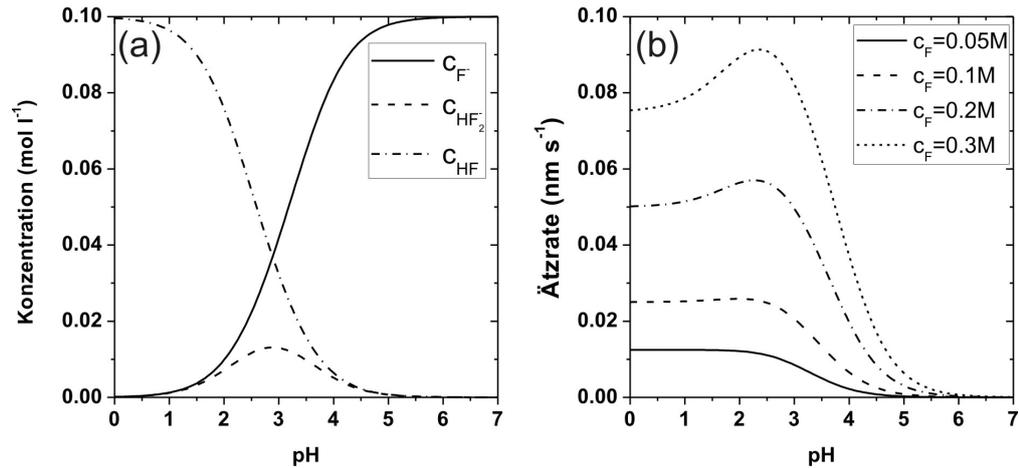
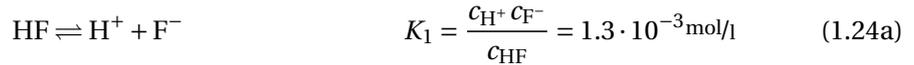
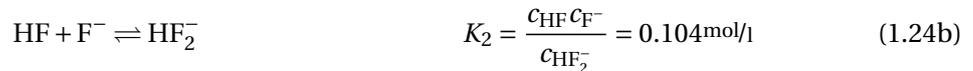


Abbildung 1.12 Zur Ättrate von SiO_2 in fluoridhaltigen Elektrolyten: (a) Konzentration der Spezies F^- , HF und HF_2^- in Abhängigkeit vom pH-Wert; (b) Ättrate für thermische Oxide für verschiedene Konzentrationen.

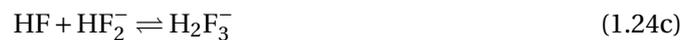
über den pH-Wert möglich. In Lösungen mit $c_{\text{F}} < 0.3\text{M}$ finden die Gleichgewichtsreaktionen



und



statt, wobei bei höheren Fluoridkonzentrationen noch die Reaktion



berücksichtigt werden muss[50, 51]. Bei Berücksichtigung der Erhaltung der Gesamtfluoridkonzentration

$$c_{\text{F}} = c_{\text{HF}} + 2c_{\text{HF}_2^-} + c_{\text{F}^-} \quad (1.25)$$

lässt sich dann die Ättrate der Lösung bestimmen. Die Ättrate lässt sich demnach entweder über die Konzentration des beigegebenen Fluorids, oder über die Variation des pH-Wertes durch Säurezugabe einstellen. Der Konzentrationsverlauf der relevanten Spezies sowie die Ättrate für verschiedene Fluorkonzentrationen sind in Abb. 1.12 dargestellt.

Bei Überschreiten von ca. 4 V (SCE) beobachtete man Oszillationen im Stromverlauf (siehe Abb. 1.10). Diese treten noch deutlicher hervor, wenn das Potential bei einem festen Wert gehalten wird. Ein Erklärungsmodell dieser Stromoszillationen wird im folgenden Abschnitt

beschrieben.

1.3.2. Selbstorganisation und Strukturbildung während anodischer Stromoszillationen

Die in Silicium auftretenden Stromoszillationen in fluoridhaltigen Elektrolyten jenseits von 4 V wurden bereits 1958 zum ersten Mal beobachtet [52]. Seit den 1990er Jahren gab es eine Vielzahl von Untersuchungen zum chemischen und physikalischen Hintergrund dieses Phänomens. Der beobachtete, trotz dicker Oxidschichten auftretende Stromfluss wurde Poren in der Oxidschicht zugerechnet [53], die später auch in mikroskopischen Messungen nachgewiesen wurden [54].

Zur Erklärung der Stromoszillationen wurden verschiedene Modelle entwickelt. Föll entwickelte für p-Si ein Modell, in dem Poren durch dielektrische Durchbrüche im durch Ätzen dünner werdenden Oxid entstehen [55, 56]. Die für anhaltende Oszillationen notwendige Synchronisierung findet in diesem Modell durch eine Wechselwirkung benachbarter Poren statt.

Ein alternatives Modell, das für n-Si und p-Si gleichermaßen gültig ist, wurde von Grzanna et al. entwickelt [57, 58]. Dessen wichtigste Wesensmerkmale sollen hier zusammengefasst werden. Das Modell stützt sich auf die Beobachtung zusammenhängender selbstoszillierender Domänen und zweier Oxide unterschiedlicher optischer Dichte auf der Oberfläche in FTIR-Experimenten [59, 60]. Die Oberfläche wird mathematisch in sog. infinitesimale Dickenoszillatoren aufgeteilt. Die Oszillation der Dickenoszillatoren wird durch die ortsabhängige strukturelle Integrität des Oxidfilms synchronisiert, wie in der Folge beschrieben. Die Dicke d jedes Oszillators bewegt sich zwischen einem Maximum d_{high} , das durch Oxidwachstum (Gl. 1.20) bis zur Passivierung der Oberfläche erreicht wird, und einem Minimum d_{low} , das durch Oxidätzen (Gl. 1.22) erreicht wird. Nur das Oxidwachstum ist mit einem Stromfluss verbunden. Jeder Dickenoszillator löst während seines Wachstumsprozesses einen Stromtransienten $E_i(t)$ aus, der aufgrund der zunehmenden Passivierung in der Zeit abfällt. Die Oxiddomänen auf der Oberfläche bilden ein Ensemble von Dickenoszillatoren, die in einem Synchronisationszustand $p_i(t)$ zusammengefasst werden. Dabei gibt $p_i(t)$ die Anzahl der Dickenoszillatoren, die zur Zeit t den i -ten Oszillationszyklus beginnen. Der resultierende Strom für diesen Zyklus, der von t_i^{min} bis t_i^{max} dauert ist dann

$$I_i(t) = \int_{t_i^{min}}^{t_i^{max}} p_i(s) E_i(t-s) ds. \quad (1.26)$$

Die Synchronisation erfolgt in diesem Modell über die Ätzraten der zu verschiedenen Zeiten innerhalb eines Zyklus gebildeten Oxide (vgl. Abb. 1.13). Das initiale, inselartige SiO_2 -Wachstum führt aufgrund seiner großen Volumenfehlpassung zu Verspannungen im Substrat. Nachfolgend wachsendes Oxid, das aus diesem verspannten Silicium wächst, enthält vermehrt Risse und Löcher, was zu einer erhöhten Ätzrate führt. Die Verteilung der Ätzraten wird durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Periodendauer eines Zyklus $q_{i,s}(t-s)$ aller Dickenoszillatoren gegeben, die d_{low} im $(i-1)$ -ten Zyklus zum Zeitpunkt s passieren. Durch Faltung dieser Wahrscheinlichkeitsfunktion mit der Synchronisationsfunktion ergibt sich der Synchronisationszustand des nächsten Zyklus:

$$p_i(t) = \int_{t_{i-1}^{min}}^{t_{i-1}^{max}} q_{i,s}(t-s) p_{i-1}(s) ds. \quad (1.27)$$

Diese iterative Berechnung auf einander folgender Synchronisationszustände stellt einen Markov-Prozess dar [61].

Der Unterschied zwischen anhaltenden und gedämpften Oszillationen ergibt sich in diesem Modell über die Wahrscheinlichkeitsfunktion $q_{i,s}(t-s)$. Eine s -unabhängige Verteilung führt automatisch zu gedämpften Oszillationen. Dies macht sich in einem Aufräumen der Oberfläche bemerkbar [62]. Wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung schmaler und kürzer mit steigendem s , so sind anhaltende Oszillationen möglich. Eine solche Verteilung rechtfertigt sich physikalisch aus der erhöhten Ätzrate des später gebildeten Oxids aufgrund struktureller Eigenschaften sowie durch 3D-Ätzen.

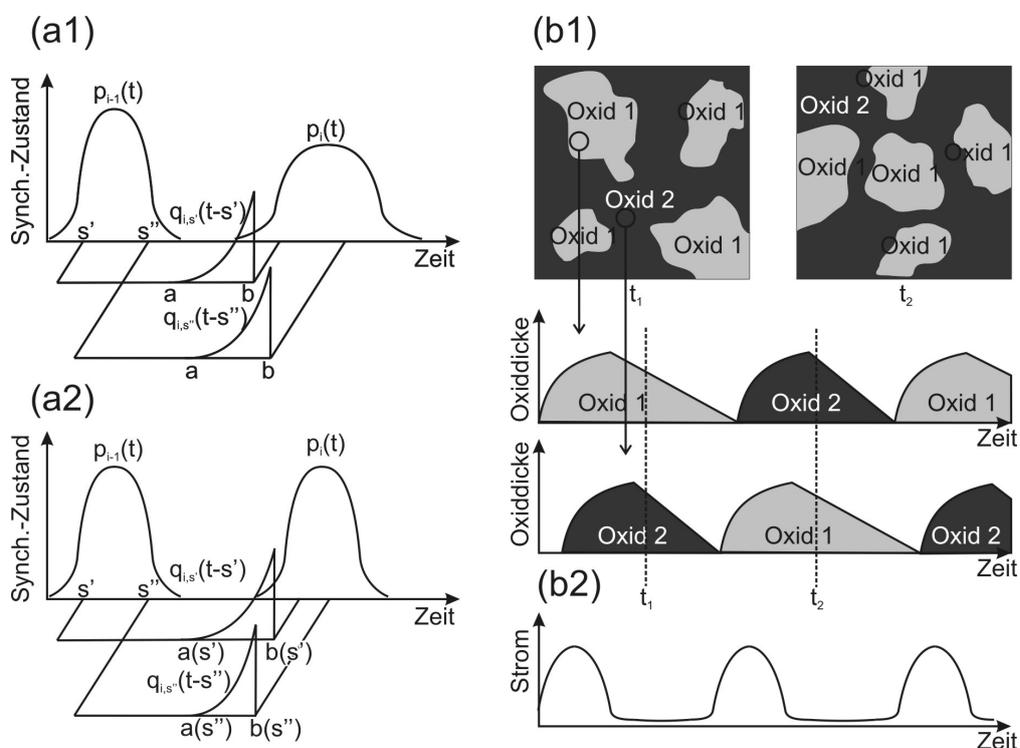


Abbildung 1.13 Schematische Darstellung der Stromoszillationen: (a1) Ein Synchronisationszustand mit s -unabhängiger Wahrscheinlichkeitsfunktion der Oszillationsdauer führt zur Verbreiterung der Synchronisationsfunktionen weiterer Zyklen. Daraus resultieren gedämpfte Oszillationen. a und b sind die Zeitpunkte für den Beginn eines neuen Zyklus des Oszillators mit kürzester bzw. längster Periodendauer; (a2) Anhaltende Oszillationen aufgrund einer verkürzten Oszillationsdauer für später beginnende Oszillatoren; (b1) Räumliche Verteilung von initialem, langsam ätzenden Oxid 1 und später wachsendem, schneller ätzendem Oxid 2, sowie der zeitliche Verlauf der Oxiddicken für zwei gegebene Punkte auf der Oberfläche; (b2) Daraus resultierende Stromkurve.

2. Einführung in das Konzept der Nanoemitter-Solarzelle

2.1. Überblick über Konzepte der photovoltaischen Energieumwandlung

2.1.1. Photoeffekte im Halbleiter

Unter Beleuchtung entstehen an Halbleiteroberflächen durch Lichtabsorption Elektron-Loch-Paare. Für beide Ladungsträgersorten ergeben sich photo-generierte, ortsabhängigen Ladungsträgerdichten $\Delta n(x)$ und $\Delta p(x)$. Es entstehen für Elektronen und Löcher im Leitungs- bzw. Valenzband Gleichgewichtssituationen zwischen Generation und Rekombination. Dieser Zustand jenseits des thermodynamischen Quasi-Gleichgewichts wird bei stationärer Anregung durch die Quasi-Ferminiveaus

$$E_{F,n}^*(x) = E_F + \ln\left(1 + \frac{\Delta n}{n}\right) \quad (2.1a)$$

$$E_{F,p}^*(x) = E_F + \ln\left(1 + \frac{\Delta p}{p}\right) \quad (2.1b)$$

beschrieben. Dabei verändert sich das Quasiferminiveau für die Minoritätsladungsträger stark, wohingegen das der Majoritätsladungsträger im Verhältnis beinahe unverändert bleibt. Der genaue örtliche Verlauf der Überschussladungsträgerkonzentration hängt von der Lichtabsorption des Halbleiters sowie der Grenzflächenrekombination ab und ist beispielhaft in Abb. 2.1 dargestellt. Die Lichtabsorption ist durch das *Lambert-Beer'sche Gesetz*

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.2)$$

gegeben. Hierin ist $I(x)$ die ortsabhängige Lichtintensität, I_0 die Intensität an der Grenzfläche ($x = 0$) und α der Absorptionskoeffizient, dessen Inverses eine mittlere Eindringtiefe angibt. Die Grenzflächenrekombinationsrate R_{GF} kann annähernd durch die Shockley-Read-Hall-

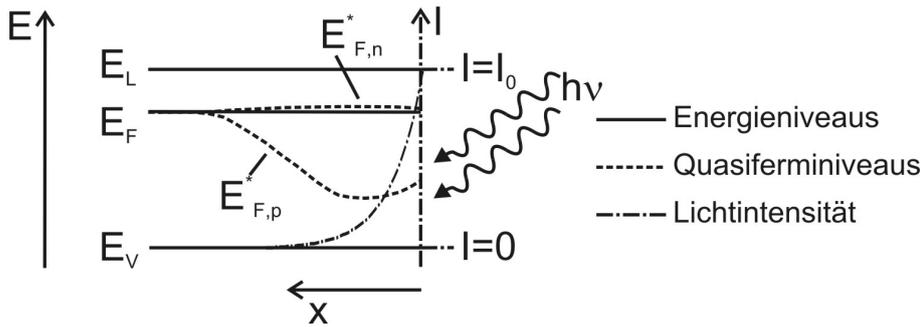


Abbildung 2.1 Quasiferminiveaus für Elektronen und Löcher am beleuchteten n-Halbleiter. Die Lichtintensität I nach dem Lambert-Beerschen Gesetz 2.2 über den Ort x ist angegeben. Aufgrund von Diffusion fällt das Absorptionsprofil schneller ab als das Quasiferminiveau.

Rekombination zu

$$R_{GF} = \int_{E_V}^{E_L} \frac{n_{ss}(E) \sigma_r v_{th}}{n + p + 2n_i \cosh(E/kT)} dE \quad (2.3)$$

beschrieben werden[63]. Dabei ist $n_{ss}(E)$ die Verteilungsfunktion der Rekombinationszentren in der Bandlücke, σ_r der Wirkungsquerschnitt für die Rekombination, v_{th} die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger und n_i die intrinsische Ladungsträgerdichte.

Die Differenz $\frac{1}{e} |E_{F,n}^* - E_{F,p}^*|$ stellt bei photoaktiven Halbleiterbauteilen die maximal erreichbare Photospannung dar. Die photoinduzierten Ladungsträger werden durch eine Raumladungszone getrennt und tragen in der Folge zum Strom an der Halbleiter/Fremdphasengrenzfläche bei. Es summieren sich die Dunkel- und Photoanteile des Stroms zu einem Gesamtstrom

$$j_{ges}(U) = j_d(U) + j_{ph}(U) = j_s \left(e^{\frac{eU}{n_i kT}} - 1 \right) - j_{ph}(U), \quad (2.4)$$

wobei das zweite Gleichheitszeichen für einen p-n-, oder Schottky-Kontakt gilt. Dabei ist j_s der Sperrsättigungsstrom, der sich für Schottky-Kontakte aus der thermionischen Emission von Majoritätsladungsträgern über die Barriere und beim p-n-Übergang aus der Rückdiffusion von Minoritätsladungsträgern ergibt und n_i der Idealitätsfaktor. Dieser liegt nur für die ideale Diode bei 1. In realen Systemen ist er höher und trägt im idealen Modell der thermionischen Emission nicht berücksichtigten Rekombinationsmechanismen Rechnung, wie z.B. dem Generations-Rekombinationsstrom. Aus Gleichung 2.4 ergibt sich für die Photospannung unter Leerlaufbedingungen

$$U_{ph} = \frac{kT}{e} \ln \left(\frac{j_{ph}}{j_s} + 1 \right). \quad (2.5)$$

Im einfachsten Fall geht man von $j_{ph} = \text{const.}$ aus. Ein Modell für den Photostrom stammt von Gärtner, der ihn für den unendlich ausgedehnten n-Halbleiter berechnet hat[64]. Unter der Annahme, dass Rekombination nur im feldfreien Bereich stattfindet und keine Oberflächenrekombination existiert erhielt er

$$j_{ph}(U) = -qI_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha W_D(U)}}{1 + \alpha L_p} \right) - \frac{qp_0 D_p}{L_p}. \quad (2.6)$$

Die Konstanten L_p und D_p sind die Diffusionslänge sowie der Diffusionskoeffizient für Löcher, die mit der Ladungsträgerlebensdauer τ und der Mobilität μ_p über

$$L_p = \sqrt{\tau D_p} = \sqrt{\frac{kT}{q} \mu_p \tau} \quad (2.7)$$

verknüpft sind. Es entsteht also über die Ausdehnung der Raumladungszone W_D eine Spannungsabhängigkeit des Photostroms. Der zweite Term des *Gärtner-Modells* (Gl. 2.6) kann meist vernachlässigt werden. Für float zone n-Si ergibt sich z.B. mit $L_p = 500 \mu\text{m}$, $p_0 = 10^5 \text{cm}^{-3}$ und $D_p = 11.65 \text{cm}^2 \text{s}^{-2}$ für den letzten Term ein Beitrag von $3.7 \cdot 10^{-12} \text{A cm}^{-2}$, wohingegen zum Vergleich unter AM 1.5 Bedingungen Photoströme in der Größenordnung 10^{-2}A cm^{-2} erzeugt werden.

2.1.2. Überblick der drei Generationen von Solarzellen

Um die Einordnung und Bedeutung des Nanoemitter-Konzepts im Vergleich mit anderen photovoltaischen System zu erleichtern, soll hier eine kurze Zusammenfassung der bestehenden Solarzellkonzepte gegeben werden.

Bereits 1940 stellte der an den Bell Laboratories arbeitende Physiker Russell Ohl einen Stromfluss an beleuchteten Siliciumproben fest und meldete ein auf diesem Effekt basierendes stromerzeugendes Bauteil zum Patent an[65]. Die erste auf einem p-n-Kontakt basierende Solarzelle wurde von Chapin, Fuller und Pearson ebenfalls bei Bell Labs auf Siliciumbasis realisiert. Sie hatte einen Wirkungsgrad von 6 % [4]. Der Marktanteil von Silicium-Photovoltaik beträgt heute noch über 90%. Zur Ladungstrennung dient ein diffundierter p-n-Homokontakt. Silicium-Solarzellen werden als Solarzellen der ersten Generation bezeichnet (vgl. Abb. 0.1). Da Silicium ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke ist, sind dicke Absorberschichten von einigen $100 \mu\text{m}$ für die Absorption des einfallenden Sonnenlichts notwendig. Daraus ergibt sich zwangsweise die Anforderung mit hochreinem und daher teurem Material zu arbeiten, weil die rückkontaktnah erzeugten Minoritätsladungsträger zum Frontkontakt diffundieren müssen. Die höchsten Wirkungsgrade von 25.0 % für monokristallines

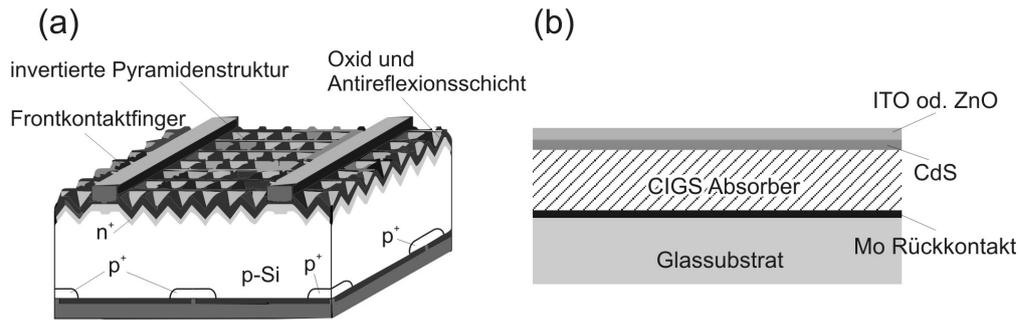


Abbildung 2.2 Solarzellen der ersten und zweiten Generation: (a) PERL-c-Si Solarzelle; (b) Querschnitt durch eine CIGS-Solarzelle

Silicium wurden von der PERL-Zelle (*passivated emitters rear locally diffused*) in der Gruppe um M. Green realisiert [66, 67]. Diese nutzt inverse Pyramiden über dem Frontkontakt für verringerte Lichtreflexion und längeren Lichtweg durch Totalreflexion im Absorber sowie p^+ -Punktrückkontakte für verminderte Rückkontaktrekombination (Abb. 2.2(a)). Die Kontaktpotentialdifferenz wird für bessere Blauempfindlichkeit durch eine n^+ -Schicht realisiert, wodurch das Kontaktpotential fast komplett im Absorber abfällt und eine sehr dünne Kontaktschicht genutzt werden kann.

Aufgrund der hohen Materialkosten für hochreines Silicium werden verschiedene Absorber mit direkter Bandlücke verwendet und als Dünnschichttechnologie eingesetzt. Dies sind die Solarzellen der zweiten Generation. Sie zeichnen sich durch geringeren Materialaufwand und signifikant größere Zellflächen aus, da die Zellen nicht mehr auf Waferbasis hergestellt werden. Dies senkt die Herstellungskosten. Materialien, die es zur Marktreife gebracht haben, sind die Chalkopyrite (CIGS = $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$), deren bester Wirkungsgrad bei 19.4 % liegt [68], sowie CdTe mit einem Rekordwirkungsgrad von 16.5 % [69]. Eine typische CIGS-Solarzelle mit CdS-Pufferschicht und TCO-Frontkontakt ist in Abb. 2.2(b) dargestellt.

Der maximale Wirkungsgrad für eine Solarzelle mit Einfachabsorber ist nach Shockley und Queisser für das Sonnenspektrum unter idealen Bedingungen selbst bei idealer Bandlücke von ca. 1.3 eV auf 31 % begrenzt. Dies liegt daran, das Licht mit $h\nu < E_g$ nicht zur elektrischen Ausbeute beiträgt und Licht mit $h\nu > E_g$ hochenergetische Ladungsträger erzeugt, die unter Wärmeabgabe zur Bandkante relaxieren und den Energieüberschuss $h\nu - E_g$ einbüßen [70]. Konzepte zur Überwindung des Shockley-Queisser-Limits bestehen in (a) der Erhöhung der Anzahl der Bandlücken, (b) dem Ladungsträgereinfang vor der Thermalisierung oder (c) multipler Ladungsträgergeneration aus hochenergetischen Photonen (*down-conversion*) bzw. Ladungsträgergeneration durch multiple niederenergetische Photonen (*up-conversion*) [71]. Für Tandemzellen, d.h. Mehrschichtsysteme mit stufenweise sinkenden Bandlücken (Varian-

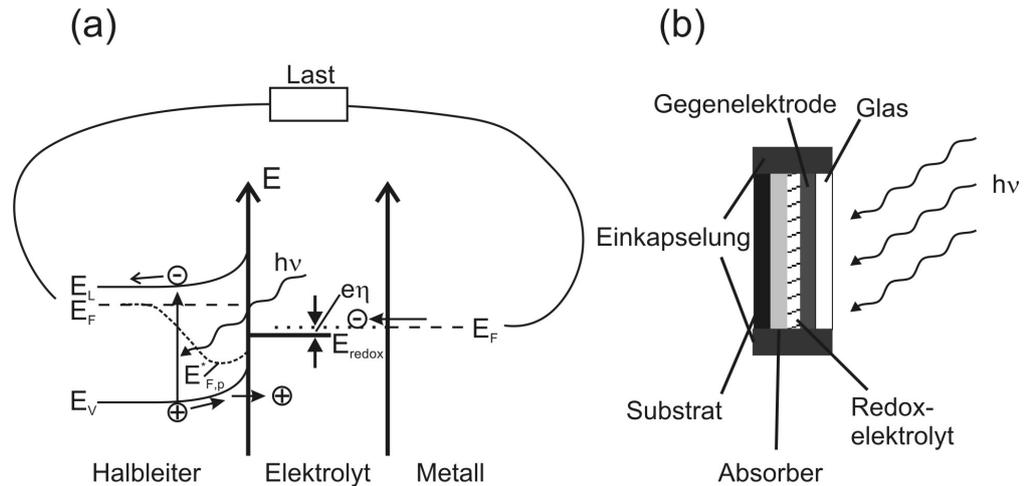


Abbildung 2.3 Photoelektrochemische Solarzellen: (a) Energiediagramm mit n-dotiertem Absorber (vereinfachte Darstellung, zur detaillierten Beschreibung des Ladungstransfers siehe Abschnitt 1.1.2). Am Halbleiter wird die reduzierte Spezies durch photogenerierte Löcher oxidiert, an der Gegenelektrode wird die oxidierte Spezies reduziert, wobei die Überspannung η verloren geht; (b) Aufbau einer vollständigen PECS.

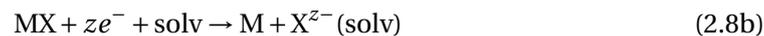
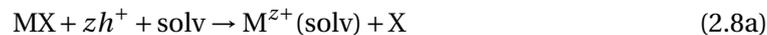
te (a)), sind höhere Wirkungsgrade von über 40 % mit konzentriertem Sonnenlicht praktisch realisiert [5]. Für die Realisierung von Variante (b) werden Quantenpunktsysteme diskutiert und eingesetzt [72, 73, 74].

2.1.3. Photoelektrochemische Solarzellen

Bei photoelektrochemischen Solarzellen (PECS) wird ein Kontaktpotential durch den Kontakt von Halbleiter und Elektrolyt erzeugt und zur Ladungstrennung auf Halbleiterseite genutzt. Im regenerativen Modus werden in PECS Redox-Elektrolyte genutzt. Im Fall eines n-dotierten Absorbers findet auf der Halbleiterseite die Reaktion $red + h_{photo}^+ \rightarrow ox$ und an der Gegenelektrode die Gegenreaktion $ox + e^- \rightarrow red$ statt. Es gibt dementsprechend keine Netto-Stoffumwandlung im Elektrolyten. Eine Besonderheit von PECS sind die zusätzlichen Spannungsverluste durch die Überspannung η am Halbleiter und an der Rückelektrode, die immer bei Ladungsübertritt von der festen zur flüssigen Phase auftreten (Abb. 2.3 (a)) [75]. Daher ist der Redoxelektrolyt nicht nur anhand seiner Potentialdifferenz zum Halbleiterferminiveau zu wählen, sondern er muss auch einen schnellen Elektronentransfer erlauben. Eine typische PECS-Anordnung ist in Abb. 2.3 (b) dargestellt. Die Elektrolytschicht muss so dünn wie möglich gewählt werden, um die Lichtabsorption und den ohmsche Serienwiderstand gering zu halten. Die Gegenelektrode ist in diesem Fall entweder als geeignetes TCO oder als Metall-

gitter zu wählen, wobei zwischen Verlusten durch Überspannungen und Lichtabschattung abgewogen werden muss. Mit Tandemabsorbern wurden mit PECS bereits 19.8 % Wirkungsgrad erreicht [76].

Ein besonderes Problem bei PECS stellt die Korrosion des Absorbers dar. Für einen Halbleiter MX finden die Auflösungsprozesse



unter der Bedingung statt, dass das die Fermienergie, bzw. beim belichteten Halbleiter die Quasiferminiveaus für Löcher oder Elektronen die Dekompositionsniveaus $E_{(n,p),decomp}$ des Halbleiters überschreiten [77]:

$$E_{F,p}^{(*)} < E_{p,decomp} \quad (2.9a)$$

$$E_{F,n}^{(*)} > E_{p,decomp} \quad (2.9b)$$

Als chemisch stabile Absorber wurden z.B. Schichtgitterkristalle (MX_2 , $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) getestet, mit Wirkungsgraden knapp unter 10 % [78, 79], oberflächenmodifizierte III-IV Halbleiter sowie CuInSe_2 [7]. Das Konzept der Nanoemitter-Solarzelle umgeht das Problem der Korrosion für PECS, da Halbleiter und Elektrolyt durch eine elektronische und chemische Passivschicht voneinander getrennt werden.

Eine Abwandlung der PECS stellt die von Grätzel konzipierten Farbstoffsensibilisierungssolarzelle [80] dar. Dabei findet die Lichtabsorption in einem auf einen auf n-leitendem TiO_2 aufgetragenen Farbstoff statt, der Elektronentransfer vom Halbleiter zur Gegenelektrode erfolgt elektrolytisch. Grätzel-Zellen erreichen zur Zeit maximale Wirkungsgrade von über 11 % [66, 81].

2.1.4. Schottky-Kontakt Solarzellen

Ausgehend vom Mott-Schottky-Gesetz (Gl. 1.5) müsste es prinzipiell möglich sein, durch einfaches Aufdampfen von Metall auf einen Halbleiter, Solarzellen mit hohen Photospannungen herzustellen. Das wird allerdings durch einige Faktoren behindert. Dabei ist zunächst die Lichtabsorption durch die Metallschicht zu nennen. Wählt man diese dünn genug, steigt ihr Flächenwiderstand. Außerdem ist der Sperrsättigungsstrom beim Schottky-Kontakt höher als beim p-n-Übergang, was zu niedrigeren Photospannungen führt (vgl. Gl. 2.5). Beide Probleme lassen sich durch eine gitter- oder netzartige Anordnung der Metallkontakte deutlich minimieren, da sie proportional zur Halbleiter|Metall-Kontaktfläche sind [82].

Zusätzlich beobachtet man allerdings bei Metall|Halbleiter-Kontakten ein Abweichen vom Mott-Schottky-Gesetz (Gl. 1.5), so dass der Steigungsparameter

$$S_{\Phi} = \frac{d\Psi_B}{d\Phi_M} < 1. \quad (2.10)$$

Bei hohen Grenzflächenzustandsdichten D_{GF} in einer Schicht mit der Dicke δ_{GF} gibt der Halbleiter bereits Ladungsträger in diese ab, was zu einer Aufladung Q_{GF} und einer Bandverbiegung führt. Bei zusätzlichem Kontakt mit einem Metall oder Elektrolyten wird auch dieser Ladungsträger in die Oberflächenzustände injiziert. Aus der Ladungsneutralitätsbedingung $Q_M + Q_{GF} + Q_{HL} = 0$ lässt sich der Steigungsparameter zu [83]

$$S_{\Phi} = \left(1 + \frac{e^2}{\epsilon_{\delta}\epsilon_0} D_{GF} \delta_{GF} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

berechnen. Eine Art von zu berücksichtigenden Grenzflächenzuständen sind die metallinduzierten Grenzflächenzustände (MIGS). Dies sind evaneszente Elektronwellenfunktionen der Metall-Leitungsbandelektronen, die durch die Kontaktbildung mit dem Halbleiter virtuelle Zustände in der Bandlücke des Halbleiters auffüllen [84]. Der Punkt gleicher Zustandsdichten donator- und akzeptorartiger Zustände wird Neutralitätsniveau genannt und bestimmt das Potential nach Kontaktbildung [85].

2.2. Das Nanoemitter-Konzept zur Solarenergieumwandlung

2.2.1. Aufbau der Nanoemitter-Solarzelle

Das Nanoemitter-Konzept eignet sich sowohl für photovoltaische als auch für photoelektrokatalytische Bauteile. Es ist in Abb. 2.4 schematisch für einen n-Typ Absorber dargestellt. Eine Halbleiterabsorberschicht wird, wie allgemein üblich, mit einer Passivierungsschicht bedeckt. Diese wird von den Nanoemittern durchdrungen, die aus einem passenden Metall bestehen. Diese Nanoemitter ermöglichen den Ladungstransfer durch die Passivierungsschicht zur Frontkontaktphase. Diese ist im Falle eines Festkörperbauteils ein transparentes leitendes Oxid (TCO) oder ein (Redox)-Elektrolyt für PECS und photoelektrokatalytische Elektroden. Reichen die Nanoemitter tief in das Material hinein (Abb. 2.4(a)), so erfolgt die Ladungstrennung bereits im Absorber nahe dem Rückkontakt, die Überschussminoritäten müssen nicht durch den ganzen Absorber zum Frontkontakt diffundieren. Dafür müssen die Nanoemitter auf eine Distanz kleiner als die halbe Ladungsträgerdiffusionslänge der Minoritätsla-

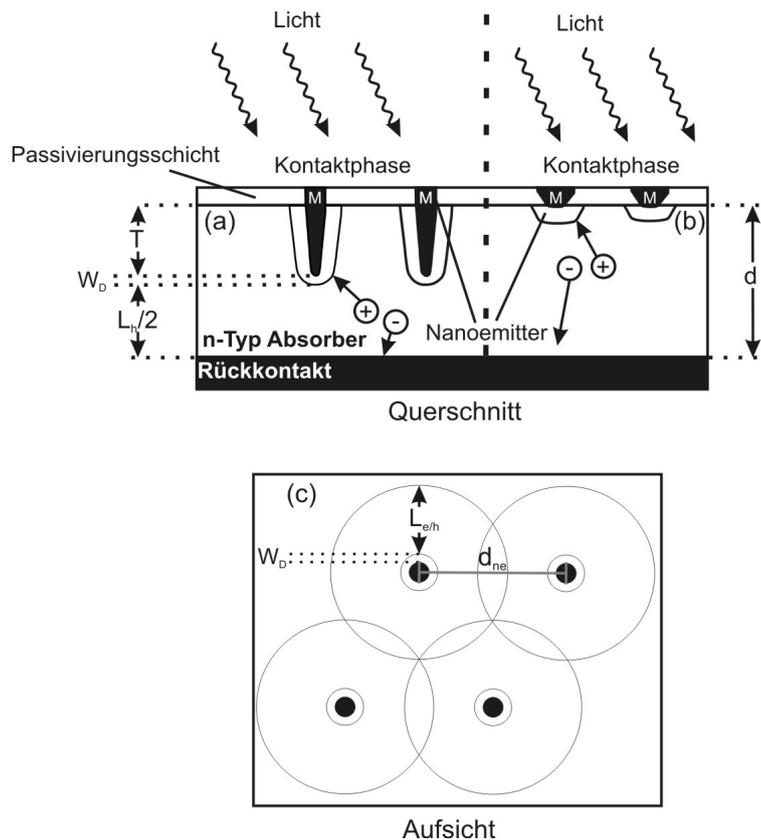


Abbildung 2.4 Prinzipdarstellung der Nanoemitter-Solarzelle: (a) Querschnitt durch die ideale Zelle. Die Tiefe T der Nanoemitter ergibt sich aus Gl. 2.12 für ideale Rotempfindlichkeit; (b) vereinfachte Nanoemitteranordnung für Absorber mit hohen Ladungsträgerdiffusionslängen und mit niedrigem Materialbedarf für die Nanoemitter; (c) Aufsicht auf die hexagonal angeordneten Nanoemitter. Der Abstand d_{ne} ergibt sich aus Gl. 2.13.

dungsträger an den Rückkontakt heranreichen. Für die Emitterlänge T gilt also

$$T \geq d - W_D - \frac{L_e/h}{2}, \quad (2.12)$$

wobei d die Absorberdicke ist. Dieses Konzept ermöglicht ein Arbeiten mit defektreicherem Absorbermaterial bei gleichbleibend hoher Rotempfindlichkeit, was gerade bei indirekten Halbleitern einen Vorteil darstellt. Die Orthogonalisierung von Ladungsträgertransport und Lichtabsorption reduziert Abschattungsverluste durch lichtabsorbierende Materialien auf dem Absorber stark.

Bei der Nutzung defektreicherer Materials reduziert sich allerdings der minimale Abstand

d_{ne} der Nanoemitter, der in einer idealen hexagonalen Anordnung

$$d_{ne} \leq \sqrt{2}(L_{e/h} + W_D) \quad (2.13)$$

ist.

Für photoelektrokatalytische Anwendungen ist die Nanoemitter-Anordnung besonders geeignet. Die Passivierungsschicht stellt in diesem Fall nicht nur eine elektronische sondern auch eine chemische Passivierung dar, die den Halbleiter vor Korrosion schützt. Insbesondere Ätzen und Oxidation stellen erhebliche Probleme bei der Realisierung Photoelektrochemischer Halbleiterelektroden dar. Gleichzeitig werden durch die Verwendung katalytischer Nanoemitter die Anforderungen an den Halbleiterabsorber gesenkt, da dieser nicht mehr selbst katalytisch wirken muss.

Je nach Anwendungsgebiet werden für die Nanoemitter seltene und teure Materialien benötigt. So bietet z.B. Platin sowohl eine hohe Austrittsarbeit von 5.5 eV (polykristallin) [86], als auch eine hohe katalytische Wirkung für die Wasserstoffentwicklung bei gleichzeitig hoher chemischer Stabilität. Die effektiven Materialkosten lassen sich wie folgt abschätzen. Im Fall einer einfachen Nanoemitterstruktur (Abb. 2.4 (b)), bei einem zylindrischen Nanoemitter mit einem Radius und einer Höhe von 15 nm ergibt sich ein Volumen von $1.06 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$. Bei einem Abstand gemäß Gl. 2.13 und einer Diffusionslänge von $100 \mu\text{m}$ ergibt sich unter Vernachlässigung der Raumladungszone eine Nanoemitterdichte von $2.93 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$. Platin hat eine spezifische Dichte von 21.45 g cm^{-3} , woraus sich auf den m^2 Zellfläche lediglich 6.6 ng Platin ergeben. Selbst im Falle 10000-fach längerer Nanoemitter (Typ (a)) wäre dies als Kostenfaktor vernachlässigbar.

Photoelektroden, die mit ultrakleinen Platinpartikeln modifiziert wurden, sind bereits von der Gruppe um Nakato untersucht worden. Sie nutzten Elektronenstrahlverdampfen [87], Elektrodeposition [88], verschiedene Methode der Abscheidung aus kolloidalen Lösungen [89] u. A. zur Präparation von PECS. Diese Abscheidung auf nackten Silicium-Oberflächen bot aber weder die Möglichkeit der Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften zwischen und unter den Metallpartikeln sowie des Partikelabstands, noch die der kontrollierten Einbettung der Metallpartikel in den Absorber hinein.

2.2.2. Präparation der Nanoemitter-Solarzelle

Die Nanoemitter-Solarzelle lässt sich ausgehend vom Halbleiterwafer durch rein elektrochemische Prozesse realisieren. Auf Siliciumbasis wird dazu der in Abschnitt 1.3.2 dargestellte Selbstorganisationsprozess zur Bildung einer nanostrukturierten SiO_2 -Maske verwendet, der vereinzelte Poren bis hinunter auf das Substrat aufweist (Abb. 2.5(a)). Diese Maske dient so-

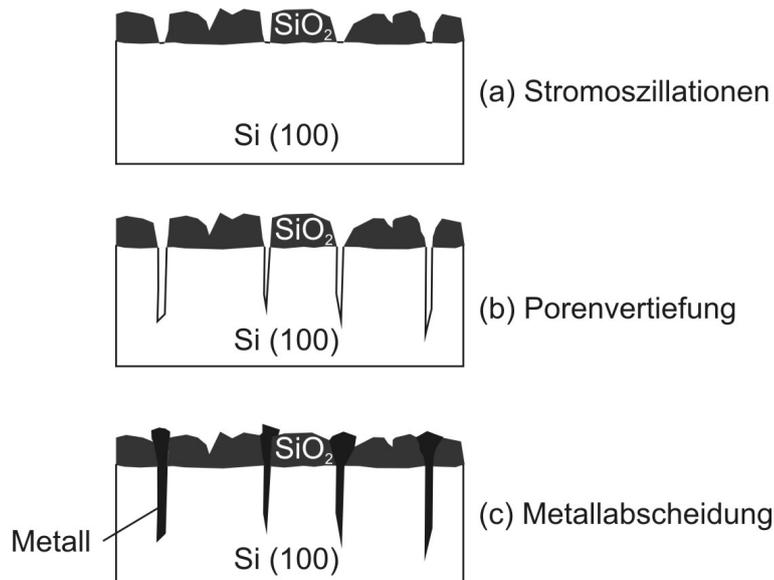
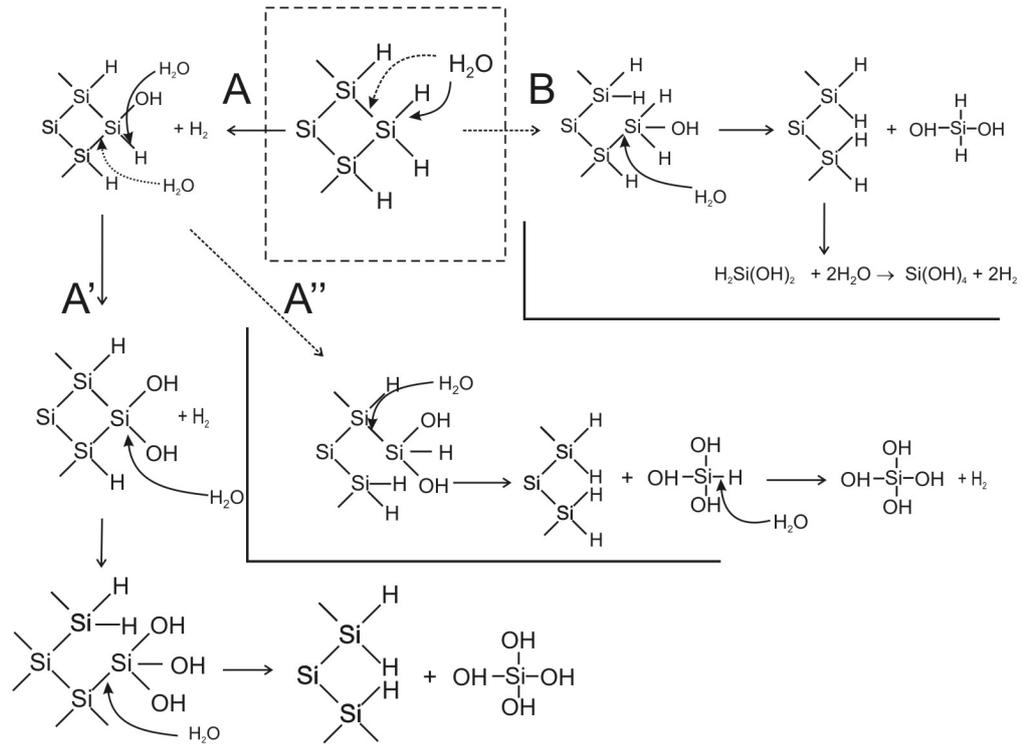


Abbildung 2.5 Präparation der Nanoemitter-Solarzelle auf Siliciumbasis mit rein elektrochemischen Methoden: (a) Masken- und Passivierungsschichtbildung durch anodische Stromoszillationen; (b) Vertiefen der Poren durch anisotropes Ätzen bspw. in alkalischen Lösungen; (c) selektive Metallelektrodeposition in die Poren.

wohl als Passivierungsschicht, als auch als Schablone für die selektive Metalldeposition.

In einem zweiten Schritt können die Poren in das Substrat hinein durch selektives Ätzen vertieft werden (Abb. 2.5(b)). Dafür lässt sich die starke Anisotropie des alkalischen Ätzprozesses und die Tatsache ausnutzen, dass alkalische Lösungen SiO_2 nicht in erheblichem Maße ätzen. Zwei Ätzprozesse von Silicium finden beim angelegten Potential in alkalischen Lösungen gleichzeitig statt und sind in Abb. 2.6 dargestellt, ein rein chemischer und ein anodischer. Das Endprodukt ist in jedem Fall Si(OH)_4 bzw. sein Dissoziationsprodukt in alkalischen Lösungen $\text{Si(O}_4\text{H}_2\text{)}^{2-}$. Für die chemische Reaktion sind drei Wege möglich. Alle Ätzprozesse finden an Oberflächenatomen statt, die nur zwei Rückbindungen zum Kristall besitzen. Während diese bei Si (111) nur für Atome an Knicken der Stufenkanten der Fall ist (sog. *Kink-Sites*), sind auf der (100) -Oberfläche alle Oberflächenatome mögliche Ätzstellen. Dies erklärt die Anisotropie des Ätzprozesses. Für die chemische Reaktion sind verschiedene Reaktionswege möglich. Weg A beginnt mit dem Austausch einer Oberflächenbindung von Si-H-H zu Si-H-OH . Die höhere Elektronegativität von OH gegenüber H führt zu einer Schwächung der Rückbindungen. In der Folge kann entweder zunächst die Oberfläche zu Si-OH-OH gewandelt werden, wonach die Rückbindungen aufgebrochen werden (Weg A'), oder die Rückbindungen werden sofort aufgebrochen (A''). Ein direktes Aufbrechen der Rückbindung ist

(a) chemische Reaktion



(b) anodische Reaktion

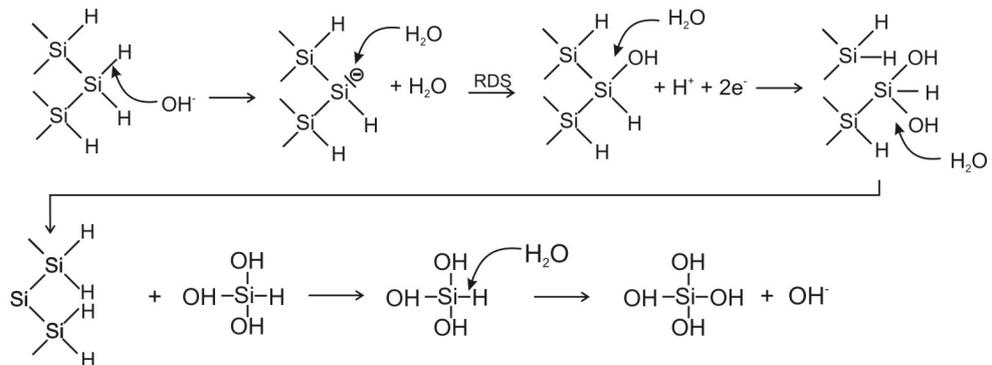


Abbildung 2.6 Ätzen von Silicium in alkalischen Lösungen: (a) chemischer Ätzprozess. Die drei Wege sind A': Substitution der Oberflächenbindungen; A'': Substitution einer Oberflächenbindung und folgende Attacke der Rückbindung; B: Attacke der Rückbindungen; (b) anodischer Auflösungsprozess mit geschwindigkeitsbestimmendem Schritt (RDS).

ebenfalls möglich und als Weg B dargestellt. Der anodische Prozess verläuft über die Bildung eines Oberflächenradikals, das in der Folge durch Wasser und zwei Elektronen, die ins Leitungsband injiziert werden, zu Si-H-OH umgewandelt wird. Diese zwei-Elektronen-Injektion ist der geschwindigkeitsbestimmende Prozess. Der übrige Prozess verläuft wie die chemische Reaktion. Bei angelegtem anodischen Potential konkurriert der anodische Ätzprozess mit der Oxidbildung (Gl. 1.20). Dies führt zur Passivierung der Oberfläche und verlangsamt den Ätzprozess. Dieser läuft folglich beim OCP am schnellsten ab [90]. Die am schnellsten ätzende Kristallrichtung in XOH-Lösungen ist die (100)-Richtung, weil dort die meisten Oberflächenatome mit zwei Rückbindungen vorhanden sind. Verhältnisse in der Größenordnung von 100:1 und größer für die Richtungen (100)/(111) sind je nach Kation, Konzentration und Temperatur möglich [91]. Daher müssen für die Präparation tiefer Nanoemitter Si (100)-Proben genutzt werden.

In die entstandenen Löcher kann dann in einem letzten Schritt selektiv Metall elektrochemisch abgeschieden werden (Abb. 2.5(c)), da der Rest der Oberfläche weiterhin durch Oxid passiviert ist.

2.2.3. Eigenschaften nanoskopischer Schottky-Barrieren

Nanoskopische Schottky-Barrieren wurden bereits Ende der 90er Jahre auf verschiedene Weisen realisiert, z.B. durch einfache Kontaktbildung einer STM-Nadel mit Silicium [92], durch Elektrodeposition von Metallclustern auf III-IV-Halbleitern [93] oder in Nanowire-Heterostrukturen [94]. Dabei wurden abweichende Eigenschaften dieser Kontakte gegenüber makroskopischer Kontakte beobachtet.

Eine detaillierte Analyse der Struktur nanoskopischer Schottky-Kontakte gaben Smit et al. in einer Reihe von Arbeiten [95, 96, 97]. Analytische Lösungen für den Potentialverlauf $V(x)$ sind beispielsweise für sphärische Metalleinschlüsse in Halbleitern möglich. Lösung der Poisson-Gleichung ergibt für diesen Fall

$$U(x) = \frac{kT}{q} \frac{1}{2L_D^2} \left((r_p + W_{nano})^2 - \frac{2(r_p + W_{nano})^3}{3(r_p + x)} - \frac{(r_p + x)^2}{3} \right). \quad (2.14)$$

Darin ist r_p der Radius des Metallpartikels. Die Größe

$$L_D = \sqrt{\frac{kT}{q^2} \frac{\epsilon_{HL}}{N_{D/A}}} \quad (2.15)$$

ist die *Debye-Länge* im Halbleiter, nach der das Potential einer Ladung auf das $1/e$ -fache abgefallen ist. Für Silicium ergibt sich bei Raumtemperatur und einer Dotierung von 10^{15}cm^{-3}

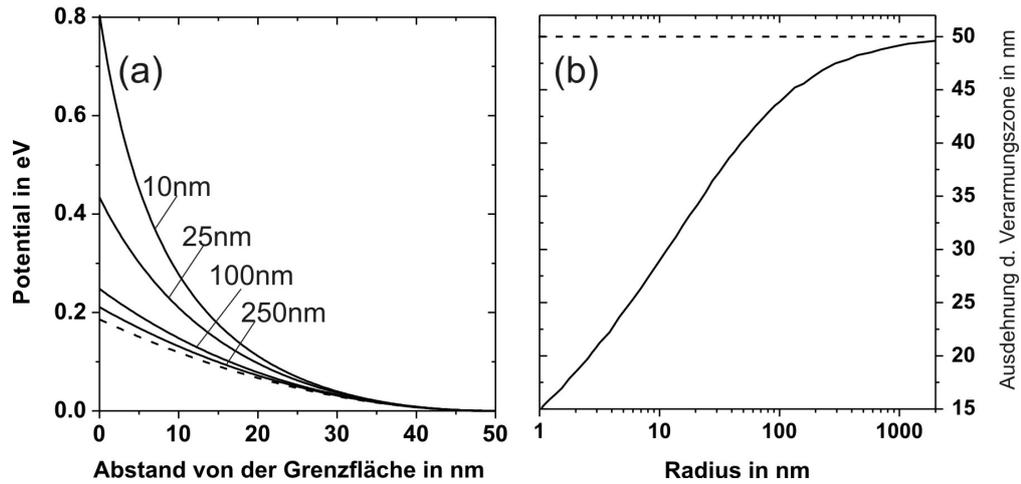


Abbildung 2.7 Verarmungszone nanoskopischer Schottky-Kontakte: (a) Potentialverlauf für Verarmungszonen mit 50 nm Ausdehnung für verschiedene Radien r_p . Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf einer unendlichen planaren Grenzfläche; (b) Ausdehnung der Verarmungszone in Abhängigkeit des Partikelradius r_p , für den Fall $W_D=50$ nm (gestrichelte Linie).

und $\varepsilon_{Si} = 11.9$ eine Debye-Länge von $L_D = 41$ nm. Für diesen Wert ist der Potentialverlauf aus Gl. 2.14 in Abb. 2.7(a) für Raumladungszonen von jeweils 50 nm dargestellt. Bei sehr kleinen Kontaktflächen muss die Barrierenhöhe deutlich größer sein, um die gleiche Ausdehnung zu erreichen.

Zur Berechnung der Ausdehnung der Raumladungszone muss die Randbedingung $U(0) = U_0 = U_{bi} - U$ eingesetzt werden. Drückt man dann die Ausdehnung der planaren Verarmungszone W_D (Gl. 1.4) mit Hilfe der Debye-Länge (Gl. 2.15) aus und setzt dies in Gl. 2.14 ein, so erhält man mit

$$W_D^2 = W_{nano}^2 \left(1 + \frac{2}{3} \frac{W_{nano}}{r_p} \right) \quad (2.16)$$

eine einfache Relation für die Ausdehnung der Raumladungszone des nanoskopischen Metalleinschlusses. In Abb. 2.14(b) ist W_{nano} in Abhängigkeit des Partikelradius für $W_D^2=50$ nm gegeben. Anhand der charakteristischen Länge

$$l_c = L_D \sqrt{\frac{2eU}{kT}} \quad (2.17)$$

lässt sich das Verhalten der Raumladungszone charakterisieren. Für Werte $r_p > l_c$ verhält sie sich annähernd wie ein planarer unendlicher Kontakt, für Werte $r_p < l_c$ ist eine starke Abhängigkeit ihrer Ausdehnung von der Kontaktgröße zu beobachten. Die Halbwertsbreite $x_{1/2}$ der

Potentialverteilung wird für den Fall $r_p \ll l_c$ gleich $r_p = x_{1/2}$.

Dieser Effekt hat einen starken Einfluss auf die Transporteigenschaften von Ladungsträgern durch die Raumladungszone. Ladungstransport ist entweder durch thermionische Emission über die Barriere oder durch Tunneln möglich. Sinkt die Halbwertsbreite $x_{1/2}$, so steigt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell an, während der thermionische Emissionsstrom weitgehend unabhängig von der Barrierendicke ist. An n-Si(111)|CoSi₂-Kontakten wurden um einen Faktor 10^4 erhöhte Tunnelströme gemessen [95]. Dadurch steigt in extrem kleinen Schottky-Dioden der Sperrsättigungsstrom stark an und die Strom-Spannungs-Kennlinie der Diode wird symmetrischer [98].

3. Aspekte der verwendeten experimentellen Methodik

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation und der Analyse von Halbleiteroberflächen, deren funktionale Eigenschaften durch das Aufbringen von Nanoemitterkontakten modifiziert wurden. Daher liegt der Schwerpunkt in der Auswahl experimenteller Methoden auf solchen, die oberflächensensitiv topographische, chemische und elektronische Eigenschaften von Halbleitern aufzuschlüsseln erlauben. Dies umfasst sowohl elektrochemische als auch oberflächephysikalische Methoden. Die physikalischen Grundlagen zur Funktionsweise dieser Methoden werden in diesem Kapitel dargelegt.

3.1. Elektrochemische Methoden

3.1.1. Verwendete experimentelle elektrochemische Aufbauten

Ein typischer elektrochemischer Aufbau besteht aus einer elektrochemischen Zelle mit drei Elektroden, die über einen Potentiostaten gesteuert werden. Ein typisches Prinzipschaltbild für einen Potentiostaten ist in Abb. 3.1 dargestellt. Bei der 3-Elektroden-Anordnung wird über einen Regelkreis an der Gegenelektrode ein Potential so angelegt, dass an der hochohmig angeschlossenen und dadurch stromlosen Referenzelektrode das eingestellte Sollpotential anliegt. Durch diese Anordnung werden ohm'sche Spannungsverluste bei der Potentialmessung vermieden. Außerdem können durch die Trennung von Strom- und Spannungsmessung die Prozesse an der Arbeitselektrode unabhängig von denen der Gegenelektrode untersucht werden. Überspannungen und Ladungsverteilung an der Gegenelektrode spielen für die Messung keine Rolle. Durch eine Fritte kann die Gegenelektrode als separate Halbzelle betrieben werden, so dass Reaktionsprodukte der Gegenreaktion die Prozesse der Arbeitselektrode nicht beeinflussen. Für elektrochemische Untersuchungen wurde in dieser Arbeit ein PAR 273A Potentiostat genutzt.

Als Referenzelektrode eignen sich besonders Elektroden zweiter Art, bei denen das Potential nicht direkt von der Konzentration der umgebenden Lösung abhängt. Es ergibt sich z. B.

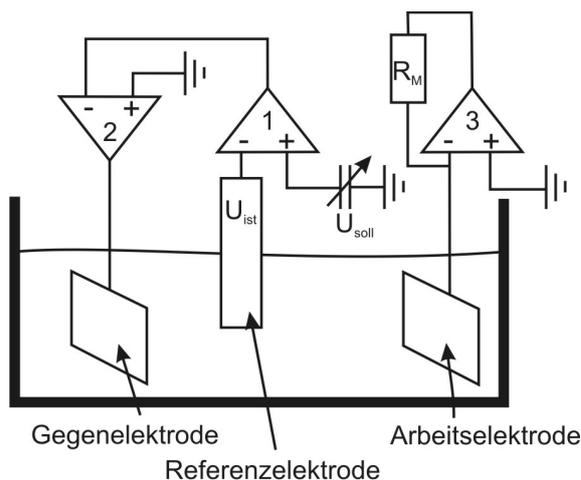


Abbildung 3.1 Prinzipschaltbild für einen Potentiostaten in 3-Elektroden-Anordnung. Die Operationsverstärker dienen (1) dem Spannungsabgleich zwischen U_{ist} und U_{soll} , (2) der Stromverstärkung und (3) der Strommessung über einem Messwiderstand R_M .

für die gesättigte Kalomel Elektrode (SCE) zu

$$U_{SCE} = U_0^{Hg/Hg_2Cl_2} + \frac{RT}{2F} \ln K_a^{Hg_2Cl_2} - \frac{RT}{2F} \ln a_{Cl^-}. \quad (3.1)$$

Ist sie mit einer gesättigten KCl-Lösung gefüllt, liegt ihr Potential bei +0.242 V gegen NHE [99]. Ihr Aufbau ist in Abb. 3.2(a) gezeigt. Alle Potentiale in dieser Arbeit sind, soweit nicht anders vermerkt, gegenüber SCE gegeben. Es wurde eine kommerzielle SCE der Firma SCHOTT mit einer Platin-Brücke genutzt. Als Gegenelektrode diente ein spiralförmig aufgewickelter Platindraht.

Da die Konzentration von Minoritätsladungsträgern im Halbleiter durch Beleuchtung stark geändert werden kann, können auch elektrochemische Prozesse durch Licht gezielt geschaltet werden. Daher wurden alle Experimente in einer Glaszelle durchgeführt, die ihrerseits in einer Blackbox aufgebaut war. Durch ein Quarzglasfenster konnte gezielt mit Licht einer Halogen-Lampe beleuchtet werden. Durch eine Zuleitung kann die Lösung kontinuierlich mit Stickstoff gespült werden, um gelösten Luftsauerstoff aus der Lösung zu entfernen.

Für spektral aufgelöste Messungen zur Bestimmung von Quanteneffizienzen wurde ein Aufbau mit einem Einfach-Gittermonochromator und einer 150 W-Xe-Bogenlampe realisiert (siehe Abb. 3.3). In den Ausgangspalt des Monochromators ist eine Glasfaser eingefügt. Diese ermöglicht es zum einen, die empfindliche Optik außerhalb der Black-Box aufzustellen, und dadurch räumlich vom elektrochemischen Aufbau zutrennen. Andererseits kann

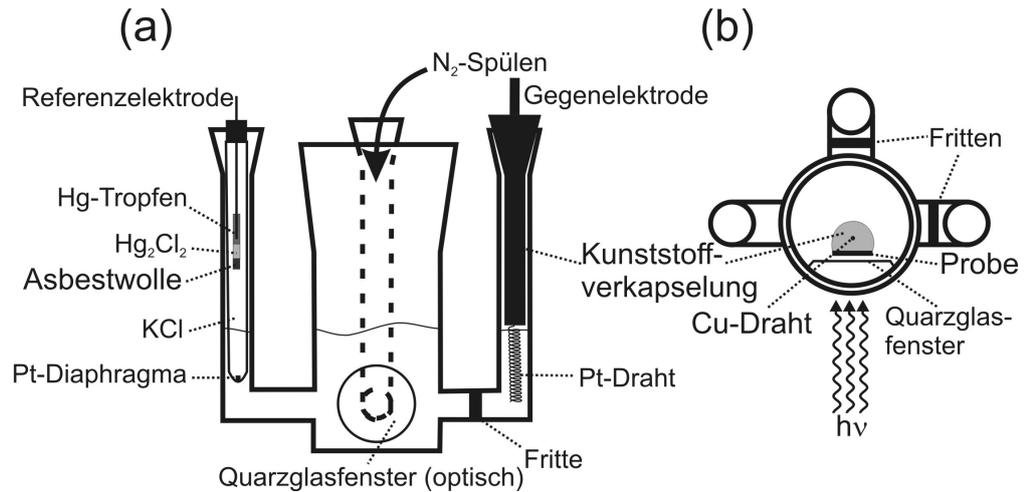


Abbildung 3.2 Elektrochemische Glaszelle: (a) Vorderansicht mit Darstellung der Referenz- und Gegenelektrode sowie Stickstoffzugang; (b) Aufsicht mit Probenposition.

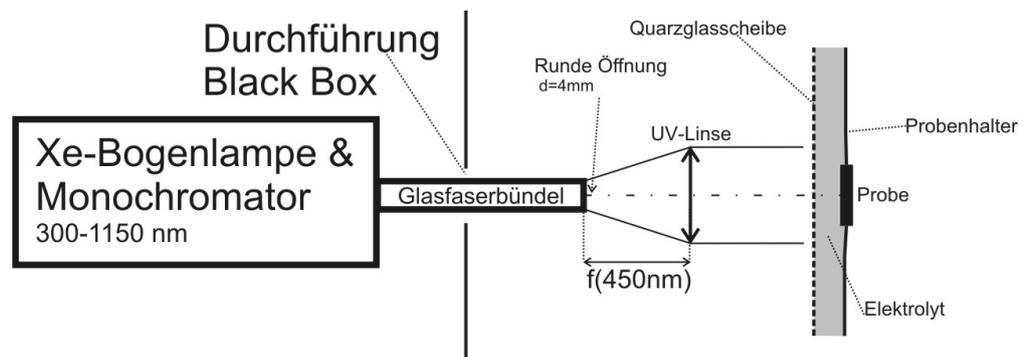


Abbildung 3.3 Optischer Aufbau für die spektral aufgelöste Photoelektrochemie.

der Austritt der Glasfaser rund geformt und durch Verbiegen leicht umpositioniert werden. Der Strahl wird durch eine einfache Linse parallelisiert, da UV-IR-Achromate mit geeigneter Brennweite nicht verfügbar sind. Die Linse steht im Brennpunkt für die Wellenlänge 450 nm und hat dort eine Brennweite von 65 mm. Der Messbereich des Aufbaus liegt von 300 nm - 1150 nm. An den Grenzen des Messbereichs weicht die Brennweite nach Herstellerangaben jeweils um 2.5 mm (3.8%) ab. Bei Photostrommessungen wird das anregende Licht durch einen Lichtchopper zu einer Rechteckfunktion moduliert. Das Ausgangssignal des Potentiostaten wird dann von einem Lock-In-Verstärker (EG&G 5210) ausgewertet, so dass lediglich die Photoströme, nicht aber die Dunkelstromanteile ins Messsignal einfließen. Die Quan-

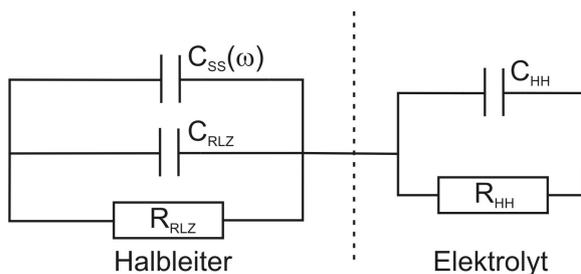


Abbildung 3.4 Einfaches Ersatzschaltbild für Impedanzmessungen am Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt. Auf Elektrolyt-Seite fällt die Helmholtz-Schicht (HH), auf Halbleiterseite die Raumladungszone (RLZ) und die Oberflächenzustände (SS) in Betracht.

teneffizienz berechnet sich zu

$$\eta = 124 \cdot 10^{-9} \frac{j_{photo}}{I_{ill} \lambda}, \quad (3.2)$$

wobei die Lichtintensität I_{ill} mit einer wellenlängennormierten Si/Ge-Photodiode (OPHIR Nova II) gemessen wurde.

In der Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) wird dem angelegten Potential U ein Wechsellspannungssignal $\Delta U = U_0 \sin \omega t$ überlagert. Um eine möglichst lineare Stromantwort zu erzielen wird U_0 möglichst klein gehalten, typische Werte liegen bei 10 mV. Die Wechselstromantwort $\Delta j = j_0 \sin(\omega t + \varphi)$ wird gemessen und daraus die Impedanz bestimmt. Mit Hilfe von Ersatzschaltbildern lassen sich kapazitive und faraday'sche Ströme im elektrochemischen Prozess analysieren. Für die Impedanzspektroskopie wurde ein ZAHNER IM6 Potentiostat genutzt.

Zur Rekonstruktion der energetischen Situation an der Halbleiteroberfläche wird die Kapazität der Raumladungszone bestimmt. Für die planare Halbleiter|Elektrolyt-Grenzfläche lässt sich ein einfaches Ersatzschaltbild gemäß Abb. 3.4 annehmen. Bei hinreichend hochkonzentriertem Ionengehalt in der Lösung ist der Effekt der Gouy-Schicht zu vernachlässigen. Auf der Elektrolyt-Seite fällt folglich das Potential nur in der Helmholtz-Schicht ab, die parallel dazu kapazitive Effekte durch die Anordnung der Dipolschicht zeigt. Auf der Seite des Halbleiters fällt die Spannung in der Raumladungszone ab. Für eine Verarmungsschicht ist die Kapazität durch Gl. 1.16 gegeben. Durch Umstellen ergibt sich

$$\frac{1}{C_v^2} = 1/\left(\frac{dQ}{dU}\right)^2 = \frac{2}{qN_{D/A}\epsilon_{HL}\epsilon_0} (U - U_{fb}). \quad (3.3)$$

Diese *Mott-Schottky-Relation* ermöglicht es aus einer Messung von C_v - U -Kurven das Flachbandpotential U_{fb} zu bestimmen, und daraus die energetische Situation am Halbleiter-Elek-

trolyt-Kontakt zu rekonstruieren. Dafür muss allerdings der Einfluss der Oberflächenzustände berücksichtigt werden. Sie bilden Rekombinationszentren in denen Ladungen gespeichert werden können. Dies lässt sich als frequenzabhängige Kapazität darstellen. Von Oskam et al. wurde gezeigt, dass für Silicium-Elektroden in fluoridhaltigen Elektrolyten die Kapazität der Oberflächenzustände ab dem Frequenzbereich von 10^3 Hz stark abfällt [100]. Für eine Bestimmung der Kapazität der Raumladungszone wurden das Potential dementsprechend in dieser Arbeit mit 10 kHz moduliert. Die Kapazität der Helmholtz-Schicht kann i. A. vernachlässigt werden, wie in Unterabschnitt 1.1.2 beschrieben. Daher kann die Kapazität der Raumladungszone wie in einem einfachen parallelen R-C-Glied bestimmt werden. Dabei ist die Gesamtkapazität $Z = \frac{R}{1+\omega^2 R^2 C^2} + i \frac{\omega R^2 C}{1+\omega^2 R^2 C^2}$, woraus sich

$$R = \frac{\text{Im}(Z)^2 + \text{Re}(Z)^2}{\text{Re}(Z)} \quad (3.4a)$$

$$C = \frac{\text{Im}(Z)}{\omega(\text{Im}(Z)^2 + \text{Re}(Z)^2)} \quad (3.4b)$$

ergibt.

3.1.2. Probenpräparation und Lösungszusammensetzungen

Alle Silicium-Proben wurden vor der elektrochemischen Behandlung chemisch gereinigt. Folgendes Reinigungsverfahren wurde durchgeführt:

1. 15 min Reinigung in Aceton (Ultraschallbad, Raumtemperatur)
2. 15 min Reinigung in Methanol oder Ethanol (Ultraschallbad, Raumtemperatur)
3. 15 min Reinigung in dreifach destilliertem Wasser (Milli-Q, 18.2 M Ω , Ultraschallbad)
4. 15 min Oxidation in Carot'scher Säure (H₂O₂ (30 %) und H₂SO₄ (96 %) im Verhältnis 1:2) bei 80 °C
5. 30 s Oxidätzen in 50 % HF
6. Wiederholung von Schritt 2. – 4.
7. 30 s Spülen mit dreifach destilliertem Wasser
8. Trocknen in Stickstoffstrom (N₂ 5.0)

Schritt 4 dient dazu, oberflächennahe, durch den Polierprozess verspannte und verunreinigte Schichten zu entfernen. Auf n-Si (100) und wenn eine elektrochemische Behandlung mit

Tabelle 3.1 Zusammensetzung der verwendeten Lösungen und Elektrolyte

Nr.	Bestandteile	Verwendung
1	0.1M NH ₄ F + H ₂ SO ₄ (je nach pH-Wert Menge tropfenweise angepasst)	Stromoszillationen, Dunkelstromtransiente
2	4M NaOH	Porenvertiefung
3	1mM H ₂ [PtCl ₆] + 0.1M K ₂ SO ₄ (+ H ₂ SO ₄)	Platin-Elektrodeposition
4	2.5 M KI + 2 M HI + 50 mM I ₂	Redox-Elektrolyt in Nanoemitter-Solarzelle
5	8.6 M HBr + 25 mM Br ₂	Redox-Elektrolyt in Nanoemitter-Solarzelle
6	0.05 M FeCl ₂ ·4H ₂ O + 0.05 M FeCl ₃ ·6H ₂ O + 0.1 M HCl	Redox-Elektrolyt in Nanoemitter-Solarzelle
7	25mM Ce(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O + 25mM Ce(NH ₄)(SO ₄) ₃ ·6H ₂ O + 4 M H ₂ SO ₄	Redox-Elektrolyt in Nanoemitter-Solarzelle
8	2.5 M KI + 0.5 mM I ₂	Redox-Elektrolyt in Nanoemitter-Solarzelle für Photostromspektren

Stromoszillationen geplant ist, kann auf die Schritte 4.–6. verzichtet werden. Statt dessen wird vor dem eigentlichen Experiment eine Präparation aus Stromoszillationen bei 6 V und großer Lichtintensität ($> 50 \text{ mW cm}^{-2}$) in 0.1 M NH₄F und darauf folgendem Dunkelstromabklingen bei 0.5 V durchgeführt. Bei Stromoszillationen werden ca. 5 nm Material pro Oszillation abgetragen.

Die Proben werden dann auf einen Kunststoffstift mit inneliegendem Kupferdraht geklebt. Für einen ohmschen Rückkontakt wurde die Probenrückseite mit GaIn-Eutektikum benetzt. Die Proben wurden mit Leitsilber fixiert und mit einem chemisch und thermisch stabilen Siliconkautschuk eingekapselt (Srintec 901). Die exponierte Probenfläche wurde bestimmt, indem die Proben auf einem herkömmlichen Flachbettscanner gescannt wurden. Der Probenrand wurde dann in einer Photobearbeitungssoftware manuell nachgezogen. Aus der umschlossenen Pixelzahl lässt sich bei bekannter Scanauflösung die Probenfläche berechnen.

Alle wässrigen Elektrolyte wurden mit dreifach ionisiertem Wasser (Milli-Q, 18.8 MΩ) angesetzt. Das gleiche Wasser wurde zum Spülen der Proben verwendet. Um eine Oxidation der Proben durch gelösten Luftsauerstoff zu vermeiden, wurden sowohl die Elektrolytlösungen als auch das Spülwasser mit Stickstoff gesprudelt.

3.2. Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine Methode zur chemischen und elektronischen Analyse von Festkörperoberflächen. Man untersucht dabei die Energieverteilung photogenerierter Elektronen und schließt daraus auf elektronische Zustände in der Probe. Je nach Anregungsquelle und Energie unterscheidet man Ultraviolett- (UPS), Synchrotron- (SRPES) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS). In dieser Arbeit wurde insbesondere SRPES zur oberflächennahen chemischen Analyse elektrochemisch modifizierter Siliciumproben genutzt. Die Grundlagen dieser Methode werden in diesem Abschnitt kurz dargestellt.

3.2.1. Grundzüge der Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photonenabsorption im Festkörper wird die Energie $h\nu$ des einfallenden Photons auf ein Elektron übertragen. Dieses Elektron wird in der Folge zur Oberfläche transportiert und tritt durch diese ins Vakuum aus. Die Aufteilung in Absorption, Transport und Durchtritt durch die Oberfläche wird als das 3-Stufen-Modell der Photoelektronenspektroskopie bezeichnet. Es stellt eine gute Näherung dar und dient als Grundlage der folgenden Betrachtungen.

Die kinetische Energie E_{kin} eines photogenerierten Elektrons ist durch

$$E_{kin} = h\nu - E_{bin} - \Phi \quad (3.5)$$

gegeben, wobei E_{bin} die Bindungsenergie relativ zum Ferminiveau darstellt ($E_F = 0$). Die Austrittsarbeit der Probe ist gewöhnlich unbekannt. Durch elektrischen Kontakt werden Probe und Energieanalysator auf das gleiche Fermi-niveau gebracht. Die Austrittsarbeit des Analysators wird durch Kalibrierungsmessungen bestimmt. Dadurch wird die kinetische Energie der Elektronen im Analysator unabhängig von Φ .

Das Zustandekommen eines Photoelektronenspektrums ist in Abb. 3.5 schematisch dargestellt. Zur Vereinfachung sind Sekundäreffekte nicht gezeigt, sie werden am Ende dieses Abschnitts behandelt. Die elektromagnetische Strahlung regt Elektronen aus dem Valenzband oder aus tieferliegenden Rumpfniveaus in unbesetzte Zustände Ψ_f an. Das Übergangsmatrixelement für die Anregung aus dem initiellen Zustand Ψ_i ist

$$\mu_{if} = \int \Psi_i H_{WW} \Psi_f d\vec{r} = \langle \Psi_i | H_{WW} | \Psi_f \rangle. \quad (3.6)$$

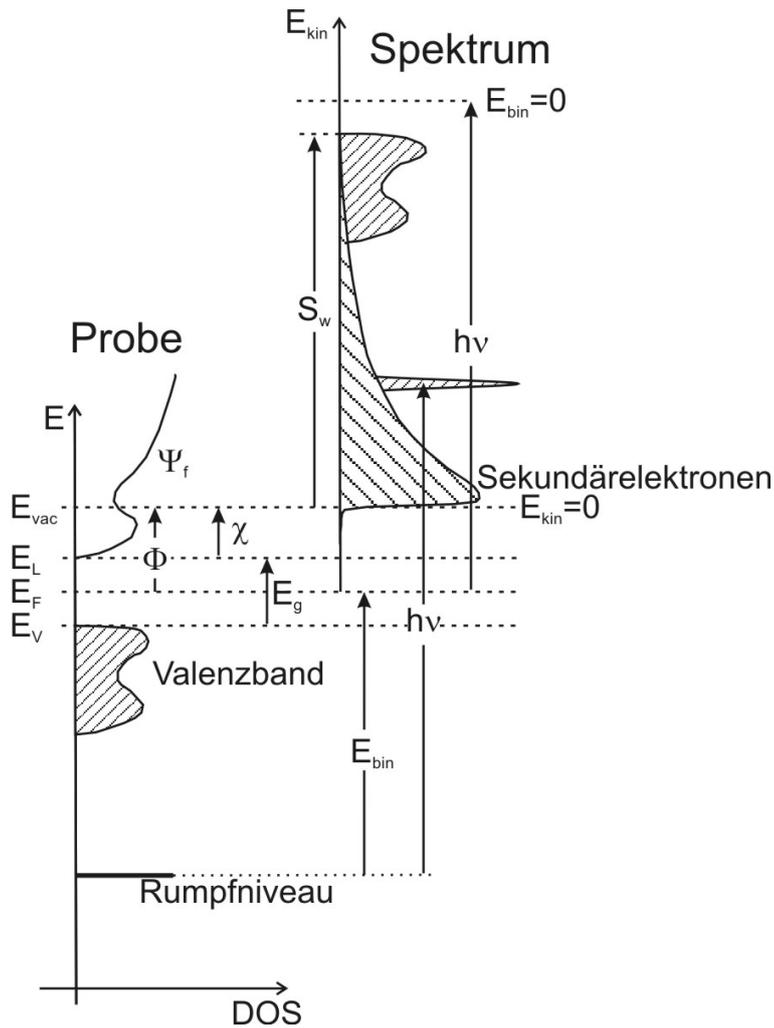


Abbildung 3.5 Prinzipdarstellung der Entstehung eines PE-Spektrums (Energieverteilungskurve) für einen Halbleiter: Elektronen aus Rumpfniveaus oder dem Valenzband werden durch Licht mit der Energie $h\nu$ in unbesetzte Zustände Ψ_f angeregt. Ihre kinetische Energie E_{kin} wird nach Gl. 3.5 in eine Bindungsenergie E_{bin} relativ zum Fermi-Niveau umgerechnet. Energetisch schmale Strukturen im Spektrum, z.B. Rumpfniveaus oder Fermikanten, erscheinen durch die Linienbreite der Strahlungsquelle und der Auflösung des Spektrometers verbreitert. Im gemessenen Spektrum tritt ein Sekundärelektronenuntergrund aus inelastisch gestreuten Elektronen auf. Die Sekundärelektronenkante gibt Aufschluss über die Austrittsarbeit des Materials (Gl. 3.11). Aus der spektralen Breite lässt sich die Elektronenaffinität berechnen (Gl. 3.12).

Hierin ist

$$H = \frac{1}{2m_e} \left(\hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{c} \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}) \right)^2 \quad (3.7)$$

der Hamiltonoperator eines Elektrons im elektromagnetischen Feld, mit den Operatoren des Vektorpotentials $\hat{\mathbf{A}}$ und des Impulses $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$. Dieser Ausdruck vereinfacht sich in der Coulomb-Eichung ($\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0$) und unter der Annahme $|\hat{\mathbf{A}}|^2 \ll \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}$ zu

$$H = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_e} + \frac{e}{m_e c} \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}) \cdot \hat{\mathbf{p}} = H_0 + H_{WW}, \quad (3.8)$$

worin H_0 ein freies Elektron und H_{WW} die Wechselwirkung beschreiben. Es gilt in der Dipolnäherung, d.h. bei Annahme eines ortsunabhängigen elektrischen Feldes am Ort des Atoms, für die Anregungswahrscheinlichkeit Fermis Goldene Regel

$$\Gamma_{if} = 2\pi |\mu_{if}|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (3.9)$$

Im Festkörper sind die elektronischen Zustände im Valenzband und im Leitungsband die Bloch-Funktionen

$$\Psi_{i,f}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{i,f}(\vec{r}) e^{i\vec{k}_{i,f} \cdot \vec{r}}, \quad (3.10)$$

mit einer gitterperiodischen Funktion $u(\vec{r})$ und dem Kristallvolumen V . Für diese Zustände gilt neben der Energieerhaltung (Gl. 3.9) die Impulserhaltung $\vec{k}_i = \vec{k}_f + \vec{G}$ mit dem reziproken Gittervektor \vec{G} .

Eine Messung der Elektronenzählrate wie in Abb. 3.5 als Funktion der kinetischen Energie im Vakuum bei festem Austrittswinkel heißt Energieverteilungskurve, eine Messung der Zählrate als Funktion des Winkels bei fester Energie heißt Impulsverteilungskurve. Das Elektron verliert beim Übergang ins Vakuum den Energiebetrag $|\Phi|$. Die Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche führt dazu, dass der damit verbundene Impulsverlust nur die Impulskomponente k_{\perp} senkrecht zur Oberfläche betrifft, während die oberflächenparallele Komponente k_{\parallel} erhalten bleibt, was zu einer Winkelablenkung führt. Für senkrecht zur Oberfläche emittierte Elektronen gilt $k_{\parallel} = 0$ und $|\vec{k}| = k_{\perp} = \sqrt{2m/\hbar(E_{kin} + \Phi)}$. In dieser Arbeit werden ausschließlich Energieverteilungskurven ausgewertet. Der Energieverlust bei Durchtritt durch die Oberfläche ist für alle Elektronen gleich, unabhängig vom Austrittswinkel, die Winkelablenkung muss nicht berücksichtigt werden.

Sekundärelektronen, deren kinetische Energie nicht ausreicht, um den Festkörper zu verlassen, erreichen den Detektor nicht. Aus der Sekundärelektronenkante E_{sek} ergibt sich daher

mit

$$\Phi = h\nu - E_{sek} \quad (3.11)$$

direkt die Austrittsarbeit. Die spektrale Breite S_W des Spektrums gibt bei bekannter Bandlücke direkt Aufschluss über die Elektronenaffinität:

$$S_W = E_{sek} - E_\nu = h\nu - E_g - \chi. \quad (3.12)$$

Die energetische Verschiebung von Rumpfniveau-Linien wird zur Analyse chemischer Bindungen genutzt. Die gemessene Bindungsenergie eines Elements in einem Festkörper weicht von der Bindungsenergie eines isolierten Atoms $E_{bin,at}$ ab. Es gilt

$$E_{bin} = E_{bin,at} + \Delta E_{chem} + \Delta E_{mad} - \Delta E_{relax}. \quad (3.13)$$

Eine Verschiebung der Ladungsverteilung durch die Bindung mit Nachbaratomen führt zu einer Energieverschiebung ΔE_{chem} , über deren Betrag sich chemische Bindungen identifizieren lassen. Näherungsweise ist die Verschiebung ΔE_{chem} proportional zur Partiaalladungsverschiebung ρ_p am Atom, hervorgerufen durch die Elektronegativitätsdifferenz der an der Bindung beteiligten Atome [101]. Lewerenz et. al fanden für Silicium die Abhängigkeit [48]

$$\Delta E_{chem} \approx 2\rho_p, \quad (3.14)$$

wenn ΔE_{chem} in eV und ρ_p in Einheiten der Elementarladung gegeben werden. Der *Madelung*-Term ΔE_{mad} beschreibt den Einfluss des Gitters auf das elektrostatische Potential am Ort des zu messenden Atoms. Er tritt in Kristallen auf, in denen die atomaren Bindungen Ionencharakter haben. Aus der Summe der elektrostatischen Wirkungen der einzelnen Ionen des Gitters für ein Atom mit der Ladung z_i ergibt sich

$$\Delta E_{mad} = z_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \frac{z_j}{r_{ij}}, \quad (3.15)$$

wobei r_{ij} der Abstand zum Nachbaratom mit der Ladung z_j darstellt. Für den Fall $z_i = \pm z_j$ bleibt in ein rein geometrischer Faktor α_M übrig, der die Kristallstruktur beschreibt, die *Madelung*-Konstante. Es gilt

$$\Delta E_{mad} = \alpha_M \frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}. \quad (3.16)$$

Hierbei ist r_0 die Gitterkonstante. Für SiO_2 haben Pantelides und Harrison $\alpha_M(\text{SiO}_2) = 2.6$ bestimmt [102], was aufgrund der Vielzahl der auftretenden SiO_2 -Konfigurationen nur als Näherungswert betrachtet werden kann. Für Suboxide (SiO_x mit $x < 2$) kann man diesen Wert

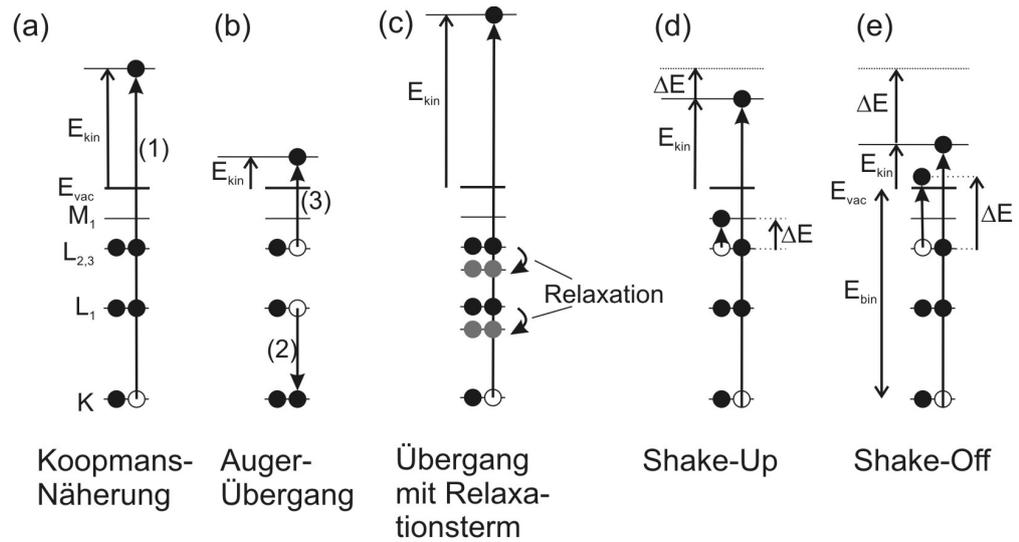


Abbildung 3.6 Übergänge bei der PES: (a) Koopmans-Näherung: Darstellung des PES-Übergangs mit starren Energieniveaus; (b) Auger-Übergang (nach vorherigem Ablauf von (a)): Die kinetische Energie ist unabhängig von der Photonenenergie; (c) Gewinn zusätzlicher kinetischer Energie durch interatomare Relaxation, die schwarzen Punkte stellen Elektronen vor dem Photoionisationsprozess dar, die grauen stellen die selben Elektronen unter Einfluss des photogenerierten Loches dar; (d) Shake-Up Linie: Ionisation plus Anregung; (e) Shake-Off Linie: Doppelionisation (siehe Text).

linear zwischen $\alpha_M(\text{SiO}_2)$ und $\alpha_M(\text{Si}) = 0$ approximieren [103].

Die ersten drei Terme in Gl. 3.13 beschreiben den Photoionisationsprozess als Übergang zwischen einem Zustand mit N Elektronen und einem Zustand mit $N - 1$ Elektronen, bei gleicher Konfiguration der elektronischen Zustände. Dies wird *Koopmans-Näherung* genannt [104] (Abb. 3.6 (a)). In realen Systemen werden die Elektronen höherer Zustände durch das photogenerierte Loch stärker an das Atom gebunden. Die Relaxationsenergie ΔE_{relax} wird auf das Photoelektron als zusätzliche kinetische Energie übertragen (Abb. 3.6 (c)).

Zusätzlich zu materialspezifischen Energieverschiebungen können elektrostatische Effekte durch stationäre Ladungen auftreten (Abb. 3.7). Im Fall einer Bandverbiegung verschieben alle Niveaus an der Oberfläche gegenüber dem Fermi-niveau (Abb. 3.7(a)) von Energie E_{bin} im Bulk, der dem Flachbandfall entspricht, zur Energie E'_{bin} . Die Detektionstiefe von PES beschränkt sich auf diesen oberflächennahen Bereich (siehe Abschnitt 3.2.4). Zusätzlich verändert sich die gemessene Austrittsarbeit von Φ nach Φ' . Bei Vorhandensein eines Oberflächendipols (Abb. 3.7(b)) verschieben die Bindungsenergien nicht. Die Veränderung

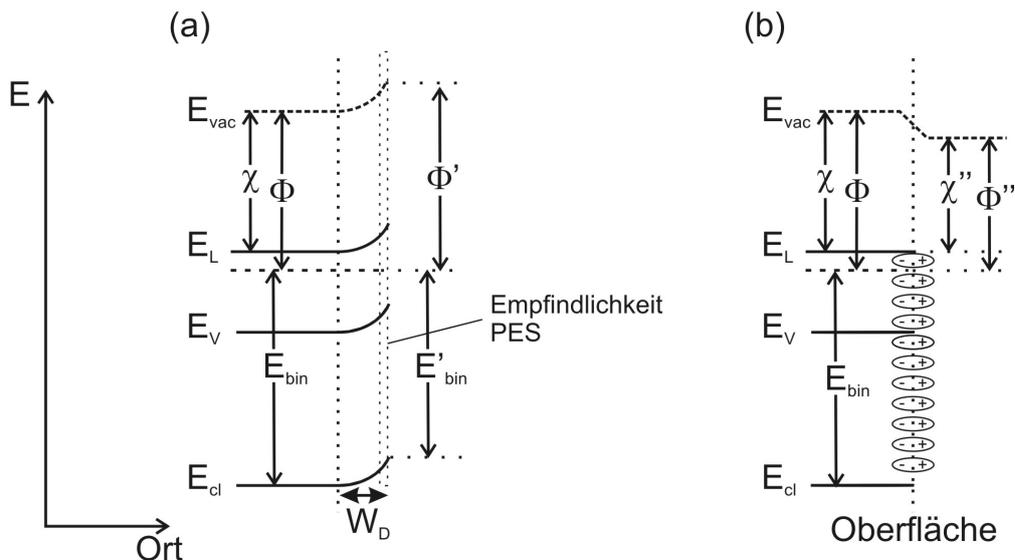


Abbildung 3.7 Elektrostatische Effekte in der PES: (a) Einfluss einer Bandverbiegung. Die Bindungsenergien aller Linien sowie die Austrittsarbeit an der Oberfläche ändern sich; (b) Einfluss eines Oberflächendipols. Verschiebung von Elektronenaffinität und Austrittsarbeit, während die Bindungsenergien unverändert bleiben.

der Elektronenaffinität macht sich in einer Änderung der spektralen Breite bemerkbar (Gl. 3.12).

Rumpfniveau-Linien mit Drehimpulsquantenzahl $l > 0$, d.h. alle außer den s-Linien, zeigen durch die Wechselwirkung von Bahndrehimpuls l und Spin s eine Aufspaltung der Rumpfniveau-Linie. Entsprechend der Anzahl der entarteten Zustände ergibt sich das Intensitätsverhältnis der beiden Linien zu

$$\frac{I(j_+ = l + s)}{I(j_- = l - s)} = \frac{2j_+ + 1}{2j_- + 1}. \tag{3.17}$$

Neben den Rumpfniveau-Linien treten in einem Photoelektronenspektrum weitere Linien auf. Auger-Linien treten dadurch auf, dass Elektronen aus einem energetisch höher gelegenen Niveau das verbleibende photogenerierte Loch füllen. Die Energie wird an ein drittes Elektron als kinetische Energie übertragen. In Abb. 3.6 (b) ist ein KLL-Übergang beispielhaft dargestellt.

Weiter beobachtet werden zusätzlich Linien, die durch Ionisation und Anregung zweier Elektronen in einem Atom entstehen (Shake-Up, siehe Abb. 3.6(d)), und solche, die durch Doppelionisation entstehen (Shake-Off, siehe Abb. 3.6 (e)). Die Anregungsenergie ΔE des Sekundärprozesses wird dem Photoelektron entzogen. Während Shake-Up-Linien als zu höhe-

ren Bindungsenergien verbschobene scharfe Linien im Spektrum beobachtet werden, ergeben Shake-Off-Linien ein Kontinuum.

3.2.2. Anregung und Detektion in der Photoelektronenspektroskopie

Je nach physikalischer Fragestellung werden verschiedene Anregungsquellen für die PES genutzt. Untersuchungen der Valenzelektronen, wie z.B. Bandstrukturmesungen, lassen sich in der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) durch Anregung mit den He-Entladungslinien HeI bei 21.21eV und HeII bei 40.82 eV untersuchen. Untersuchungen der Rumpfelektronen in der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) benötigen höhere Anregungsenergien. Als Laborquellen werden dazu meist Mg- und Al-Anoden genutzt, deren $K\alpha_{1,2}$ -Emission bei 1253.6 eV bzw. bei 1486.6 eV liegen, bei Linienbreiten von 0.68 eV (Mg) bzw. 0.83 eV (Al) [105]. Bei Anregung mit nicht monochromatisierten Röntgen-Laborquellen treten zusätzliche Satelliten auf, die durch die Anregung mit weiteren Linien der Röntgenanode zustande kommen. Bei den häufig benutzten Mg- und Al-Anoden sind dies neben den Hauptlinien $MgK\alpha_{1,2}$ oder $AlK\alpha_{1,2}$ die $K\alpha_{3,4}$, $K\alpha_{5,6}$ und $K\beta$ -Linien der beiden Elemente ([106]). Zur Entfernung von Satelliten, der Eliminierung des Bremsstrahlungshintergrundes und Erzeugung einer schmalen Linie kann Röntgenstrahlung durch Beugung an Quarzkristallen monochromatisiert werden, so erreicht man Linienbreiten von <300 meV.

Eine größere Brillanz (Intensität pro Raumwinkel und Fläche) und die Möglichkeit mit einer durchstimmbaren Röntgenquelle zu arbeiten ergibt sich in der SRPES durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung. In einem Synchrotron-Speicherring werden Elektronen auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und durch Magnete auf einer Kreisbahn gehalten. Durch magnetische Elemente wird elektromagnetische Strahlung erzeugt. Die Beschleunigung eines relativistischen Elektrons im Magnetfeld auf einer Kreisbahn führt zu einer Strahlungsleistung

$$P = \frac{2}{3} \frac{e^2 v^4}{4\pi\epsilon_0 c^3 r^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^2}. \quad (3.18)$$

Im Undulator entstehen durch Mehrfachablenkung an Ablenkmagneten mit wechselnder Polarisierung mehrere Strahlenbündel (siehe Abb. 3.8 (a)). Das Spektrum eines Undulators reicht vom Infraroten bis zu einer kritischen Wellenlänge im harten Röntgenbereich die gemäß

$$E_{krit} = \frac{3h\omega_0}{4\pi \left(1 - v^2/c^2\right)^{\frac{3}{2}}} \quad (3.19)$$

von der Geschwindigkeit v der Elektronen, der Lamorfrequenz ω_0 und dadurch von der ma-

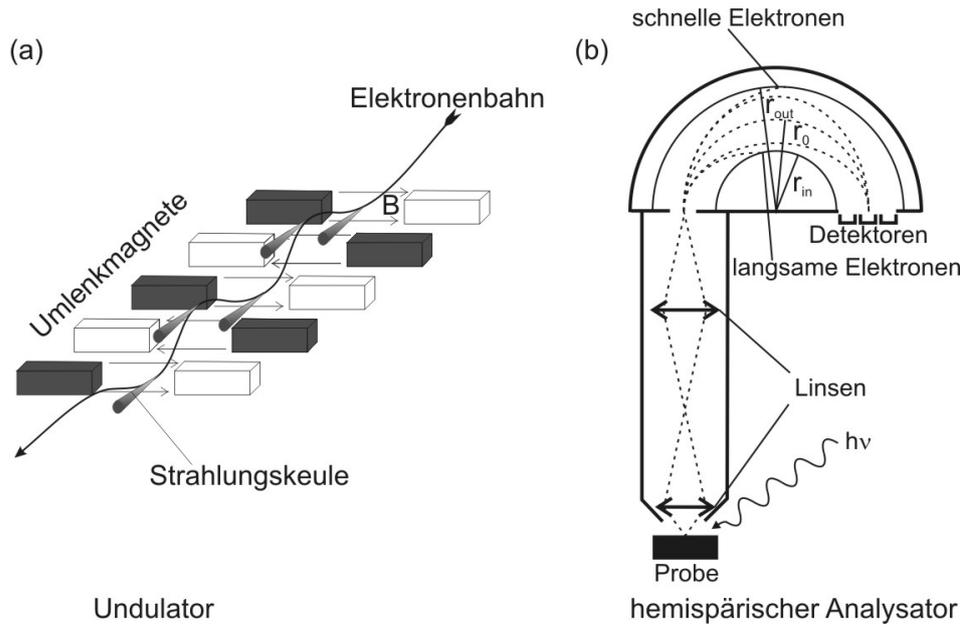


Abbildung 3.8 Experimentelle Komponenten für die SR- und XPS. (a) Schematische Anordnung der Magnete, Elektronenbahn und Strahlungskeulen im Undulator. (b) Schematische Darstellung eines hemisphärischen Analysators für die energieselektive Elektronendetektion nach [106].

netischen Flussdichte B abhängt [107]. Für Energien $> E_{krit}$ fällt die Intensität exponentiell ab. Undulatorlicht ist bei ebener Anordnung der Magnete linear polarisiert, der Polarisationsvektor liegt in der Ebene der Magnete. Bei ansonsten unveränderten Einstellungen ist die Gesamtstrahlungsleistung proportional zum Ringstrom.

Zur energieselektiven Elektronendetektion verwendet man typischerweise hemisphärische Analysatoren (Abb. 3.8 (b)). Damit ein Elektron der Energie E_{kin}^0 die beiden Halbkreis Elektroden mit einem mittleren Radius $r_0 = (r_{out} - r_{in})/2$ durchfliegt, muss das Potential der beiden Analysatorhemisphären auf

$$V_{out} = E_{kin}^0 \left(3 - 2 \frac{r_0}{r_{out}} \right) \quad (3.20a)$$

$$V_{in} = E_{kin}^0 \left(3 - 2 \frac{r_0}{r_{in}} \right) \quad (3.20b)$$

gelegt werden [86]. Die Auflösung eines hemisphärischen Analysators ist $\Delta E_{kin} \propto E_{kin}$. Durch Abbremsen der Teilchen auf eine kleinere Passenergie E_{pass} kann daher die Energieauflösung verbessert werden. Zur quantitativen Analyse von Spektren muss die Transmission in Abhängigkeit der Elektronenenergie bekannt sein. Die Transmissionsfunktion für das ver-

wendete Spektrometer PHOIBOS 150 von SPECS ist nach Herstellerangaben

$$TF(E_{kin}) \propto \sqrt{E_{kin}/E_{pass}}. \quad (3.21)$$

3.2.3. Linienformen von Rumpfniveauständen

Die Bindungsenergien der inneren Elektronenschalen sind charakteristisch für ein bestimmtes Element und seine chemische Bindung und ermöglichen Aussagen über die Zusammensetzung der Probe. Für eine detaillierte Auswertung werden die gemessenen Linien mit Hilfe theoretischer Modelle angepasst. Diese werden in diesem Abschnitt kurz dargestellt.

Die natürliche Linienform wird durch eine *Lorentz*-Funktion

$$L(E_{kin}) = \frac{1}{1 + \left(\frac{2(E_{kin}-E_0)}{\beta_L}\right)^2} \quad (3.22)$$

beschrieben, wobei E_0 Energie des Linienmaximums angibt. Durch die Zeit-Energie-Unschärfe und die begrenzte Lebensdauer des Rumpfniveau-Lochzustandes ergeben sich Linienbreiten von ~ 100 meV. Ebenfalls Lorentz-verbreitert erscheint die Anregungslinie nicht monochromatisierter Röntgenquellen. Zusätzlich überlagern das Gauß-verbreiterte Ansprechverhalten des Spektrometers und, bei monochromatisierter Anregung, der Quelle die Linie. Sie führen zu einer *Gauß*-Verteilung

$$G(E_{kin}) = \exp\left\{-\left(\frac{(E_{kin}-E_0)}{2\beta_G}\right)^2\right\}. \quad (3.23)$$

Die gemessene Linienform entspricht dann der Faltung der Lorentz- und Gauß-Anteile, der sog. Voigt-Funktion

$$F(E_{kin}) = h_0 (L(E_{kin}) * G(E_{kin})) = h_0 \int_{-\infty}^{\infty} L(E') G(E_{kin} - E') dE', \quad (3.24)$$

wobei h_0 zur Anpassung der Peakhöhe dient. Es werden hin und wieder alternative Linienformen mit Summen- oder Produkt-Funktionen aus Lorentz- und Gauß-Anteilen zur Anpassung empfohlen (siehe z.B. [108]). Neuere Arbeiten zeigen aber, dass Gl. 3.24 besser als eine Summenfunktion und diese wiederum besser als eine Produkt-Funktion für die Linienformanpassung geeignet ist[109]. Die FWHM f_L und f_G der Lorentz- und Gauß-Komponenten ist bei Gebrauch von Gl. 3.24 nicht analytisch zugänglich. Eine gute Approximation stellt die empirische Gleichung

$$f_V \approx 0.5346f_L + \sqrt{0.2166f_L^2 + f_G^2} \quad (3.25)$$

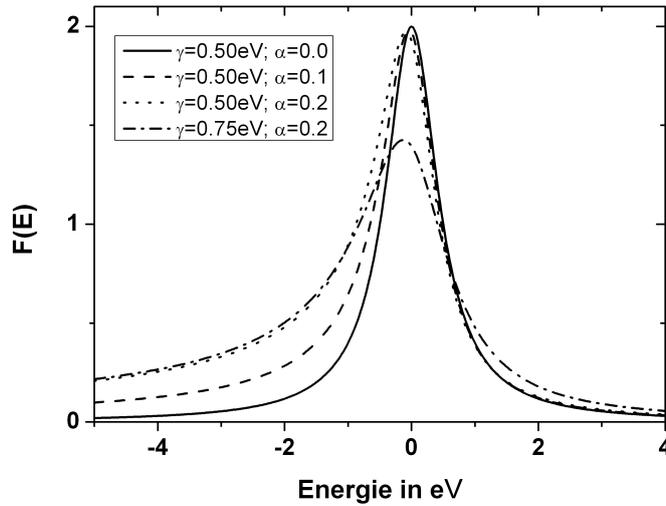


Abbildung 3.9 Asymmetrische Linienform nach Doniach und Sunjic (Gl. 3.27), Parameter wie in der Legende gegeben. Mit steigendem α steigt die Asymmetrie der Linie, für $\alpha = 0$ ist sie symmetrisch. Die Lebensdauer γ bestimmt die Breite der Linie.

dar[110].

Im Fall von d- und f-Band Metallen stellt die Linienform in Gl. 3.22 eine zu starke Vereinfachung dar. Man beobachtet aufgrund der hohen Ladungsträgerdichten nahe der Fermienergie asymmetrische Linienformen [111], wobei die Spektren zu höheren Bindungsenergien weiter ausgedehnt sind. Dies ist eine Folge der Vorwärtsstreuung von Leitungsbandelektronen nahe der Fermikante am ortsfesten Lochzustand. Dadurch werden photogenerierte Elektronen abgebremst und treten im Spektrum zu höheren Bindungsenergien verschoben auf. Doniach und Sunjic berechneten die asymmetrische Linienform von Röntgen-Photoemissions-Linien mit quantenfeldtheoretischen Methoden [112]. Sie nahmen als Erwartungswert für die Zeitabhängigkeit der Vernichtung eines Lochzustandes, der zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ erzeugt wurde

$$\langle b(t)b^\dagger(0) \rangle = \frac{e^{-\gamma t} e^{-iE_0 t}}{(iD_V t)^\alpha}, \quad (3.26)$$

wobei γ die Lebensdauer des Lochzustandes und D_V die Valenzbandbreite darstellen. Die Operatoren b und b^\dagger sind Vernichtungsoperator bzw. Erzeugungsoperator für einen Lochzustand. Es ergibt sich nach Fouriertransformation für die Linienform:

$$F_{DS}(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos \left\{ \frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan \left(\frac{E}{\gamma} \right) \right\}, \quad (3.27)$$

worin $\Gamma(E) = \int_0^\infty t^{E-1} e^{-t} dt$ die Gamma-Funktion ist. Mit steigendem α wird die Linienform asymmetrischer (Abb. 3.9). Für $\alpha = 0$ geht sie in die Lorentz-Form (Gl. 3.22) über. Für die Auswertung der gemessenen Linienform muss auch sie mit der Gaußfunktion (Gl. 3.23) gefaltet werden. Die Doniach-Sunjic-Funktion passt Photoelektronenlinien von Metallen sehr gut an. Da das Integral $\int_{-\infty}^\infty F_{DS}(E) dE$ allerdings divergiert, wurden alternative Linienformen vorgeschlagen. Sie weichen aber im Bereich der Peakenergie nur unwesentlich von der Donjach-Sunjic-Form ab [113, 114].

In verschiedenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Streuprozesse, die die Asymmetrie verursachen, von der Anzahl der Elektronen an der Fermiekante abhängig ist [113, 115]. Dies folgt daher, dass nur Elektronen nahe der Fermienergie in unbesetzte Leitungsbandzustände gestreut werden können. Empirische Daten von Hüfner zeigen, dass für viele Metalle eine quadratische Abhängigkeit des Asymmetrieparameters von der Zustandsdichte freier Elektronen an der Fermi-Kante gemäß

$$\alpha = 0.375 n_e^2(E_F) \quad (3.28)$$

besteht (n_e in Einheiten eV^{-1}). Ascarelli zeigte durch Rechnungen, dass zwei wesentliche Effekte eine Rolle spielen. Je größer die Elektronendichte an der Fermikante und je größer das Streupotential werden, desto größer der Asymmetrieparameter, da einerseits mehr Elektronen für Streuprozesse zur Verfügung stehen, bzw. andererseits der Streuquerschnitt wächst [116].

3.2.4. Quantitative Analyse von Photoelektronenspektren

In diesem Abschnitt werden die relevanten Größen eingeführt, die für die Bestimmung der Probenkomposition und Struktur benötigt werden. Für die Zählrate I_A einer Rumpfniveaulinie des Elements A im Spektrum gilt

$$I_A = \int_0^\infty n_A(z) \sigma_A I_{\hbar\omega} k \exp\left\{-\frac{z}{\lambda_A(z) \cos \varphi}\right\} dz. \quad (3.29)$$

Dabei ist n_A die Atomdichte des Elements A im untersuchten Material, σ_A der Photoionisationswirkungsquerschnitt des beobachteten Zustands, λ_A die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Material, $I_{\hbar\omega}$ die Intensität des Röntgenstrahls, k ein instrumenteller Faktor, der u.A. die Transmissionsfunktion des Spektrometers beinhaltet, φ der Detektionswinkel ausgehend von der Probennormalen und z die Tiefe senkrecht zur Probenoberfläche. Die gemessene Intensität ist über die Parameter σ_a und λ_a von der Anregungsenergie abhängig

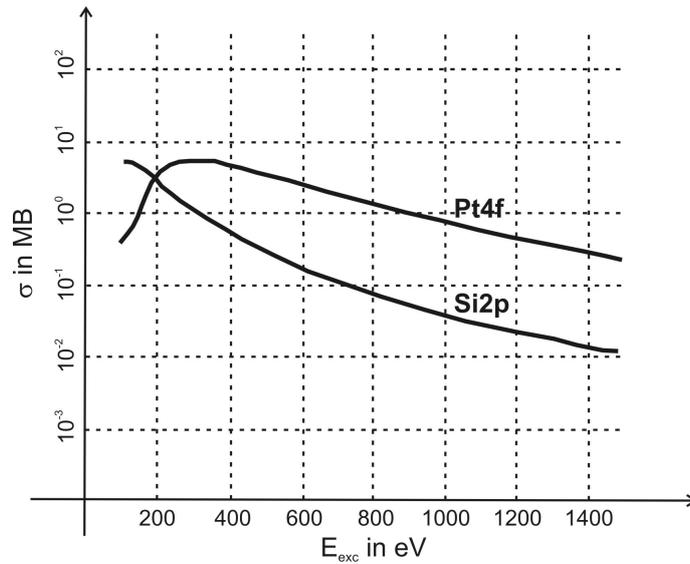


Abbildung 3.10 Photoionisationswirkungsquerschnitte für Pt4f und Si2p nach Yeh und Lindau [117]. Für Pt4f ist für Energien < 200 eV das Cooper-Minimum zu erkennen.

(siehe unten). Es lassen sich durch Variation von $\lambda_a(z)$ oder φ Tiefeninformationen gewinnen. In dieser Arbeit gilt für alle Messungen $\varphi = 0$.

Die umfassendste Berechnung von σ wurde von Yeh und Lindau für alle Elemente von $Z = 1$ bis $Z = 103$ durchgeführt [117]. Sie gaben auch die Positionen der Cooper-Minima an. Dies sind Minima in der $\sigma(E)$ -Kurve, die aufgrund eines Knotenpunktes im Radialteil der Wellenfunktion des Anfangszustands auftreten. Bei einer bestimmten Anregungsenergie verschwindet der Überlapp in Gl. 3.8, was zu einem Abfall in der Wirkungsquerschnitts-Kurve führt. Form und Position des Cooper-Minimums hängen stark von der Form der Wellenfunktion des Anfangszustands ab. Für die Linien Si2p und Pt4f sind die $\sigma(E)$ -Kurven in Abb. 3.10 dargestellt. Platin zeigt bei Energien < 200 eV ein ausgeprägtes Cooper-Minimum.

Die mittlere freie Weglänge der photogenerierten Elektronen λ ist ebenfalls von deren kinetischer Energie abhängig. Durch inelastische Streuung werden Elektronen auf dem Weg zur Oberfläche gebremst. Allgemein findet man ein Minimum von λ bei ca. 40 eV für alle Elemente. Man arbeitet daher oft mit einer universalen Kurve [118]. Seah et al. fanden empirisch die Beziehung

$$\lambda(E_{kin}) = \frac{C_1}{E_{kin}^2} + C_2 \sqrt{d_{ml} E_{kin}}, \quad (3.30)$$

mit d_{ml} der Dicke einer Monolage. Die Konstanten sind für reine Elemente $C_1=538$ und $C_2=0.41$, und für anorganische Verbindungen $C_1=2170$ und $C_2=0.72$.

Tabelle 3.2 Konstanten zur Berechnung der mittleren freien Weglänge für Elektronen in den in dieser Arbeit untersuchten Materialien nach Tanuma [119, 120].

Material	E_p	β	γ	C	D
Si	16.6	0.0329	0.0919	0.543	13.3
SiO ₂	22.0	0.0158	0.0925	1.10	27.1
Pt	29.9	0.0232	0.0384	0.751	27.1

Tanuma et al. berechneten in einer Reihe von Arbeiten die λ verschiedener Elemente und Verbindungen für Energien $E_{kin} > 50\text{eV}$ [119, 120]

$$\lambda(E_{kin}) = \frac{E_{kin}}{E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E_{kin}) - \frac{C}{E_{kin}} + \frac{D}{E_{kin}^2} \right)}, \quad (3.31)$$

mit der Plasmonenergie $E_p = 28.8 \sqrt{n_V \rho / M}$, der Anzahl an Valenzelektronen n_V , der spezifischen Dichte ρ und der Atom- oder Molekülmasse M . Die Parameter E_p , β , γ , C und D wurden von ihnen empirisch in Verbindung mit verschiedenen physikalischen Größen gebracht

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 7.39 \cdot 10^{-4} \rho \quad (3.32a)$$

$$\gamma = \frac{0.191}{\sqrt{\rho}} \quad (3.32b)$$

$$C = 1.97 - 0.91 \frac{n_V \rho}{M} \quad (3.32c)$$

$$D = 53.4 - 20.8 \frac{n_V \rho}{M} \quad (3.32d)$$

Für Si, SiO₂ und Pt wurden sie bestimmt und sind hier in Tabelle 3.2 wiedergegeben. Die entsprechenden Kurven sind in Abb. 3.11 gezeigt. Über die Energieabhängigkeit von λ lässt sich durch Variation der Anregungsenergie die Informationstiefe bei der Messung variieren, so dass Oberflächen- und Bulk-Effekte unterschieden werden können.

3.2.5. Linienformanpassung von Rumpfniveauständen

Für eine Analyse der statistischen Qualität einer Linienformanpassung gibt es verschiedene Bewertungsgrößen. Die Anpassung erfolgt durch einen nichtlinearen iterativen Optimierungsprozess nach der Methode der gewichteten kleinsten quadratischen Anpassung. Aus-

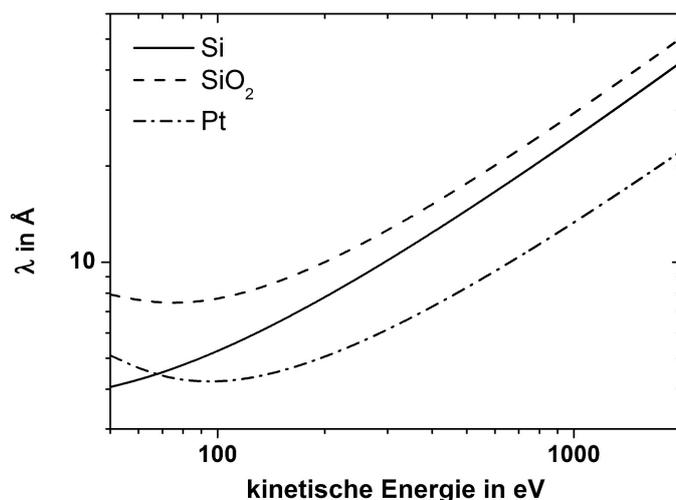


Abbildung 3.11 Mittlere freie Weglänge photogenerierter Elektronen in Si, SiO₂ und Pt.

gehend von einem Parametersatz \vec{p} wird versucht, die Funktion

$$\chi^2(\vec{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{(M(i) - S(i, \vec{p}))^2}{M(i)} \quad (3.33)$$

zu minimieren. Hier sind bei N Messpunkten (Kanälen) $M(i)$ der Messwert und $S(i)$ die Fitfunktion für den i -ten Kanal. Zur Minimierung wird der Gradient von $\chi^2(\vec{p})$ berechnet. Für jeden Punkt wird dabei die Residuumsfunktion

$$R(i) = \frac{M(i) - S(i)}{\sqrt{M(i)}} \quad (3.34)$$

ausgewertet. Ihr Verlauf sollte für ein angepasstes Spektrum einem statistischen Rauschen entsprechen. Der nächste Parameterschritt wird über das Levenberg-Marquardt-Verfahren aus der Matrix $\partial R(i)/\partial p(j)$ berechnet [121, 122]. Zur weiteren Bewertung der statistischen Qua-

Tabelle 3.3 Zusammenfassung der Bedingungen für eine statistisch korrekte Kurvenanpassung von Photoelektronenspektren.

Bewertungsgröße	Bedingung
$\chi^2(\vec{p})$	minimiert
$\chi^{2*}(\vec{p})$	=1
$R(i)$	zufälliger, statistischer Verlauf
K_{Abbe}	=1

lität von Peakanpassungen werden die Größen

$$\chi^{2*}(\vec{p}) = \frac{\chi^2(\vec{p})}{N - F} \quad (3.35)$$

und

$$K_{Abbe} = \frac{1}{2} \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (R'(i+1) - R(i))^2}{\sum_{i=1}^N (R'(i))^2} \quad (3.36)$$

mit $R'(i) = M(i) - S(i, \vec{p})$ herangezogen. F ist die Anzahl der freien Parameter bei der Anpassung. Beide Werte sollten im Idealfall 1 ergeben. Das Abbe-Kriterium (Gl. 3.36) geht für korrelierte systematische Fehler (bspw. Überlagerung mit einer Schwingung) gegen 0 und für antikorrelierte systematische Fehler (überwiegende Vorzeichenwechsel zwischen $R'(i)$ und $R'(i+1)$) gegen 2. Beides ist in der Residuumsfunktion sichtbar. Die Kriterien für eine statistische gute Kurvenanpassung sind in Tabelle 3.3 noch einmal zusammengefasst. Sie stellen eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für einen physikalisch sinnvollen Fit dar.

Zusätzlich zur Rumpfniveau-Linie findet man im Spektrum einen Elektronenhintergrund, der aus inelastisch gestreuten Elektronen besteht. Die Kenntniss der Untergrundfunktion ist notwendig für die korrekte Kurvenanpassung. Allgemein gilt für die gemessene Intensität

$$I_{meas} = I_{spec} + I_{BG}, \quad (3.37)$$

wobei I_{spec} die Intensität der gesuchten Spektralkomponente und I_{BG} die des Hintergrundes angibt. Zwei Funktionen werden dabei zur Bestimmung von I_{BG} genutzt. Beim Shirley-Untergrund werden inelastische Steuelektronen berücksichtigt, die vom Photoelektronenpeak selbst erzeugt werden [123]. Man erhält ihn für den N -ten Kanal unter der Annahme

$I_{spec}(N = 0) = I_{meas}(N = 0)$ durch einen iterativen Prozess :

$$I_{BG(S)}(N) = I_{spec}(0) \left(\frac{\sum_{N' > N} I_{meas}(N')}{\sum_{N' > 0} I_{meas}(N')} \right). \quad (3.38)$$

Der Shirley-Hintergrund kann nicht mit steigender Energie sinken. Es ist daher oft nötig, Konstanten, Geraden oder Polynome hinzuaddieren, insbesondere, wenn die gemessene Linie auf der Flanke einer weiteren Linie (z.B. Auger) liegt.

Eine alternative Untergrundfunktion ist die Tougaard-Funktion [124]

$$I_{BG(T)} = const. \int_E^{\infty} V(E - E') I_{meas}(E') dE'. \quad (3.39)$$

Durch die universelle Verlustfunktion $V(E - E')$ lässt sich der Hintergrund direkt berechnen. Für asymmetrische Linienformen eignet sich der Tougaard-Untergrund besser, da ein Shirley-Untergrund zu einer Symmetrisierung des Peaks führt[125]. Anhand synthetischer Spektren konnte gezeigt werden, dass ein vorheriger Abzug einer Untergrundfunktion mit nachgelagerter Linienformanpassung schlechtere Ergebnisse erzielt, als ein simultaner Fit beider Spektrumskomponenten[126].

3.2.6. Verwendete experimentelle Aufbauten in der Photoelektronenspektroskopie

In dieser Arbeit wurden photoelektronenspektroskopische Untersuchungen hauptsächlich am Synchrotron BESSY II in Berlin-Adlershof durchgeführt. BESSY II ist ein Synchrotron der dritten Generation und arbeitet mit Elektronen der Energie 1.7 GeV. Der Umfang des Speicherring beträgt 240 m. Dort stand das Undulatorstrahlrohr U 49/2 - PGM 2 zur Verfügung, das in einem Energiebereich 86 eV – 1890 eV horizontal zur Ringebene polarisiertes Licht bereitstellt. Im Strahlrohr ist ein Plangittermonochromator vom Petersen-Typ eingebaut. Eine detaillierte Darstellung des Strahlengangs und Monochromators findet sich in [127]. Zur Energiekalibrierung wurden Gold-Proben gemessen. Die $Au4f_{7/2}$ -Linie liegt bei 84.0 eV [128], alle gemessenen Spektren wurden entsprechend korrigiert.

Die Messungen wurden im Solid-Liquid-Analysis-System (SoLiAS) durchgeführt, mit einem Basisdruck in der Messkammer von $< 2 \cdot 10^{10}$ mBar. Die SoLiAS ist mit einem sphärischen Energieanalysator PHOIBOS 150 der Firma SPECS ausgestattet und wird mit der firmeneigenen Software SPEC SLAB 2 betrieben.

Die elektrochemische Präparation wurde in einer direkt an der SoLiAS angeflanschten

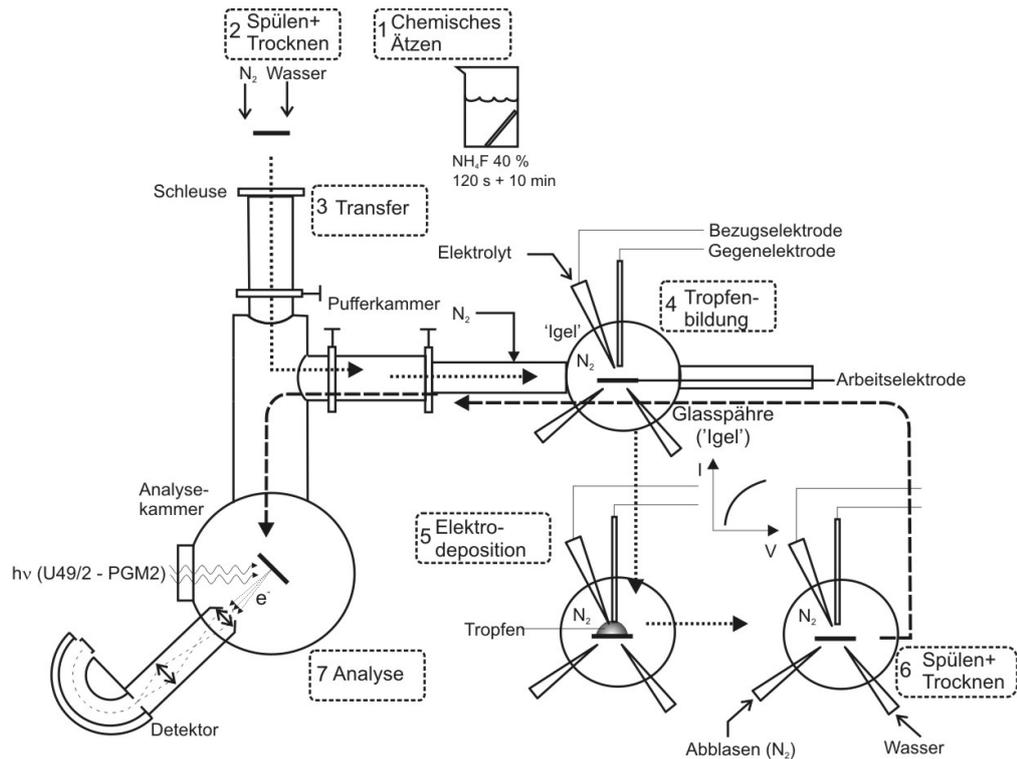


Abbildung 3.12 Ablaufschema der SRPES-Messungen an elektrochemisch modifizierten Silicium-Proben in der SoLiAS am Undulatorstrahlrohr U 49/2 - PGM 2 mit Ablaufschritten 1 – 7 gemäß Text. Elektrodeposition wird im Igel durchgeführt.

Glässphäre (Igel) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Ablauf der Experimente ist in Abb. 3.12 schematisch dargestellt. Die Proben werden zunächst chemisch gereinigt und Wasserstoff-terminiert (1), mit stickstoffgespültem deionisiertem Wasser gründlich abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet (2). Sie werden dann auf die UHV-Proben-träger aufgeklebt und der Kleber unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Danach erfolgt zunächst das Einschleusen ins UHV-System (3) und dann maschinenseitig in den stickstoffgefüllten Igel. Durch Teflonzuführungen kann mit Überdruck Elektrolyt durch eine Kapillare an der Bezugs-elektrode vorbei in den Präparationsraum geführt werden. Es wird ein Tropfen in Kontakt mit der Gegenelektrode gebildet (4). Dann wird die Probe von unten an den Tropfen herangeführt und in Kontakt gebracht und die elektrochemische Behandlung durchgeführt (5). Durch zusätzliche Zuführungen kann der Tropfen mit Stickstoff abgeblasen werden, um den elektrischen Kontakt zu unterbrechen. Die Probe wird daraufhin gespült und getrocknet (6) und in die Messkammer transportiert, wo die Photoemissionsexperimente stattfinden (7). Die Anpassung von Photoemissionsdaten wurde mit Hilfe der Software UNIFIT 2008 durch-

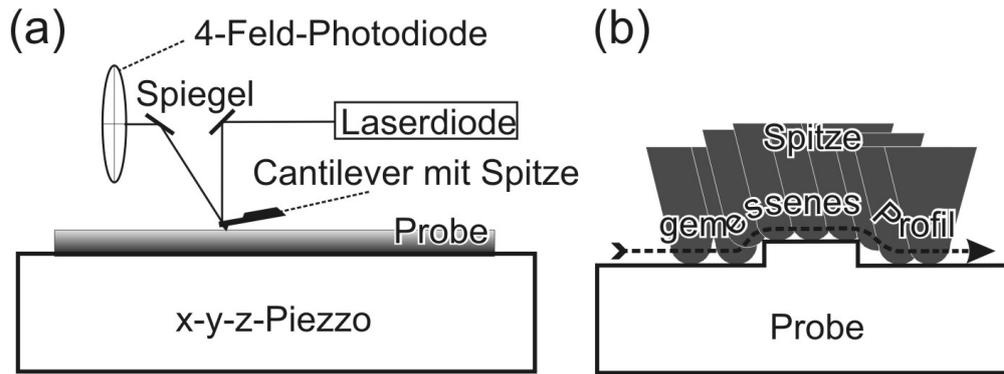


Abbildung 3.13 Rasterkraftmikroskopie: (a) Schematischer Aufbau eines AFM; (b) Bildentstehung: Weg einer Runden Spitze über ein Rechteckes Objekt. Die Seitenwände des Rechtecks werden nicht aufgelöst.

geführt.

3.3. Rasterkraftmikroskopie

Zur Vermessung von Oberflächentopographien im nm-Bereich wurde die Rasterkraftmikroskopie (AFM) verwendet. Die Grundlagen der Methode werden hier kurz zusammengefasst.

3.3.1. Grundzüge der Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Methode zur quantitativen Analyse von Oberflächentopographien bis in den atomaren Bereich [129] (siehe Abb. 3.13(a)). Dabei wird eine Spitze in Kontakt mit der Probe gebracht, die dann mit Hilfe eines Piezzoscanners gerastert wird. Die Spitze ist auf einem Federblatt (*Cantilever*) montiert auf die ein Laserspot fokussiert wird. Das reflektierte Laserlicht trifft eine Vierfeldphotodiode. Topographische Veränderungen auf der Probe während des Rasterns machen sich durch eine Winkelveränderung des reflektierten Strahls und folglich einer Spannungsdifferenz zwischen den Diodenfeldern bemerkbar. Eine Differenz zwischen den vertikalen Diodenfeldern zeigt eine Höhenänderung an (*Height Mode*), eine Differenz zwischen den horizontalen Feldern eine Veränderung in der Probenrauigkeit (*Friction Mode*). Im *Constant Height-Mode* wird bei Höhenänderung durch eine Regelschleife der Piezzoscanner in z-Richtung so ausgelenkt, dass die Spannungsdifferenz wieder rückgängig gemacht wird. Die Piezzospannung lässt sich direkt in eine Länge umrechnen und dadurch ein Höhenbild der Probe erzeugen.

Im einfachsten AFM-Modus wird die Spitze mit konstantem Abstand zur Probenoberfläche gehalten. Dieser wird so gering gewählt, dass die Elektronenhüllen von Spitze und Probe in

direkten Kontakt miteinander treten (*Contact-Mode*). Dieser Modus ist aufgrund der hohen Spitze-Probe-Kraft für weiche Materialien ungeeignet. Eine Alternative ist der *Tapping-Mode*, bei dem der Cantilever im Bereich seiner Resonanzfrequenz akustisch oder magnetisch angeregt wird und schwingt [130]. Eine Abstandsveränderung führt aufgrund der veränderten Wechselwirkungen zu einer Amplitudenveränderung, die zur Detektion im Constant-Height-Mode genutzt wird.

Verschiedene Wechselwirkungen bestimmen die Kraft zwischen Probenoberfläche und Spitze [131]. Als anziehende Kraft wirkt die van der Waals-Wechselwirkung, eine induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung, deren Ortsverlauf senkrecht zur Probe durch

$$F_{vdV} = -\frac{Hr_{tip}}{6d^6} \quad (3.40)$$

gegeben wird. Darin ist r_{tip} der Spitzenradius, d der Spitzen-Probe-Abstand und H die Hamaker-Konstante. Für den Fall $d \leq a_0$ ist d in Gl.3.40 mit einem interatomaren Abstand a_0 zu ersetzen. Im Bereich kleiner Spitzenabstände treten abstoßende Wechselwirkungen auf. Bei sehr feinen Spitzen kommt die Pauli-Wechselwirkung zum tragen, die ein Durchdringen der Elektronenhüllen verhindert. Wird die Kontaktfläche durch mehrere 10 oder 100 Atome bestimmt, dann lässt sich die abstoßende Wechselwirkung als elastische Rückstoßkraft des Proben- und Spitzenmaterials im Rahmen der DMT-Theorie (Derjaguin, Müller und Toporov) zu

$$F_{DMT} = \frac{4}{3}E^* \sqrt{r_{tip}} (a_0 - d)^{\frac{3}{2}}, \quad d \leq a_0 \quad (3.41)$$

berechnen, mit dem effektiven Elastizitätsmodul E^* [132]. Dieser beinhaltet die Elastizitätsmodule und die Poisson-Zahlen ν von Spitze und Probe,

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1 - \nu_{probe}^2}{E_{probe}}. \quad (3.42)$$

Zusätzlich spielen gerade im Tapping-Mode an Umgebungsluft Kapillarkräfte zwischen Probe und Spitze durch Wassermenisken eine Rolle [133]. Diese sind von der Oberflächenenergie des Wassers γ_{H_2O} und der Höhe h des Meniskus abhängig:

$$F_{kap} = -\frac{4\pi\gamma_{H_2O}R}{1 + d/h}. \quad (3.43)$$

Die Summe dieser drei Kräfte und die Rückstellkraft des Cantilevers aufgrund einer Auslenkung a_{cant} , die durch das Hook'sche Gesetz,

$$F_{cant} = k_{cant}a_{cant} \quad (3.44)$$

gegeben ist, ergeben die Gesamtkraft zwischen Probe und Spitze

$$F_{ges} = F_{cant} + F_{vdW} + F_{DMT} + F_{kap}. \quad (3.45)$$

Das Bild, das eine rasternde Spitze aufnimmt, ist immer eine Faltung aus Spitzenform und Oberflächentopographie. Dies ist in Abb. 3.13(b) anhand einer runden Spitze und eines rechteckigen Objektes dargestellt. Dies bedeutet insbesondere, dass im AFM zwar reelle Höhen gemessen werden, laterale Ausdehnungen sehr kleiner Objekte aber durch den endlichen Spitzenkrümmungsradius zu groß erscheinen. Typische Spitzenradien liegen im Bereich 10 nm, es sind aber auch extrem feine Spitzen mit Krümmungsradien <1 nm erhältlich.

3.3.2. Verwendetes Rasterkraftmikroskop

In dieser Arbeit wurde für alle AFM-Aufnahmen ein MULTIMODE SPM von DIGITAL INSTRUMENTS mit einem NANOSCOPE III-Controller genutzt. Die Steuerungs- und Messsoftware war NANOSCOPE 3, die nachfolgende Datenbearbeitung erfolgte entweder ebenfalls mit NANOSCOPE oder mit der freien Software WSXM [134]. Die Nachbearbeitung beinhaltete zunächst das Glätten der Datensätze um Sprünge in der langsamen Scanrichtung zu eliminieren. Danach wurden Polynome erster und zweiter Ordnung angefügt und subtrahiert. Dies eliminiert systematische Fehler im Bild, die aus einer verkippten Klappung bzw. der Bogenbewegung des Piezzoscanners resultieren.

3.4. Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) lassen sich mikroskopische Aufnahmen mit hoher Schärfentiefe mit Auflösungen von wenigen nm erzielen. Es wird in diesem Abschnitt in seinen Grundzügen mit besonderem Augenmerk auf das in dieser Arbeit verwendete Gerät dargestellt.

3.4.1. Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie

In einem Rasterelektronenmikroskop wird eine leitende Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Der Elektronenstrahl wird entweder mit einer Glühkathode aus Wolfram oder LaB_6 , oder durch Feldemission aus einer sehr feinen Wolframkristallspitze erzeugt. Letztere Methode führt aufgrund der kleineren Fläche der Elektronenquelle zu höheren Auflösungen und hat den Vorteil der größeren Stabilität. Der Elektronenstrahl wird dann auf typischerweise 1-30 keV beschleunigt. Elektronenquelle und Probe befinden sich dabei

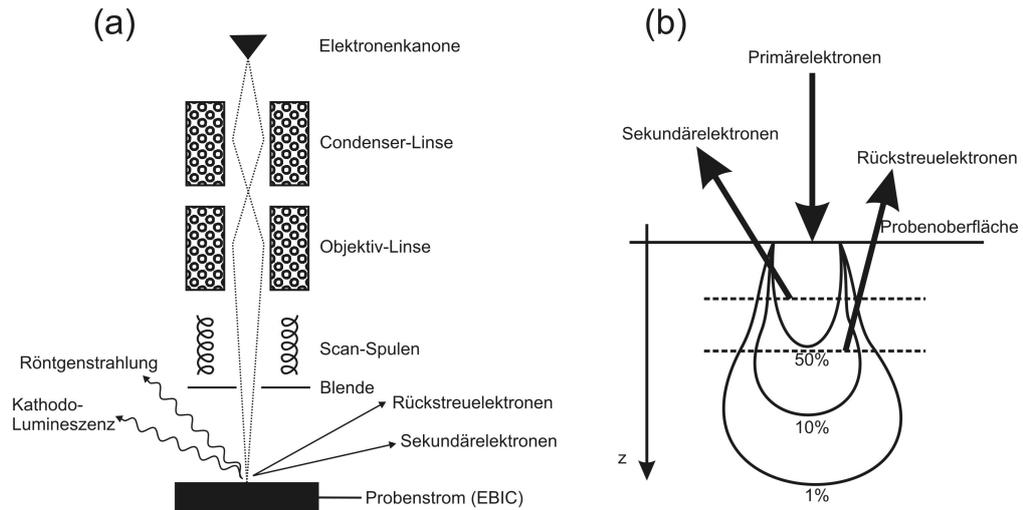


Abbildung 3.14 Rasterelektronenmikroskopie: (a) Schematischer Aufbau und mögliche Messsignale bei einem Rasterelektronenmikroskop; (b) Schematischer Verlauf der Primärelektroneneindringtiefe im Probenmaterial

im Hochvakuum. Die Strahlfokussierung erfolgt mittels magnetischer Linsen. Verschiedene Antworten der Probe auf den Elektronenbeschuss stehen orts aufgelöst zur Verfügung [135]:

Sekundärelektronen Durch den Elektronenbeschuss werden oberflächennah Sekundärelektronen erzeugt, die eine kinetische Energie von wenigen eV haben. Diese können in einem Szintillationszähler (Everhart-Thornley-Detektor) gezählt werden. Dies ist der meistgenutzte Modus, da er die Oberflächentopographie am deutlichsten abbildet.

Rückstreuerelektronen Höherenergetische, rückgestreute Primärelektronen stammen aus einem weiteren Bereich um den Anregungspot. Der Kontrast hängt hier vor allem von der Ordnungszahl der Elemente ab, schwere Elemente sorgen für stärkere Rückstreuung. Daraus ergibt sich ein Materialkontrastbild.

Röntgenstrahlung Durch den Beschuss mit hochenergetischen Elektronen wird sowohl Bremsstrahlung als auch charakteristische Röntgenstrahlung emittiert. Diese lässt sich zur chemischen Analyse der Probe nutzen.

Kathodolumineszenz Im optischen Bereich strahlende Übergänge werden durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls angeregt, wodurch sich Möglichkeiten der elektronischen Charakterisierung ähnlich der Photolumineszenz ergeben.

Probenströme Überschussladungsträger lassen sich durch eine angelegte Spannung ablei-

ten und als elektronenstrahlinduzierter Strom (EBIC: engl. *Electron Beam Induced Currents*) messen. Diese Methode eignet sich z.B. zur Analyse von Defekten in Halbleitern.

EBSD (EBSD: engl. *Electron Back Scatter Diffraction*) ist eine Beugungsmethode bei der sich Kristallorientierungen auf der Probenoberfläche unterscheiden lassen.

Dabei ist die Auflösung der Methoden abhängig von der Eindringtiefe des Primärelektronenstrahls in die Probe. Diese hängt mit der Dichte des Probenmaterials und der Primärelektronenenergie E_{prim} nach dem empirischen Grün'schen Gesetz mit

$$R(E_{prim}) = \frac{0.0398}{\rho} E_{prim}^{1.75} \quad (3.46)$$

zusammen.

3.4.2. Verwendetes Rasterelektronenmikroskop

Alle Aufnahmen in dieser Arbeit wurden mit einem LEO GEMINI REM der Firma ZEISS genommen. Dieses REM arbeitet mit einer thermischen Feldemissionskathode mit einer Extraktorspannung von 7 kV. Eine spezielle crossoverfreie Elektronenoptik mit zusätzlichem Strahlbooster, der eine Erhöhung der Elektronenenergie im Strahlengang um 8 kV und nachfolgendes Abbremsen bewirkt, sorgen auch bei niedrigen Beschleunigungsspannungen für gute Auflösung.

Das REM verfügt über zwei Sekundärelektronendetektoren, einen konventionellen Everhart-Thornley-Detektor seitlich in der Probenkammer (SE2-Detektor) und einen im Strahlengang oberhalb der Objektivlinse befindlichen Detektor (InLense-Detektor). Letzterer bietet eine höhere Elektronenkollektionseffizienz bei geringen Arbeitsabständen aufgrund der Beschleunigung der Elektronen im Linsensystem. Er sammelt deutlich weniger Rückstreu-elektronen oder weit vom Anregungsspot entstehende sog. SE3-Elektronen ein, als der SE2-Detektor, und zeigt dadurch eine größere Oberflächenempfindlichkeit. Der Topographiekontrast ist beim SE2-Detektor aufgrund der seitlichen Elektronenabnahme deutlich stärker ausgeprägt.

4. Selbstorganisierte nanoskopische Oxidmasken durch anodische Stromoszillationen

Durch elektrochemische Behandlung von Silicium sind vielfältige selbstorganisierte Nano- und Mikrostrukturen auf der Oberfläche von Silicium erzeugbar. In fluoridhaltigen Lösungen wurden u. A. leuchtendes poröses Silicium [136], Etch Stops für die Herstellung mikroelektronischer Bauteile [137], elektrochemische Wasserstoff-Terminierung mit niedrigster Oberflächenzustandsdichte [138] oder fraktale Photokorrosion [139] erzeugt.

Das Auftreten von Stromoszillationen in fluoridhaltigen Elektrolyten bei anodischen Potentialen größer als 4 V und die theoretische Behandlung nach Grzanna wurde bereits in Abschnitt 1.3.2 beschrieben. Teil dieser Theorie ist das Auftreten von Poren in der Oxidschicht durch dreidimensionales Ätzen. Diese selbstorganisierten Porenmatrizen in der Passivschicht des Siliciumoxids bieten die Möglichkeit, ortsselektiv das darunterliegende Siliciumsubstrat elektrochemisch zu behandeln. Dies soll für die Präparation von Nanoemitterstrukturen ausgenutzt werden. Voraussetzung dafür ist die Kontrolle über die gebildeten Strukturen. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Parameter zur Kontrolle der Porenstrukturen dargelegt. Mit Hinblick darauf, anisotropes Ätzen für vertiefte Poren nutzen zu können, wurden alle Untersuchungen zu Stromoszillationen an n-dotiertem (100)-orientiertem float-zone Silicium durchgeführt (vgl. Abschnitt 1.2.1). Der spezifische Widerstand betrug laut Herstellerangabe $0.3 - 1.5 \Omega \text{ cm}^{-2}$, die Waferdicke $525 \mu\text{m}$.

4.1. Porenbildung während der anodischen Stromoszillation von Silicium-Elektroden

Die Porosität der Oberfläche nach Stromoszillationen ist stark vom Entnahmezeitpunkt der Probe aus der Lösung abhängig. In Abb. 4.1(c) sind REM-Sekundärelektronenbilder mit dem InLense-Detektor nach Entnahme an vier charakteristischen Punkten zu sehen: (1) dünnstes Oxid bei $1/5$ des Maximalstroms im Anstieg, (2) mittlere Oxiddicke im Strommaximum, (3)

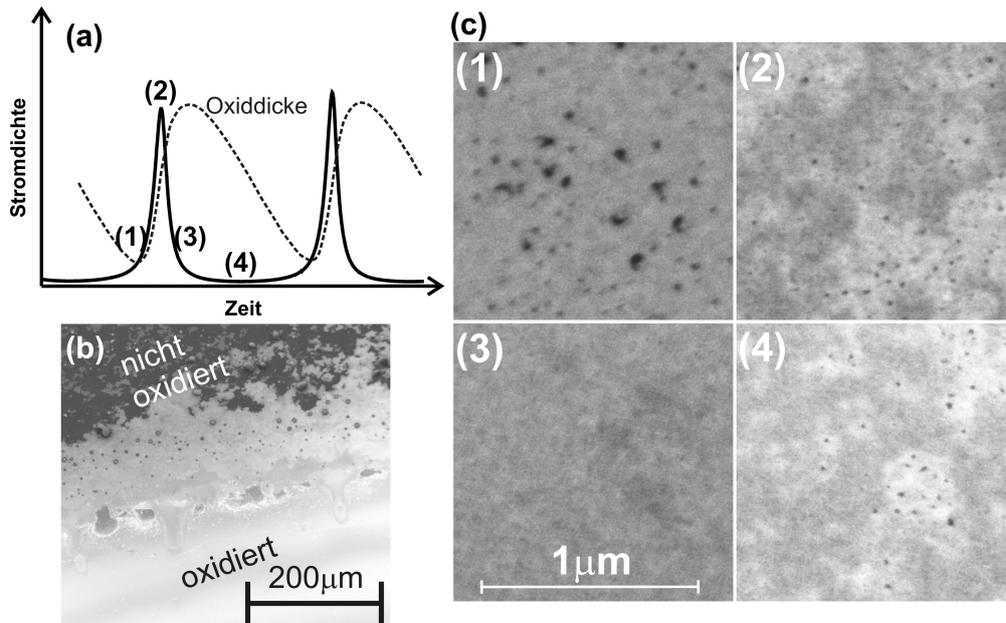


Abbildung 4.1 Porenbildung während anodischer Stromoszillationen: (a) Stromverlauf in 0.1 M NH_4F (pH=4) Lösung. Der Verlauf der Oxiddicke (gestrichelte Linie) ist zum Vergleich aus Ref. [140] entnommen; (b) REM-Übersichtsaufnahme des Randes des behandelten Bereichs. SiO_2 erscheint deutlich heller als Si; (c) REM-Aufnahmen der Oberfläche von n-Si (100) nach anodischen Stromoszillationen und Entnahme in (1) $\frac{1}{5}$ des Maximalstroms im Anstieg, (2) Strommaximum, (3) $\frac{1}{5}$ des Maximalstroms im Abfall, (4) Stromminimum.

dickstes Oxid bei $\frac{1}{5}$ des Maximalstroms im Abfall und (4) mittlere Oxiddicke im Stromminimum [140]. Die jeweilige Probe wurde dann unmittelbar aus der das Oxid ätzenden NH_4F -Lösung entnommen und mit Milli-Q Wasser abgespült. Die Oxiddicken bei Punkt (2) und (4) sind vergleichbar. Auf diesen Aufnahmen erscheint SiO_2 deutlich heller als das Silicium-Substrat, was in Abb. 4.1(b) anhand einer Übersichtsaufnahme am Rand des behandelten Bereiches zu sehen ist. Die größte Porosität ergibt sich im Punkt der kleinsten Oxiddicke. Durch diese sich öffnenden Poren kann wieder ein Oxidationsstrom fließen, was zum Erscheinen des Strompeaks führt. Bei Erreichen des Strommaximums und mittlerer Oxiddicke sind nur noch wenige kleinere Poren erkennbar, welche sich im Oxiddickenmaximum vollständig geschlossen haben. Im Stromminimum erreicht das Oxid wieder seine mittlere integrale Dicke und es öffnen sich erste Poren.

Die Veränderungen in der Oberflächentopographie während des Öffnens und Schließens der Proben werden auch in Tapping Mode AFM-Aufnahmen deutlich. In Abb. 4.2(a) ist die Oberflächentopographie der Probe nach Entnahme im Anstieg des Strompeaks abgebildet.

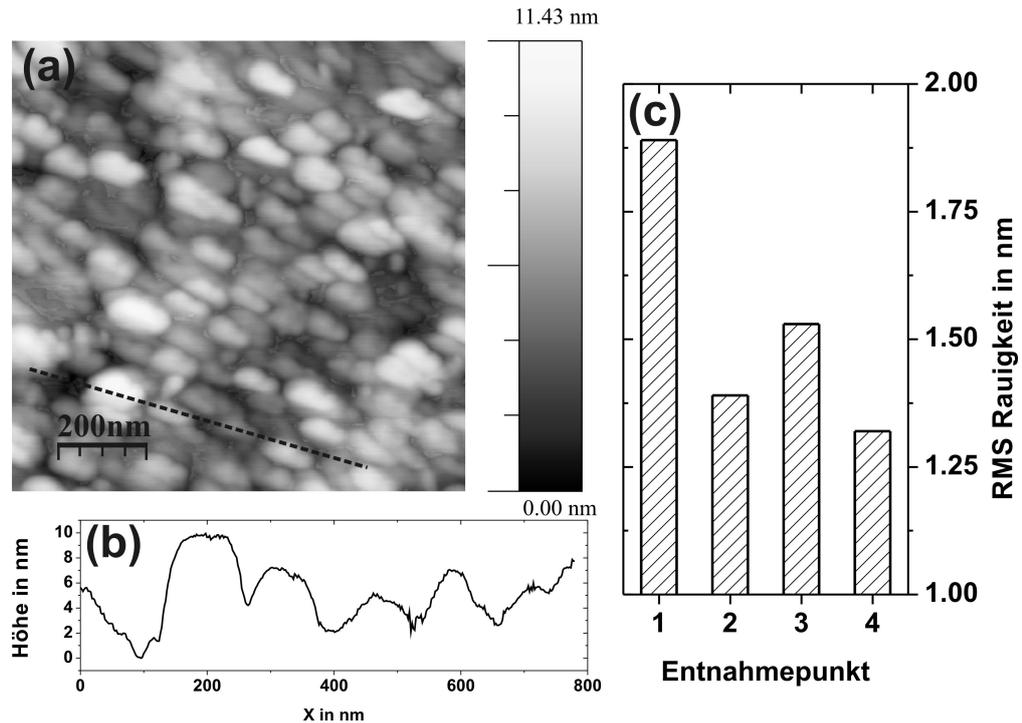


Abbildung 4.2 TM-AFM-Aufnahme nach anodischen Stromoszillationen: (a) TM-AFM Bild nach Entnahme bei minimaler Oxiddicke (Punkt 1); (b) Höhenprofil entlang der gestrichelten Linie; (c) Rauigkeitswerte der Oberfläche nach Entnahme an den vier Punkten entsprechend Abb. 4.1.

Die raue Oberfläche besteht aus ca. 100 nm großen Oxidinseln. Die mittlere quadratische Rauigkeit (RMS) der Probe ist 1.89 nm und damit deutlich größer als an den anderen Entnahmezeitpunkten (vgl. Abb. 4.2(c)).

4.2. Homogene Oberflächenstrukturen durch Variation der Prozessführungsparameter

Die Porenbildung in der Phase der ansteigenden Stromdichte ist abhängig von den Parametern der Prozessführung. Zur Steuerung der Verteilung und Größe der Poren stehen bei n-Silicium verschiedene Parameter zur Verfügung. Die hier untersuchten sind das angelegte Potential, die Beleuchtungsintensität, die Fluoridkonzentration und der pH-Wert der Lösung. Der Einfluss von Temperatur, Konvektion oder Polarisation des einfallenden Lichts wurde nicht systematisch untersucht.

Während die Beleuchtungsintensität und das Potential Einfluss auf den Oxidationsprozess

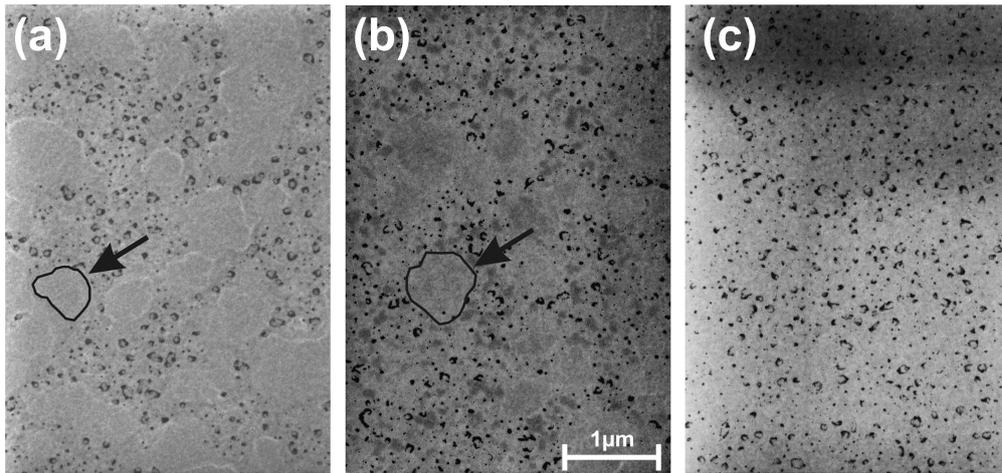


Abbildung 4.3 REM-Aufnahmen von n-Si-Proben nach anodischen Stromoszillationen in 0.1 M NH_4F (pH=4.0) bei verschiedenen Lichtintensitäten: (a) 5 mW cm^{-2} ; (b) 20 mW cm^{-2} ; (c) 100 mW cm^{-2} . Die Proben wurde bei $1/5$ des Maximalstroms im Anstieg, dem Moment größter Porösität, entnommen (Punkt (1) in Abb. 4.1 (c)).

haben, steuern pH-Wert und Fluoridkonzentration über Gl. 1.23 die Ätzrate des Oxids. Da letztere allerdings je nach Struktur des Oxids, Stöchiometrie, Porösität ect., variiert, beeinflussen die Parameter der Oxidbildung indirekt auch den Ätzprozess.

In Abb. 4.3 ist gezeigt, wie sich die Variation der Lichtintensität auf die Oberflächenstruktur auswirkt. Bei niedrigen Lichtintensitäten sind auf der Oberfläche mindestens zwei klar unterscheidbare Oxidtypen erkennbar. In einer porösen Oxidmatrix sind nichtporöse Oxidinseln mit Flächen im Bereich von ca. $1 \mu\text{m}$ eingebettet (beispielhaft mit Pfeilen markiert). Bei steigender Beleuchtungsintensität sinkt der Flächenanteil der nichtporösen Bereiche, bei 100 mW cm^{-2} sind keine klar definierten nichtporösen Gebiete mehr erkennbar.

Die unterschiedlichen Topographien spiegeln sich ebenfalls im Stromverlauf der Oszillationen wieder, wie in Abb. 4.4 gezeigt. Je höher die Lichtintensität, desto schärfer ausgeprägt sind die Oszillationen. Für sehr kleine Lichtintensitäten ergeben sich zu Beginn des Oszillationsprozesses sogar Mehrfachstrukturen in der Oszillation, welche mit der Zeit zu einem Oszillationspeak zusammenlaufen (Abb. 4.4(a)). Dieses Zusammenlaufen wurde bereits von Lewerenz beobachtet und durch eine Kopplung über Diffusionseffekte im Elektrolyten erklärt [140]. Für alle Lichtintensitäten ist der zeitlich gemittelte Strom gleich, wie in Abb. 4.4(b) als Steigung der geflossenen Ladung erkennbar. Er wird durch die Ätzrate bestimmt und beträgt für alle Kurven 0.19 mA cm^{-2} . Der initiale Ladungsfluss, erkennbar als Y-Achsenabschnitt, unterscheidet sich für die verschiedenen Lichtintensitäten, er wächst mit sinkender Lichtintensität. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

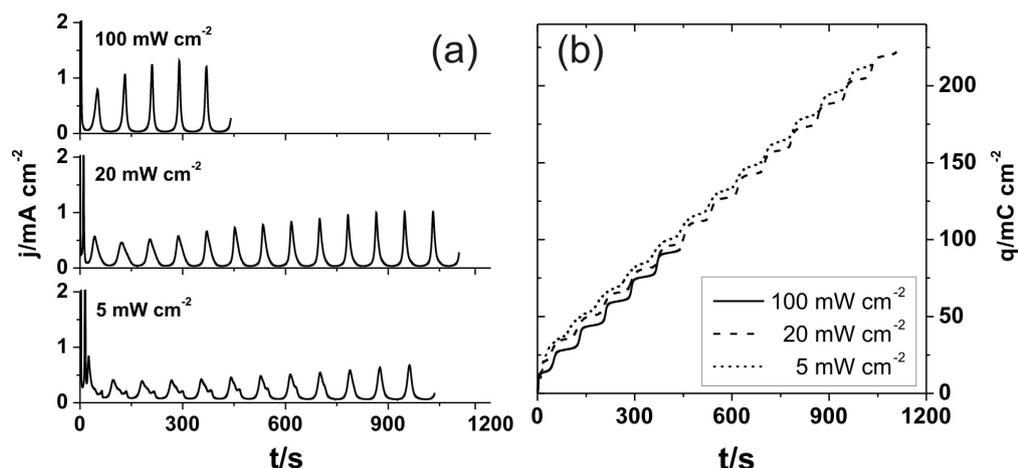


Abbildung 4.4 Anodische Stromoszillationen in $0.1 \text{ M NH}_4\text{F}$ ($\text{pH}=4.0$) bei verschiedenen Lichtintensitäten: (a) Stromverlauf für die Proben aus Abb. 4.3; (b) Akkumulierte Ladung über die Zeit.

Tabelle 4.1 Einfluss der Lichtintensität auf die Strukturbildung während anodischer Stromoszillationen in $0.1 \text{ M NH}_4\text{F}$ ($\text{pH}=4.0$) bei 6 V : Zusammenfassung der wichtigsten Unterschiede.

Beleuchtung	nichtporöse Fläche	FWHM von Entnahme	initieller Ladungsfluss
5 mW cm^{-2}	37 %	17 s	22.9 mC cm^{-2}
20 mW cm^{-2}	13 %	10 s	18.6 mC cm^{-2}
100 mW cm^{-2}	0 %	9 s	12.6 mC cm^{-2}

Die Beleuchtungsintensität hat, neben dem angelegten Potential, Einfluss auf den Oxidationsprozess. Die Anzahl der photogenerierten Minoritätsladungsträger definiert eine maximale Oxidationsrate. Der maximal erreichbare Photostrom ($\eta = 1$) bei 100 mW cm^{-2} Beleuchtungsintensität liegt bei 40 mA cm^{-2} . Für 20 mW cm^{-2} verringert sich dieser Wert auf 8 mA cm^{-2} , für 5 mW cm^{-2} auf 2 mA cm^{-2} . Das ist im Bereich der Ströme, die während der Oszillationen fließen. Da aber ein großer Teil der Elektrode passiviert ist und der Strom nur an den Stellen der Oberfläche fließt, an denen ein neuer Oxidationszyklus beginnt, sind die lokalen Stromdichten um Größenordnungen höher. Die Elektrode befindet sich bei 6 V in starker Inversion. Photogenerierte Löcher werden in der Nähe der Oberfläche zur Oberfläche hin beschleunigt. Erreichen sie dort passivierte Bereiche, so ist eine Rekombination an der defektreichen Silicium|Silicium-Oxid Grenzfläche wahrscheinlich, wie sie in Mikrowellen-Reflexionsmessungen gezeigt wurde [141]. In der Folge sind die Oxidationsprozesse für einige Dickenoszillatoren gebremst.

Ein Modell für die Oxidwachstumsrate von Grzanna et al. ist durch die Differentialglei-

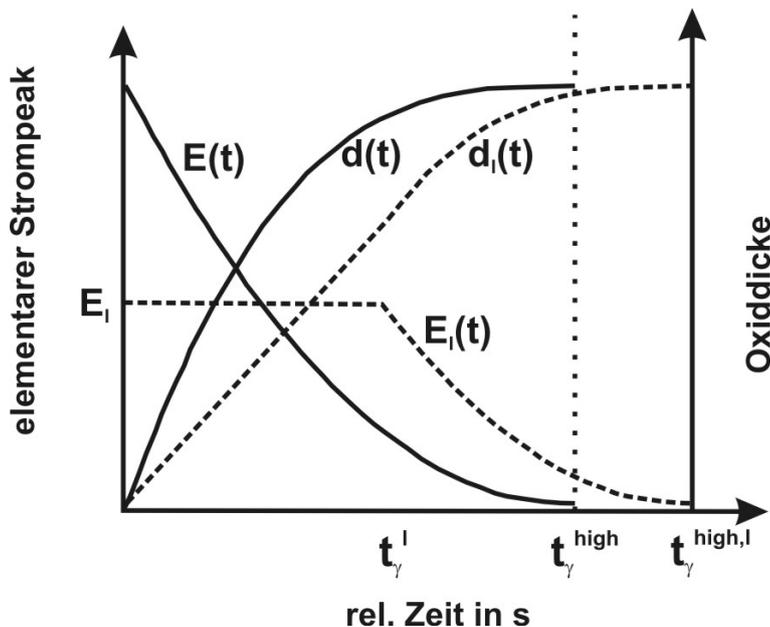


Abbildung 4.5 Oxidwachstum infinitesimaler Dickenoszillatoren. Dargestellt sind die Oxiddicke $d(t)$ und der elementare Strompeak $E(t)$ für ungehemmtes Wachstum (durchgezogene Linie, nach Ref. [142]) und lichtintensitätsgehemmtes Wachstum (gestrichelte Linie, Index l).

chung

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \sqrt[3]{c_\gamma \left(d_\gamma^{high} - d(t) \right)^2} \quad \text{für } 0 \leq t \leq t_\gamma^{high}, \tag{4.1}$$

gegeben, wobei d_γ^{high} das Maximum der Oxiddicke bis zur Passivierung zur Zeit t_γ^{high} bei gegebener Ätzrate γ darstellt [142]. Die sich daraus ergebende Oxiddicke und der Stromfluss sind in ihrer Zeitentwicklung in Abb. 4.5 als durchgezogene Linien dargestellt. Bei reduzierter Lichtintensität werden die lokal möglichen Stromdichten auf einen Wert E_l limitiert. Erst wenn die gegebene Oxiddicke zur Zeit t_l eine Dicke erreicht hat, bei der der weitere Wachstumsprozess einen Strom $E(t) < E_l$ zieht, findet das Oxidwachstum weiter wie im nichtlimitierten Fall statt, wie die gestrichelte Linie in Abb. 4.5 zeigt. Dadurch verlängert sich die Zeit bis zum Erreichen des Maximalwert von t_γ^{high} auf $t_\gamma^{high,l}$. Wird der initiale Oxidbildungsprozess so verlangsamt, dann werden die Verspannungen im danebenliegenden Bereich geringer und die Ätzraten der verschiedenen Oxide unterscheiden sich weniger deutlich (vgl. Abb. 1.13). Die Folge sind verbreiterte Synchronisationszustände $p_i(t)$. Dieser verlängerte elementare Stromtransient und verbreiterte Synchronisationszustand führt nach Gl. 1.26 zu einer Verbreiterung des elementaren Strompeaks, der im ursprünglichen Oszillationsmodell eine feste Größe darstellt. Diese Verbreiterung, die sich aus der Faltung in Gl. 1.26 ergibt, spie-

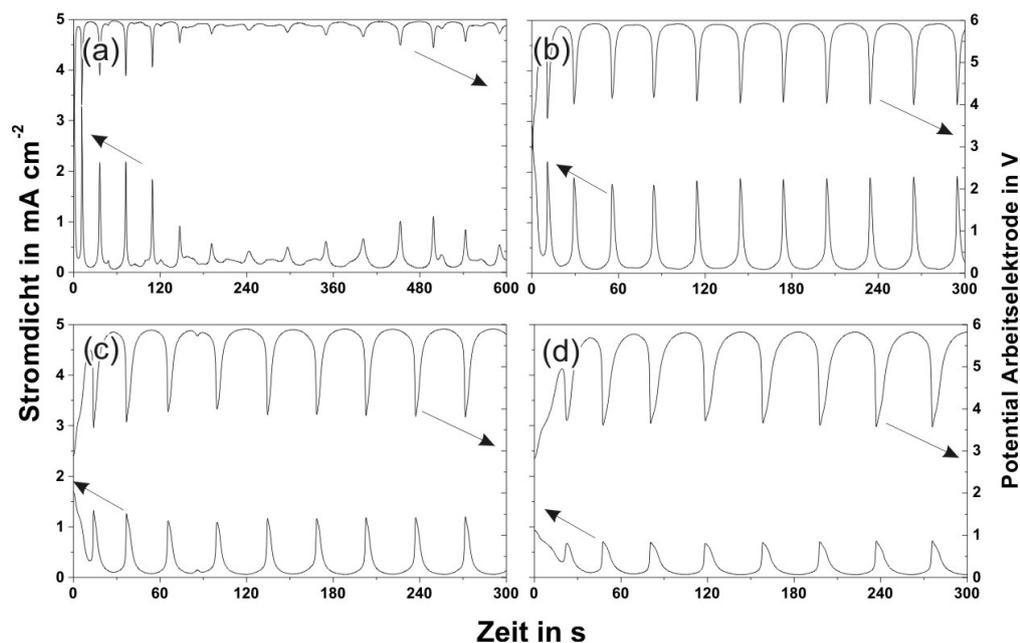


Abbildung 4.6 Anodische Stromoszillationen in 0.1 M NH₄F (pH=4.0) bei 6V und 20 mW cm⁻² Lichtintensität mit in Serie geschalteten Widerständen . Widerstandswerte mal Probenfläche sind: (a) 615 Ω cm²; (b) 1050 Ω cm²; (c) 1845 Ω cm²; (d) 3400 Ω cm².

gelt sich auf der Oberfläche als Inhomogenität wider. Bei einem bestimmten Stromwert $I_i(t_0)$ im Anstieg der Oszillation, an dem die Probe entnommen wird, findet man Oxidbereiche in mehr unterschiedlichen Entwicklungsstadien, da sich Oxide mit unterschiedlicher Dicke im Stromverlauf zunächst nicht mehr unterscheiden. Dadurch werden die zwei Oxidsorten, die die Theorie voraussagt, auf der Oberfläche als separate Inseln erkennbar .

Eine erhöhte Synchronisation lässt sich z.B. dadurch erzwingen, dass dem oszillierenden System eine globale Kopplung hinzugefügt wird. So setzten z.B. Miethe et al. in [143] in Reihe geschaltete Widerstände ein, um selbst bei Lichtintensitäten von 1.2 mW cm⁻² Stromoszillationen zu erzwingen. Dabei moduliert der Serienwiderstand je nach Stromfluss das Potential auf der Oberfläche entsprechend der Spannungsteilerregel. Bei angelegtem Potential U_{ges} ergibt sich für die Spannung, die an der Probenoberfläche abfällt

$$U_p = U_{ges} - U_R = U_{ges} - jR_s F. \quad (4.2)$$

Folglich ist der Potentialabfall an der Probenoberfläche umso kleiner, je mehr Strom fließt. Dadurch wird zeitweilig die Oxidationsgeschwindigkeit reduziert. Diese Reduktion ist aller-

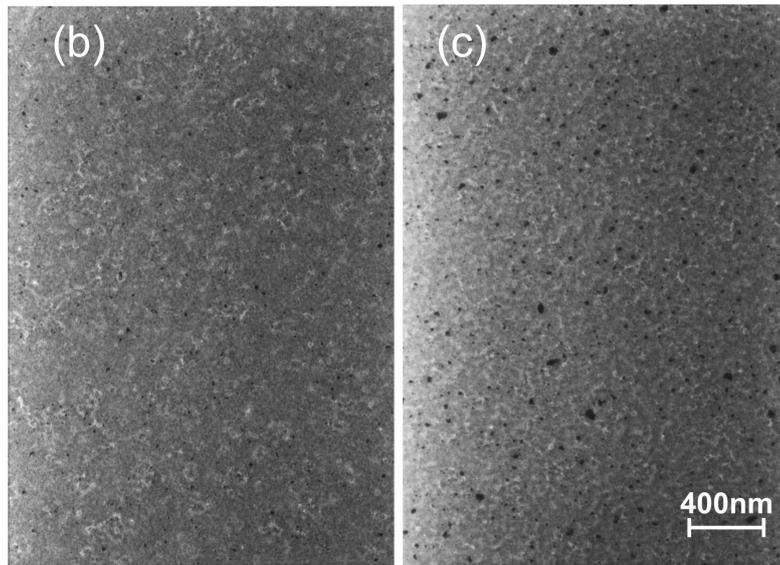


Abbildung 4.7 REM-Aufnahme der in Abb. 4.6(b) und (c) gezeigten n-Silicium-Proben nach Entnahme im Anstieg des Oszillationspeak.

dings nicht, wie im Falle der Lichtreduktion, global für alle Dickenoszillatoren und alle Zeiten gleich. Zu Beginn einer Stromoszillation fällt das Potential erst langsam ab, die Oxidation findet weitgehend unbeeinflusst statt. Erreichen mehr Dickenoszillatoren die Wachstumsphase, so sinkt das Potential stärker. Dadurch wird die Oxidationsrate gemäß Gl. 4.1 herabgesetzt, da die maximale Oxiddicke d^{high} proportional zum angelegten Potential ist. Dies führt zu einer Verstärkung der Inhomogenitäten in den Oxidqualitäten. Am Ende der Oszillation steigt das Potential wieder an. Dadurch steigt d^{high} ebenfalls wieder für alle Oszillatoren an und sie erreichen in zeitlich kürzerem Abstand ihren maximalen Dickenwert.

In Abb. 4.6 sind Stromoszillationen in 0.1 M NH_4F für verschiedene Werte für $R_s F$ dargestellt, ihnen ist im gleichen Graphen jeweils der Potentialverlauf gegenübergestellt. In Abb. 4.6(b) ist für $1050 \Omega \text{ cm}^2$ eine deutliche Erhöhung der Oszillationen zu erkennen, die FWHM beträgt unter diesen Bedingungen nur 3.2 s. In der Topographie dieser Proben zeigen sich für die Situationen (b) und (c) homogenere Oberflächenstrukturen, ohne nichtporöse Oxidbereiche (siehe Abb. 4.7). Für die höheren Widerstandswerte sind die Poren größer, der mittlere Porenabstand geringer. Die Oberfläche unterscheidet sich signifikant von der ohne Serienwiderstand. Insbesondere ist der mittlere Probendurchmesser deutlich reduziert, bei kleinerem Porenabstand.

4.3. Steuerung der Oberflächentopographie nach anodischen Stromoszillationen von Silicium-Elektroden

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, dass homogene Oberflächenstrukturen nach anodischen Stromoszillationen bei Probenentnahme im Moment der minimalen Oxiddicke nur bei hohen Lichtintensitäten oder in Reihe geschalteten Widerständen auftreten. Durch Erhöhung der Ätzrate gemäß Gl. 1.23 oder Potentialvariation können die Strukturen verändert werden. Daher wurden bei starker Beleuchtung von 100 mW cm^{-2} Proben bei verschiedenen Potentialen und Ätzraten präpariert. Als Ausgangswert dienten $U=6 \text{ V}$ und $\text{pH}=4.0$. Für das gegebene Potential sind die Oszillationen in Bezug auf das Verhältnis von Stromminimum zu Strommaximum am stärksten ausgebildet [144]. Als alternative pH-Werte wurden solche gewählt, bei denen sich die Ätzraten gemäß Gl. 1.23 und den Konstanten von Judge gegenüber $\text{pH}=4$ um 30 % erhöhen bzw. verringern [49]. Dies sind $\text{pH}=3.82$ und $\text{pH}=4.16$. Die Ätzrate für anodische Oxide bei $\text{pH}=4.0$ beträgt 0.065 \AA s^{-1} . Vermutlich weichen die Werte für anodische Oxide während anodischer Stromoszillationen aufgrund einer veränderten Mikro- und Nanostruktur aber davon ab.

Die erzeugten Strukturen sind in Abb. 4.8 gezeigt. Eine automatisierte statistische Auswertung der Porenstrukturen ist aufgrund der schwierigen Kontrastverhältnisse nicht möglich, es lassen sich aber klare Tendenzen erkennen. Bei 6 V angelegtem Potential sind Poren mit Durchmessern von einigen 10 nm erkennbar, wobei die größeren Poren eine Art Ringstruktur aufweisen. Bei Verringerung des Potentials zu 5 V oder 4 V, nimmt vor allem die Porendichte auf der Oberfläche ab. Der Kontrast sinkt aufgrund der dünneren vorhandenen Oxidschichten. Wird das Potential auf 7 V oder 8 V erhöht, so entsteht eine schwammartige Struktur, mit einer recht homogenen Verteilung der Poren mit Größen im Bereich von ca. 10 nm und deutlich größerer Porendichte. Die Variation der Ätzrate durch pH-Variation bewirkt vor allem eine Modifikation der Porendichte. Bei Verringerung der Ätzrate (höherer pH-Wert) entstehen mehr Poren, bei Erhöhung der Ätzrate (niedrigerer pH-Wert) weniger.

Eine Auswertung der elektrochemischen Daten der Oszillationen bei verschiedenen Ätzraten in Abb. 4.9 (a) zeigt die Halbwertsbreite der Peaks normiert auf die Periodendauer T der Oszillationen in Abhängigkeit der Ätzrate. Mit steigender Ätzrate werden die Oszillationen auf dieser normierten Zeitskala immer schmaler. Dies zeigt bereits, dass ein größerer Flächenanteil gleichzeitig den nächsten Oxidationszyklus beginnt. Zum Verständnis der beobachteten Tendenzen bei der Porenbildung wird das Grzanna-Model, insbesondere die Veranschaulichung in Abb. 1.13 (b) herangezogen. Darin werden die Dickenoszillationen von Flächen mit höherer und niedrigerer Ätzrate verglichen. Zur Illustration sind in Abb. 4.9 (b) zwei Situationen für die Oxiddicke zweier extremer Dickenoszillatoren gezeigt. Dabei wird eine reduzierte

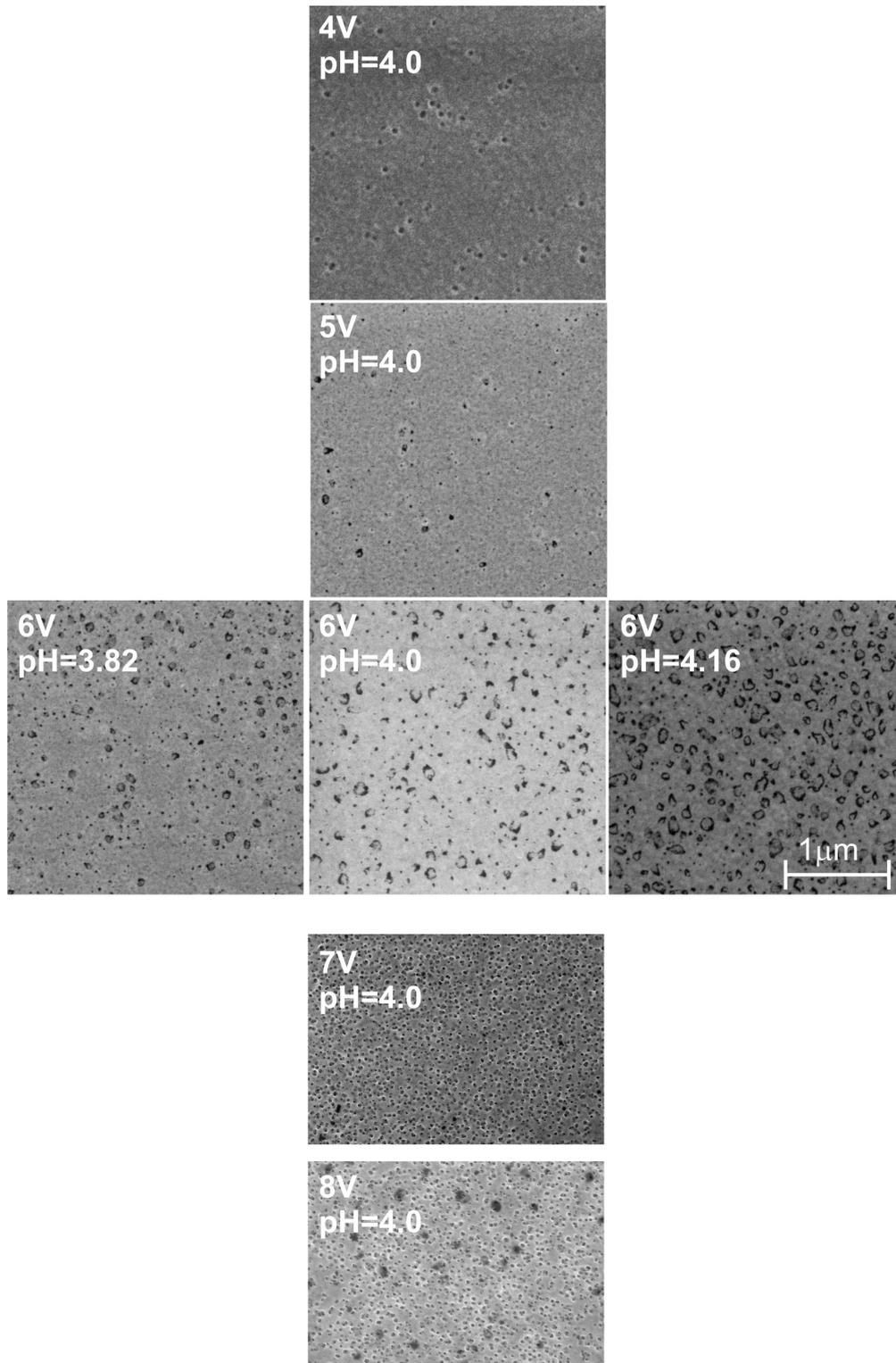


Abbildung 4.8 Sekundärelektronen-REM-Aufnahme der Porenstrukturen von n-Si (100) Proben nach Photostromoszillationen in 0.1 M NH_4F bei 100 mW cm^2 Beleuchtung unter Variation der Prozessführungsparameter Potential und pH-Wert. Die Proben wurden jeweils bei $1/5$ des maximalen Stromwertes im Anstieg aus der Lösung entfernt und sofort mit Wasser abgespült.

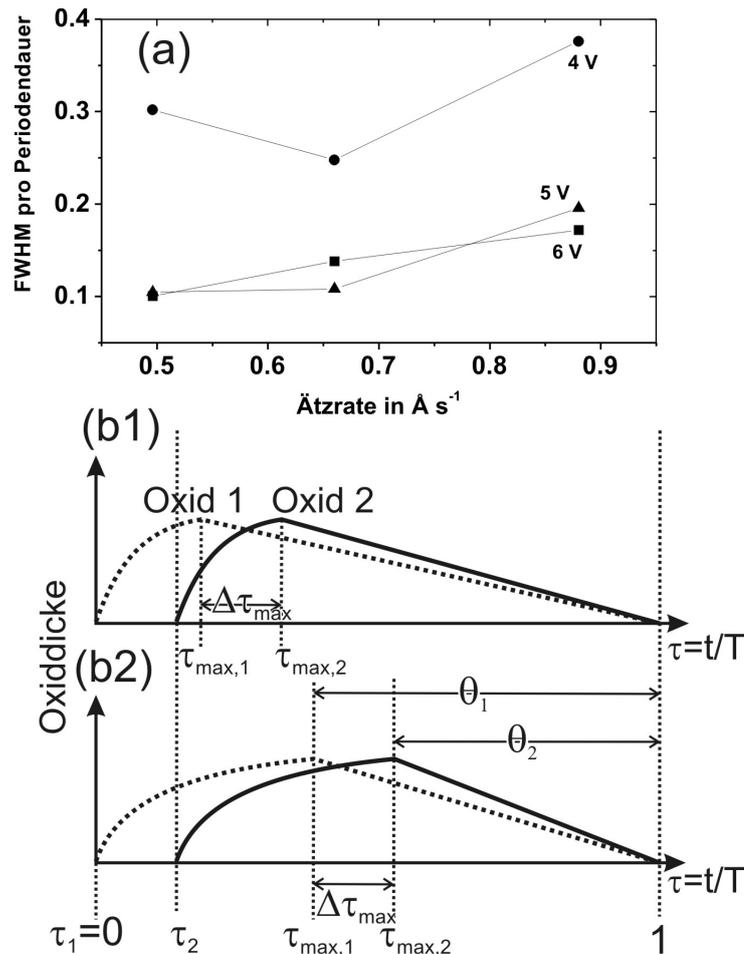


Abbildung 4.9 (a) Auf die Periodendauer normierte Halbwertsbreite von anodischen Stromoszillationen in 0.1 M NH₄F bei 100 mW cm⁻² bei verschiedenen Potentialen in Abhängigkeit der Ätzrate nach Judge; (b) Illustration des Zeitverhaltens zweier Dickenoszillatoren über der reduzierten Zeit für (b1) niedrige Ätzraten und (b2) hohe Ätzraten.

Zeitskala $\tau = t/T$ verwendet, $\tau_1 = 0$ entspricht dem Beginn des Dickenwachstums des ersten Dickenoszillators, $\tau = 1$ dem Ende der Schwingungsperiode, das für beide Oszillatoren zur Veranschaulichung als gleich angenommen wird. Zum Zeitpunkt τ_2 startet ein späterer Dickenoszillator den Zyklus, dessen Ätzrate aufgrund der stärkeren Verspannungen reduziert ist. Bei gleichem Potential wird bei allen Oszillatoren das gleiche Wachstumsverhalten angenommen. Die Oszillatoren erreichen ihre maximale Oxiddicke d^{high} mit einer Verzögerung $\Delta\tau_{max}$. Bei niedriger Ätzrate sind die relativen Oxidwachstumszeiten kürzer (siehe (b1)), als bei höheren Ätzraten (siehe (b2)). Der Ätzprozess wird als lineare Funktion in der Zeit ange-

nommen. Aus den Bedingungen $d(\tau_{max}) = d^{high}$ sowie $d(1) = 0$ ergibt sich für den Ätzprozess eines Oszillators

$$d(\tau) = \frac{d^{high}}{\theta} - \frac{d^{high}}{\theta} \tau, \quad (4.3)$$

worin $\theta = 1 - \tau_{max}$ der zeitliche Anteil des Ätzprozesses am Gesamtzyklus ist. Je kleiner die Differenz $\Delta d(\tau) = d_2(\tau) - d_1(\tau)$ zweier Dickenoszillatoren, desto wahrscheinlicher ist es, beide zeitgleich als Poren auf der Oberfläche zu beobachten. Einsetzen von Gl. 4.3 in $\Delta d(\tau)$ ergibt

$$\Delta d(\tau) = d^{high} (1 - \tau) \left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1} \right) = d^{high} \left(\frac{\Delta \tau_{max}}{\theta_2^2 + \theta_2 \Delta \tau_{max}} (1 - \tau) \right), \quad (4.4)$$

wobei beim zweiten Schritt $\Delta \tau_{max} = \theta_1 - \theta_2$ genutzt wurde (vgl. Abb. 4.9). Mit steigendem Anteil des Ätzprozesses an der Periodendauer nimmt folglich die Dickendifferenz zweier Oszillatoren, die mit dem Zeitversatz $\Delta \tau_{max}$ starten, ab, die Probenoberfläche erscheint poröser.

Aus Gleichung 4.4 ergibt sich ebenfalls eine Abhängigkeit der Porösität mit der maximalen Wachstumsdicke. Diese ist jedoch umgekehrt, als in den REM-Abbildungen 4.8 zu beobachten, wo bei höheren Potentialen, d.h. bei größeren Oxiddicken, eine größere Porösität auftritt. Gleichung 4.4 beschreibt allerdings nur die Variation des Oxidätzens, nicht des Wachstumsprozesses. Dieser bestimmt maßgeblich die Eigenschaften der gebildeten Oxidstrukturen. Bei höheren Potentialen sind höhere Oxidbildungsraten und Oxiddicken zu erwarten, welche sich in erster Näherung linear mit dem angelegten Potential verhalten sollten [145]. Dadurch wird das Oxid inhomogener, was zu stärker ausgeprägten Oszillationen führt (vgl. Abb. 4.9 (a)) und zu größerer Porösität der Probe. Bei Überschreiten der Schwelle von 6 V scheint dieser Effekt ausreichend stark zu werden, um das Gleichgewicht auf der Probenoberfläche soweit zu stören, so dass die Synchronisation wieder unterdrückt wird. Stärker chaotisches Verhalten führt zu einer Verringerung der Oszillationsmodulation und schwammartigen Strukturen auf der Oberfläche (vgl. [144]).

5. Die Elektrodeposition von Platin auf Silicium

Edelmetalle eignen sich für die Verwendung in Nanoemitter-Bauteilen insbesondere aufgrund ihrer chemischen Stabilität gegenüber vielen wässrigen Elektrolyten. Für die Realisierung der Nanoemitter-Solarzelle hat sich Platin als geeignetes Material herausgestellt. Es eignet sich auch für photoelektrokatalytische Bauteile als Katalysator für die Wasserstoffentwicklung auf der (Photo-)Kathode. Die Elektrodeposition von Platin auf Silicium-Substrate wurde, wenn nicht anders angegeben, aus einer Lösung von 1 mM $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 0.1 M K_2SO_4 durchgeführt. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 2.8.

5.1. Elektrochemische Untersuchungen zur Elektrodeposition von Platin auf Silicium

Die Platin-Abscheidungsreaktion aus Hexachlorplatinensäure findet in einem zweistufigen Prozess statt [146, 147]:



Da es sich um kathodische Reaktionen handelt, können diese Prozesse auf n-Silicium im Dunkeln ablaufen. Gleichzeitig findet die Disproportionierungsreaktion



statt. In der verwendeten Lösung sind zwei weitere Reaktionen möglich, die beide Wasserstoff entwickeln. Diese sind die Protonen-Reduktions-Reaktion



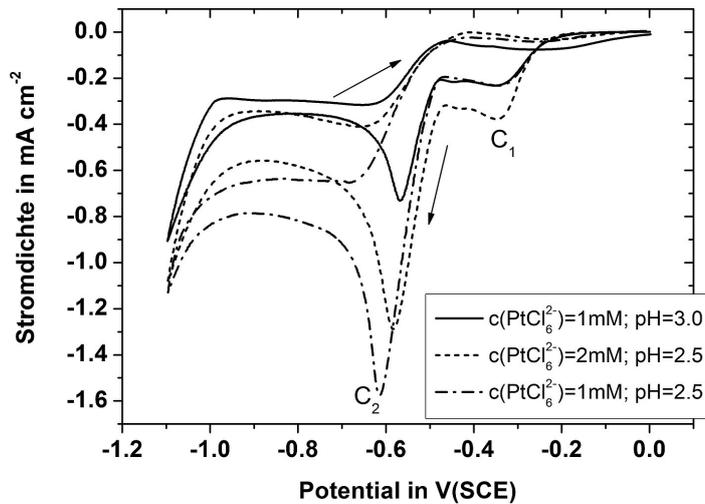


Abbildung 5.1 Pt-Elektrodeposition auf n-Si (111): Zyklovoltammogramme in PtCl_6^{2-} -haltiger Lösung für verschiedene Konzentrationen und pH-Werte mit 0.1 M K_2SO_4 . Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 10 mV s^{-1} . Mit C_1 und C_2 sind die Platinabscheidereaktion und die Wasserstoffentwicklung gekennzeichnet.

sowie die Wasserspaltungs-Reaktion



In Abb. 5.1 sind Zyklovoltammogramme von n-Si (111) in Lösungen unterschiedlicher PtCl_6^{2-} -Konzentrationen und pH-Werten gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht einer Messung in der Lösung, die später zur Präparation der Nanoemitter-Elektroden verwendet wurde. Die gestrichelte Linie stellt eine Messung in Lösung mit doppelter Menge Hexachlorplatinensäure dar. Durch diese Verdopplung verändert sich der pH-Wert auf 2.5. Bei der gepunkteten Linie ist der pH-Wert mit Schwefelsäure auf 2.5 eingestellt worden, ohne dabei die Platinsalz-Konzentration zu verändern. Für alle Messungen sind auf dem Hinweg zwei Peaks erkennbar, für die 1 mM-Lösung liegen diese bei -0.35 V (C_1) und -0.57 V (C_2). Solche Peaks treten in der Zyklovoltammetrie typischerweise als Folge einer Verarmung der während der Reaktion verbrauchten Spezies auf. Der Strom ist folglich abhängig von der Diffusion der Spezies aus der Lösung an die Elektrodenoberfläche. Peak C_1 zeigt eine leichte Doppelstruktur. Verdoppelt man die Säurekonzentration, so bleibt C_1 in seiner Lage und Intensität unverändert, C_2 dagegen steigt von -0.73 mA cm^{-2} auf -1.57 mA cm^{-2} und verschiebt um 45 mV kathodisch. In der 2 mM Lösung steigen beide Peaks um den Faktor 1.7, C_1 verändert seine

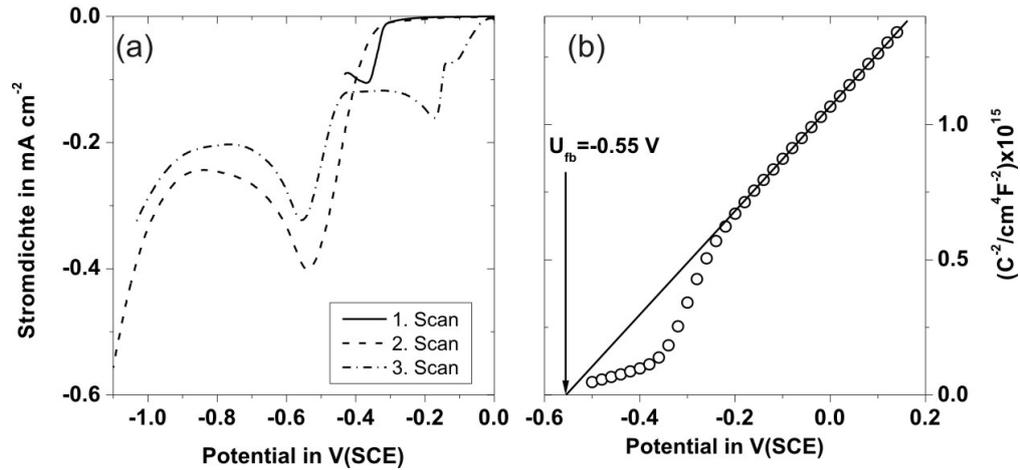


Abbildung 5.2 (a) Einfluss der Vorbehandlung auf die elektrochemischen Eigenschaften von n-Si (111). 1. Scan in 1 mM $\text{H}_2[\text{PtCl}_6^{2-}] + 0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ (pH=2.8), 2. Scan in 0.1 M K_2SO_4 (pH=2.8), 3. Scan Lösung wie Scan Nr. 1; (b) Mott-Schottky-Plot von H-terminiertem n-Si (111) in 0.1 M K_2SO_4 Lösung, deren pH-Wert mit H_2SO_4 auf 2.8 eingestellt wurde. U_{fb} liegt bei -0.55 V .

Lage nicht, C_2 verschiebt um -15 mV . Auf den Rückwegen bleibt der Strom kathodisch. Bei ca. -1.0 V und -0.4 V sind leichte Minima im kathodischen Strom erkennbar.

Die Siliciumelektrode verändert durch das abgeschiedene Platin ihre elektrochemischen Eigenschaften. In Abb. 5.2(a) ist dies für eine Probe gezeigt. Der erste Scan in 1 mM PtCl_6^{2-} -Lösung entspricht dem oben gezeigten Ergebnis. Der Potentialscan wurde dann nach C_1 abgebrochen, die Probe gespült und getrocknet und das Experiment in einer Lösung mit gleichem pH-Wert aber ohne Pt-Ionen wiederholt. Dabei tritt nur noch ein Peak auf, dessen Maximum in etwa bei dem von C_2 in Platinlösung liegt, der aber bereits bei -0.25 V beginnt. Die Probe wurde daraufhin erneut abgespült und wieder in der platinhaltigen Lösung vermessen. Es treten wieder beide Peaks auf, wobei C_1 aber um ca. 200 mV anodisch verschoben ist, wohingegen C_2 seine energetische Position nicht verändert. C_1 zeigt außerdem eine ausgeprägtere Doppelstruktur.

Das Flachbandpotential in 0.1 M K_2SO_4 Lösung mit einem pH-Wert von 2.8 beträgt -0.55 V , wie im Mott-Schottky-Plot Abb. 5.1(b) zu sehen. Die Lage der Bandkanten und der Abscheidopotentiale bei Erreichen des Flachbandpotentials sind in Abb. 5.3 gezeigt. Dabei ist zu erkennen, dass das Abscheidopotential $U(\text{Pt}_{\text{II}/0})$ ca. 0.25 V und das Abscheidopotential $U(\text{Pt}_{\text{IV}/\text{II}})$ ca. 0.42 V unterhalb der Valenzbandkante liegt. Es sind in der Folge drei Arten des Ladungstransfers möglich. Dies ist zunächst der Übertritt von Elektronen aus dem Leitungsband in die oxidierte Spezies in der Lösung. Dieser Strom ist ein thermionischer Emissionsstrom und

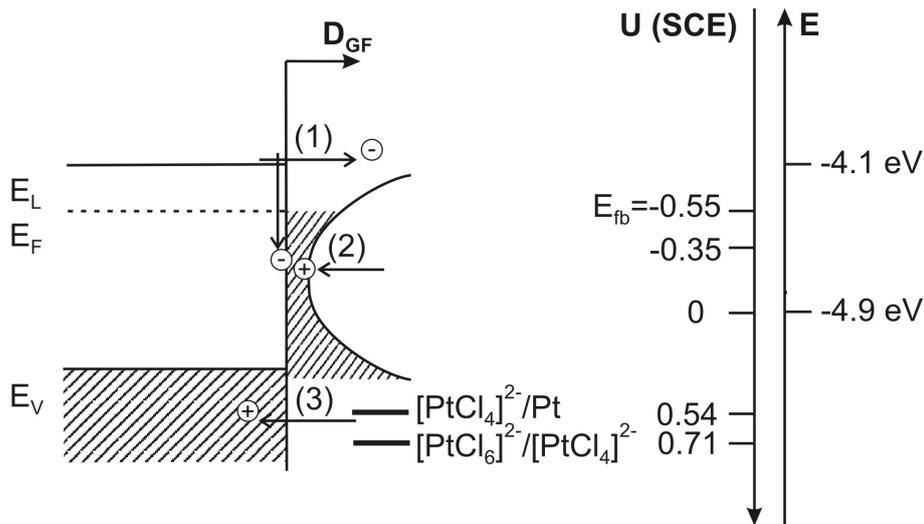


Abbildung 5.3 Banddiagramm für die Platin-Elektrodeposition bei Flachbandpotential. Die drei möglichen Arten des Ladungsträgertransfers sind: (1) thermionischer Elektronenstrom aus dem Leitungsband, (2) Entladung besetzter Grenzflächenzustände, (3) Löcherinjektion ins Valenzband. Die Grenzflächenzustandsdichte ist der Übersichtlichkeit halber idealisiert dargestellt.

daher von der Barrierenhöhe abhängig. Der zweite mögliche Elektronentransferprozess findet über besetzte Grenzflächenzustände in der Bandlücke statt. Er ist abhängig von der energetischen Lage und der Anzahl der Grenzflächenzustände. Die Grenzflächenzustände werden mit steigendem kathodischen Potential immer weiter gefüllt. Der dritte Elektronentransferprozess ist die Löcherinjektion ins Valenzband. Dies ist nur aufgrund der energetischen Lage der Abscheidopotentiale anodisch gegenüber der Valenzbandkante möglich.

Der Einsatz von C_1 bei der Platinabscheidung erfolgt, während der Halbleiter noch in tiefer Verarmung ist. Ein Leitungsbandstrom kann folglich ausgeschlossen werden. Die Abhängigkeit von der Platinsalz-Konzentration bei diesem Peak zeigt, dass es sich um die Abscheidung von Platin handelt. Die Doppelstruktur in C_1 tritt aufgrund der Folge der beiden Reaktionsschritte zur Platinabscheidung auf. Dies ist typisch für gekoppelte Redoxreaktionen, wenn, wie in diesem Fall, $U(Pt_{IV/II}) > U(Pt_{II/0})$ [148]. Da die Überspannung für die erste Reaktion größer ist, findet sie bevorzugt statt. Erst wenn eine diffusionsbedingte Verarmung von $PtCl_6^{2-}$ eintritt, wird $PtCl_4^{2-}$ weiter zu Pt^0 reduziert. C_2 setzt erst bei -0.5 V ein, also kurz vor Erreichen des Flachbandpotentials. Unter diesen Bedingungen steigt die Elektronenkonzentration im Leitungsband an der Grenzfläche auf ca. $7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Der erneute Stromanstieg ist dann auf die Protonen-Reduktion (5.2) zurückzuführen, die aufgrund ihrer energetischen Lage nicht über das Valenzband ablaufen kann. Dies bestätigt auch die pH-Abhängigkeit der Peakhöhe

von C_2 sowie die Tatsache, dass dieser Peak auch in platinfreien Lösungen auftritt. In diesem Fall dient das vorher abgeschiedene Platin als Katalysator für die Wasserstoffentwicklung.

Im AFM-Bild Abb. 5.4 ist die Veränderung der Oberflächentopographie durch die Pt-Deposition zu sehen. Es wurde für 5 s Pt bei -0.35 V abgeschieden. Vor der Abscheidung (a) ist deutlich die Terrassenstruktur der H-terminierten Silicium (111)-Oberfläche erkennbar. Die Abscheidung findet dann als 3D-Wachstum statt (b). Eine Partikelanalyse zeigt, dass 10.1 % der Oberfläche bedeckt sind. In Abb. 5.4(c) ist die Größenverteilung der Platinpartikel aus Abb. 5.4(b) in einem Histogramm wiedergegeben. Dabei wurden 337 Partikel auf der abgebildeten Fläche von $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ identifiziert. Dies ergibt eine Partikeldichte von $4.21 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$. Es zeigt sich eine relativ gleichmäßige Flächenverteilung bis zu $0.1 \mu\text{m}^2$ mit einer großen Zahl an sehr kleinen Partikeln. Nur vereinzelte Partikel haben Flächen $>0.1 \mu\text{m}^2$, ganz große Partikel entstehen durch das Zusammenwachsen zweier kleinerer. Dies zeigt, dass über den gesamten Bereich der Abscheidung unter Verarmungsbedingungen eine progressive Nukleation stattfindet.

Eine große Anzahl von Nuklei ist an Stufenkanten oder -knicken zu finden. Zwei Bereiche, wo dies besonders deutlich wird, sind exemplarisch markiert. Der Querschnitt durch eine Pt-Partikel mittlerer Größe zeigt eine Höhe von 30 nm und einer Breite von ca. 100 nm. Da die zur Abbildung verwendeten AFM-Spitzen einen Krümmungsradius von >10 nm haben, ist die tatsächliche Breite des Nukleus mit ca. 80 nm anzunehmen. Da Platin im kubisch flächenzentrierten Gitter mit einer Gitterkonstanten von 3.924 \AA kristallisiert, hat es eine Atomdichte von $6.62 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Ein Platinzylinder einer Höhe von 20 nm und einem Durchmesser von 80 nm besteht demnach aus $6.66 \cdot 10^6$ Atomen. Gleichzeitig mit dem Wachstum von Pt-Nuklei findet auch eine Veränderung des Silicium-Substrats statt. Die Stufen werden deutlich breiter und höher als atomare Terrassen, die eine Höhe von 3.14 \AA haben (e). Der Nukleationsprozess spielt bei der initiellen Platin-Deposition eine entscheidende Rolle, wie aus der Verschiebung von C_1 in Abb. 5.2(a) erkennbar ist. Die Abscheidung findet auf bereits existierenden Pt-Partikeln leichter als auf der Siliciumoberfläche statt.

Um den Abscheideprozess und die dabei stattfindenden Transformationen der Siliciumoberfläche detailliert beschreiben zu können, sind oberflächenphysikalische Untersuchungen nötig, die die Spezies an der Oberfläche zu bestimmen erlauben. Dies ist mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie möglich. Die Resultate sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

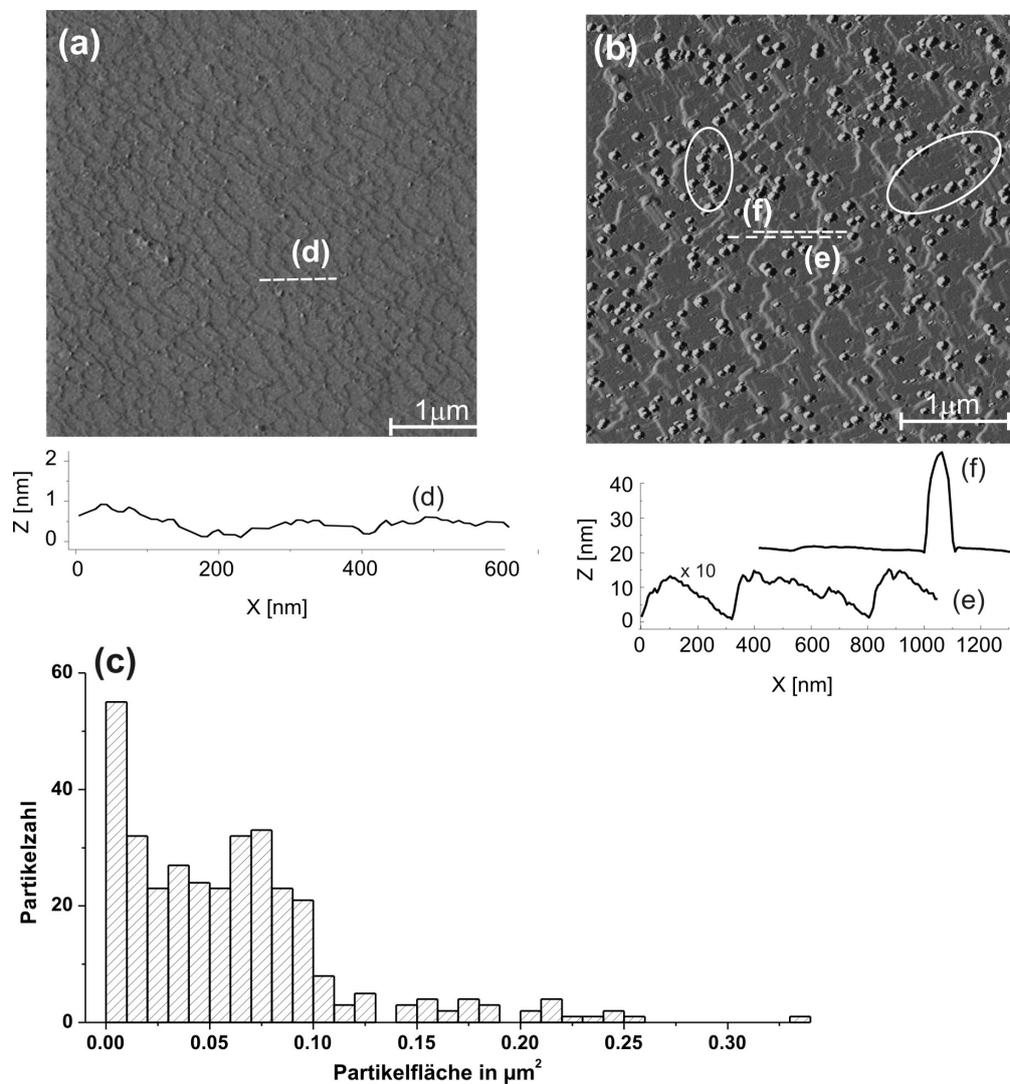


Abbildung 5.4 Tapping Mode AFM Aufnahmen (a) vor und (b) nach Pt-Abscheidung bei -0.35 V für 5 s. Die Linienprofile zeigen (d) atomare Terrassen, (e) leicht erhöhte Terrassen (Step Bunching) und (f) Querschnitt durch einen Pt-Partikel; (c) Histogramm der Größenverteilung der Partikel aus (b).

Tabelle 5.1 Übersicht über die Probenpräparation der Proben für die SRPES

Nr.	Behandlung
(1)	Chemisch H-terminiert (ex Situ): 1. Natives Oxid entfernt in 40 % NH ₄ F (Stickstoffgespült) 120 s; 2. Ätzen in neuer 40% NH ₄ F-Lösung (Stickstoffgespült, dunkel) 10 min
(2)	H-terminiert wie Probe (1); Dip in 50 % HF 10s unmittelbar vor dem Einschleusen ins UHV.
(3)	H-terminiert wie Probe (1); Pt-Deposition in Lösung 1 mM H ₂ [PtCl ₆ ²⁻] + 0.1 M K ₂ SO ₄ : Potentiodynamisch von 0 bis -0.37 V (hinter ersten Strompeak) mit 10 mV s ⁻¹ , Halten des Potentials für 30 s
(4)	H-terminiert wie Probe (1); Pt-Deposition in Lösung 1mM H ₂ [PtCl ₆ ²⁻] + 0.1 M K ₂ SO ₄ : Potentiodynamisch von 0 bis -0.65 V (hinter zweiten Strompeak) mit 10 mV s ⁻¹
(5)	Anodisch oxidierte Probe: H-terminiert wie Probe (1); Potentialscan in 0.1 M Kaliumhydrogenphthalat von -0.5 V bis +0.5 V (50 mV s ⁻¹)
(6)	H-terminiert wie Probe (1); 60 s bei OCP in 1mM H ₂ [PtCl ₆ ²⁻] + 0.1 M K ₂ SO ₄ gehalten
(7)	H-Terminierung und anodische Oxidation wie Probe (5); danach Pt-Abscheidung in Lösung 1mM H ₂ [PtCl ₆ ²⁻] + 0.1 M K ₂ SO ₄ : Pt-Abscheidung potentiodynamisch von 0 V bis -0.55 V (10 mV s ⁻¹)

5.2. Oberflächenchemische Umwandlungsprozesse bei der Elektrodeposition von Platin auf Silicium

Zur Untersuchung oberflächenchemischer Umwandlungsprozesse während der Elektrodeposition von Pt auf Si und zur elektronischen Charakterisierung wurden SRPES-Modellexperimente durchgeführt. Die dafür genutzten Aufbauten und der experimentelle Ablauf sind in Abschnitt 3.2.6 beschrieben. Als Proben wurden atomar flache, chemisch wasserstoffterminierte n-Si (111) Proben (Float-Zone, 10 Ω cm) verwendet. Eine Übersicht über die hier behandelten Proben und deren Präparation findet sich in Tabelle 5.1.

5.2.1. Identifikation von Oberflächenspezies nach Pt-Elektrodeposition

Abb. 5.5 zeigt ein Übersichtsspektrum einer Probe nach Potentialscan von 0 V bis hinter den ersten Strompeak in der I-V-Charakteristik, und anschließendem Halten des Potentials für 30s (Inset). Die Probe bleibt folglich während des gesamten Experimentes in Inversion, die Abscheidung findet ausschließlich über Lochinjektion oder Rekombination an Oberflächenzuständen statt. Bei ca. 99 eV liegt der Si2p-Peak, bei ca. 151 eV der Si2s-Peak. Auf der Seite höherer Bindungsenergien sind bei diesen Peaks noch je zwei Peaks im Abstand von ca. 17 eV

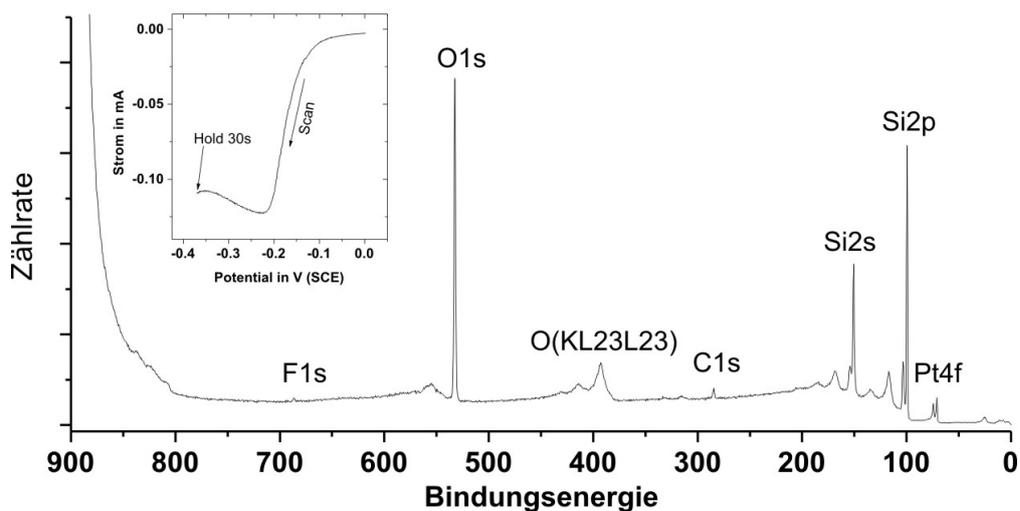


Abbildung 5.5 Übersichtsspektrum für Probe 3) aufgenommen bei einer Photonenenergie von 900 eV. Peaks für die Elemente Si, Pt, C, O und F konnten zugeordnet werden. Der Inset zeigt die elektrochemische Präparation.

zu beobachten. Dabei handelt es sich um den Energieverlust durch die Anregung von Volumenplasmonen, die bei Si bei 16.7 eV liegen[149].

Neben den Silicium-Peaks sind weiterhin das abgeschiedene Platin, große Mengen Sauerstoffs, eine geringe Kohlenstoffkontamination (vgl. Abb. 5.6 (c)) und Spuren von Fluor (Abb. 5.6 (a)) zu erkennen. Die Kohlenstoffkontamination ist im Vergleich zu ex situ präparierten Proben gering, die Kohlenstoff-Schichtdicke liegt im Bereich von 1 Å. Im Vergleich mit früheren Messungen [150], bei denen die Wasserstoffterminierung im Igel elektrochemisch durchgeführt wurde, ist keine verstärkte Kontamination zu erkennen. Das oberflächennahe Fluor stammt noch von der chemischen H-Terminierung. Seine Bindungsenergie von ca. 687 eV entspricht SiF_x -Spezies wie z.B. $=\text{Si-F-H}$, die bei Silicium-Ätzprozessen in fluoridhaltigen Lösungen als Zwischenprodukte entstehen [47]. Es tritt nicht auf allen gemessenen Proben auf, eine Systematik ist nicht erkennbar. Die Elemente Chlor (Abb. 5.6 (b)), Schwefel, Kalium oder Stickstoff, die in den Lösungen der chemischen Präparation (NH_4F) und der Platinlösung (K_2SO_4 , PtCl_6^{2-}) vorhanden waren, wurden auf keiner Probe gefunden.

5.2.2. Oxidbildung während der Platin-Elektrodeposition

Der große Sauerstoff-Anteil im Übersichtsspektrum 5.5 wird bei Betrachten des Si2p Peaks verständlich. In Abb. 5.7 sind die Ausgangsprobe nach H-Terminierung in 40 % NH_4F (Probe 1), eine Referenzprobe nach zusätzlichem HF-Dip für 10 s (Probe 2), sowie eine Probe

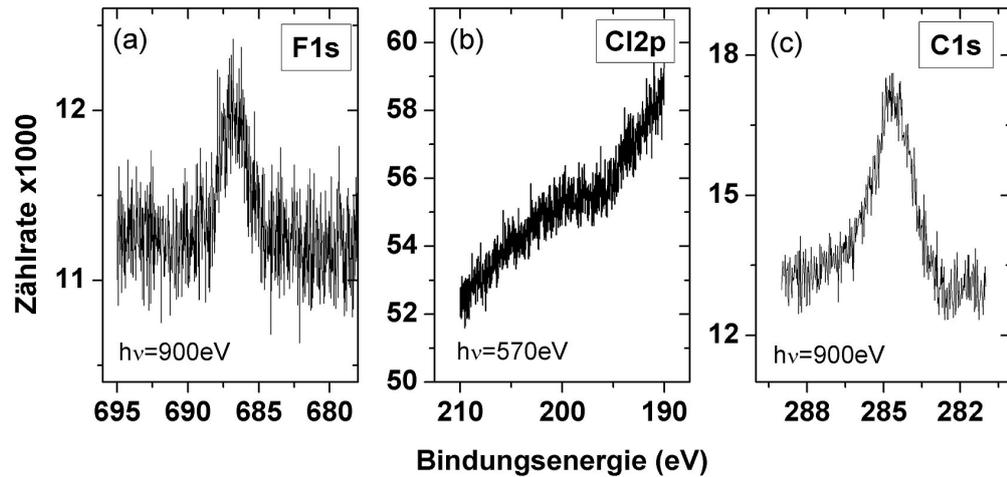


Abbildung 5.6 Elementspuren nach der Elektrodeposition von Pt auf n-Si (111): (a) Fluorspuren als Resultat der chemischen Wasserstoffterminierung anhand der F1s-Linie; (b) keine Chlorspuren im Bereich der Cl2p-Linie; (c) Kohlenstoffkontamination, es ergibt sich aus einer Peakhöhenanalyse eine Bedeckung von ca. 1 Å. Die Daten entsprechen Abb. 5.5 mit Ausnahme von (b), worin Daten für eine Photonenenergie von 570eV gezeigt sind.

nach Pt-Abscheidung (Potentialscan von 0 V – –0.65 V, 10 mV s⁻¹; Probe 4) abgebildet. Bei allen Proben ist der charakteristische Si2p-Doppelpack bei 99.5 eV zu erkennen, mit der 3/2-Spinkomponente bei niedrigerer Bindungsenergie. Zu höheren Bindungsenergien liegen die Linien der oxidierten Siliciumspezies, insbesondere der SiO₂-Peak bei 103.4 eV, der nach der Pt-Abscheidung deutlich zu sehen ist. Die Suboxide SiO_x mit x=0.5–1.5 liegen energetisch dazwischen, mit steigender Bindungsenergie [151]. Die geringen verbleibenden Anteile an Suboxiden nach H-Terminierung in NH₄F sind dem Ätzprozess geschuldet, bei dem als Zwischenschritt =Si-H-OH Bindungen an den Kink-Sites der Terrassenstufen entstehen. Ein weiterer HF-Ätzschritt reduziert die Anzahl der oxidierten Spezies auf der Probe signifikant.

Durch Linienformanpassung lässt sich aus den Si2p-Spektren die Komposition der Oxidschicht bestimmen (vgl. zur Linienformanpassung Abschnitt 3.2.5). Si2p-Spektren wurden mit bis zu sieben Voigt-Doublet-Funktionen (Gl. 3.24) angepasst. Neben der Si-Bulk-Linie (Si⁰) treten vier Oxidationszustände auf (Si(I)–Si(IV)). Zusätzlich findet sich an der Grenzfläche verspanntes Silicium, was zu zwei Zusatzkomponenten im Bereich der Bulk-Linie führt [152, 153]: Si_α liegt bei niedrigeren Bindungsenergien und entspricht kompressiver Verspannung, Si_β liegt bei höheren Bindungsenergien und entspricht tensiler Verspannung. Die Peaklage von Si_β ist mit der des Si-H Oberflächenatoms weitgehend identisch [48], so dass eine Unterscheidung nicht möglich ist. Das Verhältnis der Komponenten Si2p_{3/2}:Si2p_{1/2} wurde ge-

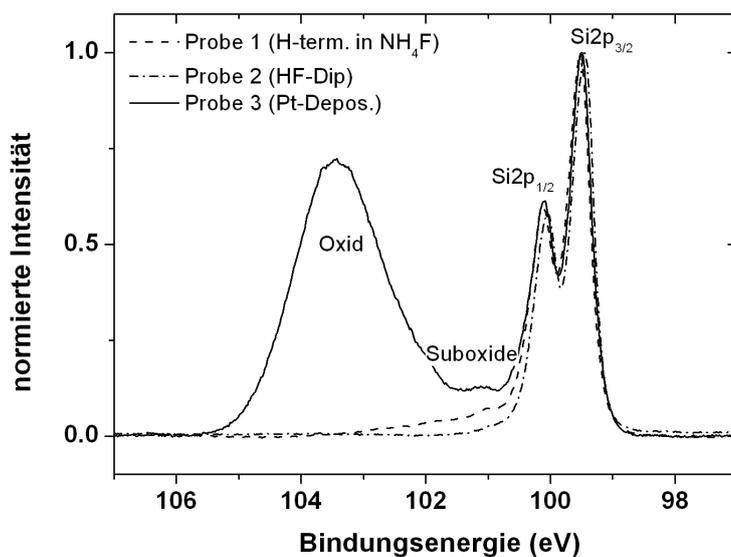


Abbildung 5.7 Si2p SRPE-Spektren der Ausgangsproben für die Pt-Deposition (gestrichelt), einer Vergleichsprobe nach zusätzlichem HF-Dip (Strichpunkt) und einer Probe nach Pt-Deposition (Potentialscan von 0V bis -0.65V, 10 mV s^{-1}) mit deutlichen Oxid-Peaks. Es wurde ein Shirley-Untergrund abgezogen.

Tabelle 5.2 Parametersatz für die Linienformanpassung von Si2p-Linien. Die Werte in Klammern entsprechen den von Himpsel in [151] ermittelten.

Linie	Peakenergie rel. zu Si ⁰ in eV	Gauß-Parameter rel zu Si ⁰ in eV
Si ⁰	99.5 abs.	0.33 abs. (0.28 abs.)
Si _α	-0.25	1
Si _β	0.25	1
Si(I)	0.9 (0.95)	1.8 (1.57)
Si(II)	1.7 (1.75)	2.3 (2.07)
Si(III)	2.6 (2.48)	3.0 (2.36)
Si(IV)	4.0 (3.9)	4.0 (4.10)

mäß Gl. 3.17 bei 2:1 festgelegt, mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung von 610 meV. Die Lorentz-Breite wurde zu 80 meV gesetzt. Ein Shirley-Untergrund (Gl. 3.38) mit zusätzlichem Linearteil wurde simultan mit den Spektralkomponenten angepasst. Für die Breite der Gauß-Komponente und die Linienlagen wurden bei der Anpassung Startwerte gewählt, die sich an denen von Himpsel orientieren [151]. Sie sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Die Linienformanpassung wurde dann schrittweise durchgeführt: 1. Anpassung der Peakintensitäten (übrige Parameter fest), 2. Anpassung der Linienlagen, 3. Anpassung des Gauß-Parameters. Die nach dem Fit erzielten Werte für Peaklagen und Gauß-Parameter wichen jeweils nur unwesentlich von den hier gegebenen ab.

Für Probe (3) sind die angepassten Si2p-Spektren für verschiedene Anregungsenergien angepasst und in Abb. 5.8 dargestellt. Mit steigender Photoenergie sinken die Anteile der oxidierten Silicium-Komponenten. Ein Vergleich mit der mittleren freien Weglänge der Photoelektronen (Abb. 3.11) zeigt, dass die oxidierten Spezies oberflächennah liegen. Es bildet sich also während der Pt-Abscheidung ein oxidiertes Film auf der Silicium-Oberfläche. Zur Überprüfung, dass es sich hierbei tatsächlich um SiO₂ handelt, und nicht bspw. um Silikat (Si(OH)₄), kann der Sauerstoffpeak O1s mit in die Analyse einbezogen werden. Er wird in Abb. 5.9 für die oberflächenempfindliche Anregungsenergie von 570 eV gezeigt. Zu sehen sind die Ausgangsprobe vor der Elektrochemie (1), die oben gezeigte Probe nach Pt-Abscheidung im Bereich der Inversion (4), sowie eine Referenzprobe mit anodischem Oxid (5). Diese Probe wurde in 0.1 M Kaliumhydrogenphthalat, einer inerten Pufferlösung, oxidiert, indem das Potential von -0.5 V (OCP) bis +0.5 V mit 50 mV s⁻¹ gescannt wurde, dabei findet Reaktion 1.20 statt.

Bei der Ausgangsprobe (5.9 (c)) ist eine deutliche Asymmetrie erkennbar. Ein Peakfit zeigt zwei Komponenten bei 531.8 eV und 532.5 eV. Das Flächenverhältnis der beiden Komponenten ist 0.49:0.51. Die Spezies nach H-Terminierung konnten in früheren Arbeiten den Verbind-

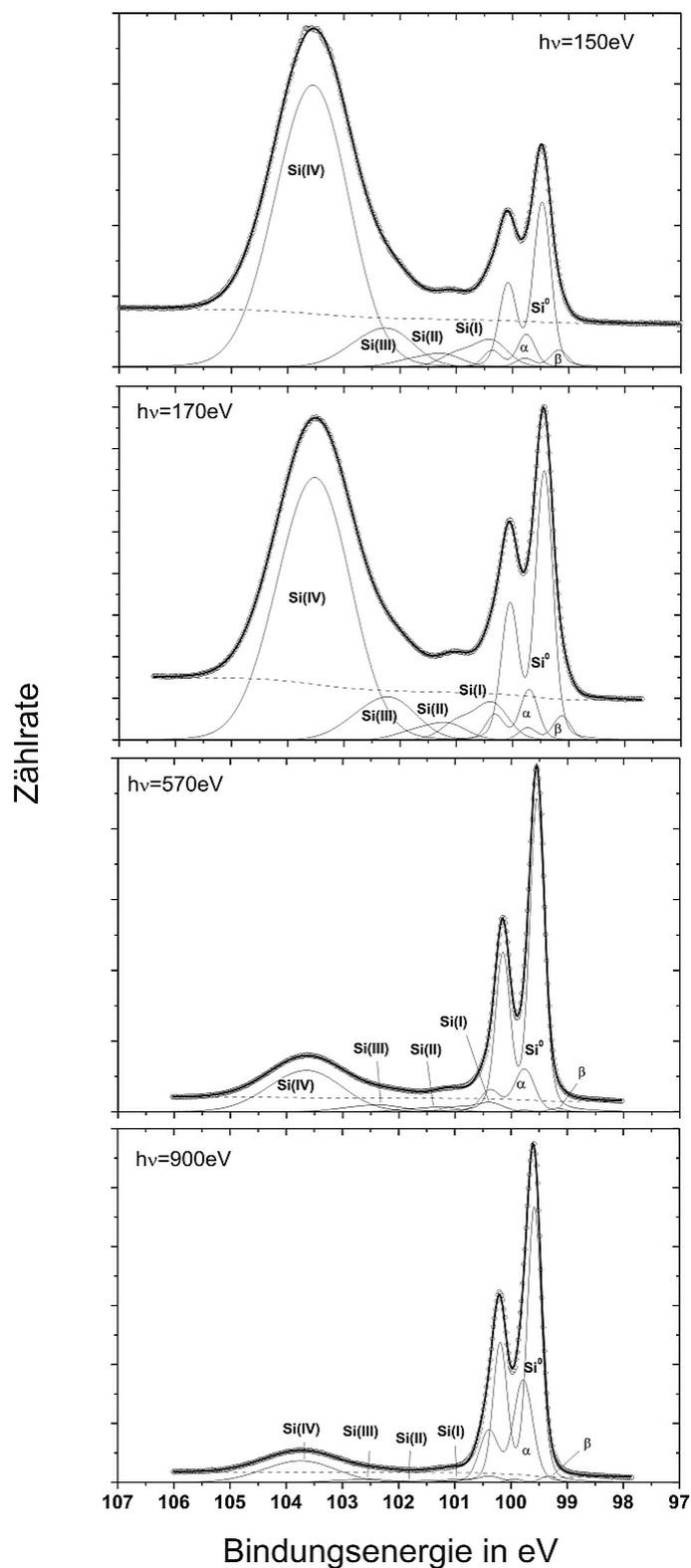


Abbildung 5.8 Si_{2p}-Spektren von Probe 3) bei verschiedenen Photonenenergien. Das Signal der Sauerstoffkomponenten sinkt mit steigendem λ der Photoelektronen, es handelt sich daher um eine auf der Oberfläche gebildete Oxidschicht.

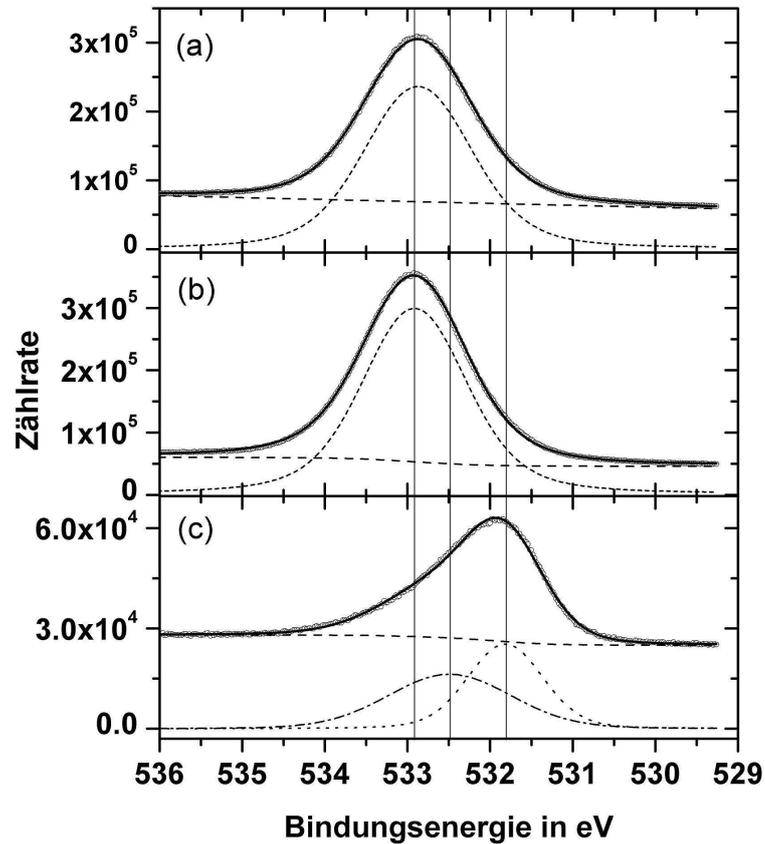


Abbildung 5.9 Vergleich des O1s-Signals verschiedener Proben: (a) Nach Pt-Deposition in Inversion (Probe 4); (b) Referenzprobe mit anodischem Oxid (Probe 5); (c) Ausgangsprobe nach H-Terminierung in NH_4F (Probe 1). Die Peaks entsprechen Si_2O (Punkte, 531.8 eV), Si-OH (Strichpunkte, 532.5 eV) und SiO_2 (kurze Striche, 532.9 eV).

dungen Si_2O (531.8 eV), wobei das Sauerstoffatom eine Brückenfunktion Si-O-Si einnimmt, und der Oberflächenspezies Si-OH (532.5 eV) zugeordnet werden [154, 155]. Beide Spezies führen im Si2p-Spektrum zu einer kleinen Si(I)-Komponente. Die Si-OH Bindungen sind ein Zwischenprodukt des Silicium-Ätzprozesses in NH_4F und daher unabhängig von der Ätzzeit vorhanden. Dies reduziert die Hydrophilie der Oberfläche und befördert eine weitere Oxidation während des Wasserspülens nach der chemischen Behandlung [156], was die Si-O-Si Brücken zeigen.

Nach Oxidation in Phtalatlösung (5.9 (b)) ist eine symmetrische Linie bei 532.9 eV erkennbar. Bei der gleichen Bindungsenergie liegt auch der O1s-Peak nach Pt-Deposition (5.9 (a)). Die energetische Lage dieser Linien stimmt sehr gut mit den Literaturwerten für SiO_2 überein (siehe z.B. [157]). Für einen Vergleich der Flächenverhältnisse der O1s und der Si2p-Linien gemäß Gl. 3.29 müssen die Spektrometer-Transmissionsfunktion TF für die entsprechenden kinetischen Energien, der Photonenfluss und σ für die Elemente Silicium und Sauerstoff berücksichtigt werden:

$$\frac{n_{\text{SiO}_x}(\text{Si2p})}{n_{\text{O}}(\text{O1s})} = \frac{A_{\text{SiO}_x}(\text{Si2p})}{A_{\text{O}}(\text{O1s})} \cdot \frac{\sigma_{\text{O1s}}(h\nu_{\text{O1s}}) \cdot I_{h\nu}(t_{\text{O1s}})}{\sigma_{\text{Si2p}}(h\nu_{\text{Si2p}}) \cdot I_{h\nu}(t_{\text{Si2p}})} \cdot \frac{\left(1 - \exp\left\{-\frac{d}{\lambda_{\text{O1s}}(E_{\text{kin},\text{O1s}})}\right\}\right) TF(E_{\text{kin},\text{O1s}})}{\left(1 - \exp\left\{-\frac{d}{\lambda_{\text{Si2p}}(E_{\text{kin},\text{Si2p}})}\right\}\right) TF(E_{\text{kin},\text{Si2p}})} \quad (5.4)$$

Der Exponentialterm stammt aus der Integration von Gl. 3.29 über eine oxidierte Schicht der Dicke d . Für die Transmissionsfunktion gilt Gl. 3.21. Die Strahlintensitäten sind proportional zu den Synchrotron-Ringströmen zur Zeit der Messung. Die Werte für $\sigma(h\nu)$ lassen sich Ref. [117] entnehmen und die für $\lambda(E_{\text{kin}})$ wurden mit Gl. 3.31 ermittelt. Daraus ergibt sich für die Probe nach anodischer Oxidation (5) $n(\text{Si2p})/n(\text{O1s}) = 0.66$ und die Probe nach Pt-Abscheidung (4) $n(\text{Si2p})/n(\text{O1s}) = 0.60$. Die Abweichung vom theoretischen Wert von 0.5 liegt vermutlich in der Unsicherheit bezüglich der Transmissionsfunktion, die gerade im Bereich niedriger kinetischer Energie von den Herstellerangaben abweicht¹. Die gemessenen oxidierten Silicium-Spezies nach Platin-Abscheidung konnten aber eindeutig als SiO_2 und dessen Suboxide identifiziert werden.

¹Bei diesen Messungen wurden Passenergien von 5 eV verwendet. Bei so kleinen Passenergien und niedrigen kinetischen Energien treten Oszillationen in der Spektrometer-Transmissionsfunktion auf (persönliche Kommunikation mit Dr. C. Lehmann).

Tabelle 5.3 Photoionisationswirkungsquerschnitte für die Komponenten Si(I) – Si(IV): *Werte aus Ref. [151]; †extrapolierte Werte (siehe Text und Gl. 5.5).

$h\nu$ (eV)	$\sigma_{Si(I)}/\sigma_{Si^0}$	$\sigma_{Si(II)}/\sigma_{Si^0}$	$\sigma_{Si(III)}/\sigma_{Si^0}$	$\sigma_{Si(IV)}/\sigma_{Si^0}$
130	1.0*	1.1*	1.7*	2.2*
145	–	–	–	2.0*
150	1.0†	1.1†	1.5†	1.9†
170	1.0†	1.1†	1.4†	1.6†
200	–	–	–	1.3*
230	1.0†	1.0†	1.2†	1.3†
570	1.0†	1.0†	1.1†	1.2†
900	1.0†	1.0†	1.1†	1.1†
1254	–	–	–	1.1*

5.2.3. Strukturelle Eigenschaften der elektrochemisch gebildeten SiO₂-Schichten

Zur Analyse der Struktur der Oxidschichten lässt sich der energetische Intensitätsverlauf der Si(I–IV)-Komponenten nutzen. Das Verhältnis $\frac{\sum_{N=I}^3 I_{Si(N)}}{I_{Si(IV)}}$ ist für die oben gezeigten Proben nach anodischer Oxidation und nach Pt-Abscheidung in Abb. 5.10 dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Wirkungsquerschnitte für die Oxidkomponenten nicht gleich sind, sondern für höhere Oxidationszustände und niedrigere Anregungsenergien aufgrund einer Resonanz ansteigen. In der Arbeit von Himpsel [151] sind sie für die Anregungsenergie 130 eV für alle Komponenten und für die Si(IV)-Komponente relativ zu Si⁰ für verschiedene Energien gegeben. Da in dieser Arbeit nicht mit den gleichen Anregungsenergien gearbeitet wurde, mussten Werte extrapoliert werden. Dafür wurde zwischen den Literaturwerten für die Energien der Si(IV)-Komponente ein exponentieller Abfall von $\frac{\sigma_{Si(IV)}}{\sigma_{Si^0}}(h\nu)$ angenommen. Dann wurde für die niedrigeren Oxidationszustände das Verhältnis

$$\frac{\frac{\sigma_{Si(IV)}}{\sigma_{Si^0}}(h\nu) - 1}{\frac{\sigma_{Si(IV)}}{\sigma_{Si^0}}(130eV) - 1} = \frac{\frac{\sigma_{Si(N)}}{\sigma_{Si^0}}(h\nu) - 1}{\frac{\sigma_{Si(N)}}{\sigma_{Si^0}}(130eV) - 1}, \quad N = \{1, 2, 3\} \quad (5.5)$$

gesetzt. Die auf eine Stelle hinter dem Komma gerundeten Ergebnisse sind in Tab. 5.3(b) gegeben. Mit diesen Werten wurden die Messdaten in Abb. 5.10 korrigiert. Bei beiden Proben werden die Suboxidkomponenten gegenüber dem reinen SiO₂ mit steigender Anregungsenergie und damit steigendem λ dominanter.

Ein einfaches Modell für die Silicium|Siliciumoxid-Grenzfläche, das die Ergebnisse aus Abb. 5.10 erklärt ist ein 2-Schichten-Modell, wie in Abb. 5.11 (a) dargestellt. Ausgehend von

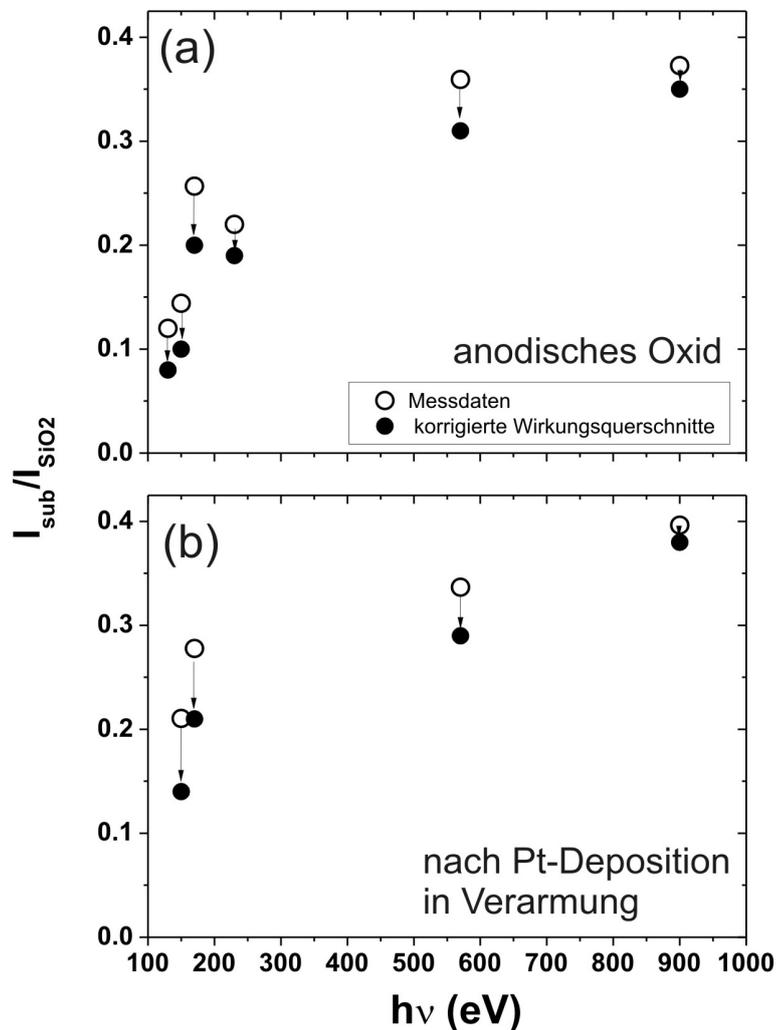


Abbildung 5.10 Verhältnis der Intensitäten der Suboxidkomponenten zur SiO_2 -Komponente in den $\text{Si}2p$ -Spektren für (a) Probe (5) nach anodischer Oxidation in Kaliumhydrogenphthalat und (b) Probe (3) nach Pt-Abscheidung im Bereich der Ladungsträgerverarmung. Die leeren Kreise zeigen die reinen Messdaten, die gefüllten Kreise die Messdaten nach Korrektur mit den σ aus Tabelle 5.3.

Gl. 3.29 ergibt sich für die Intensität der Signale der beiden Schichten

$$I_{SiO_2} = \int_0^{d-s} I_{SiO_2}^0 \exp\left\{-\frac{x}{\lambda_{SiO_2}}\right\} dx \quad (5.6a)$$

$$I_{sub} = \int_{d-s}^d I_{sub}^0 \exp\left\{-\frac{x-d+s}{\lambda_{sub}}\right\} \exp\left\{-\frac{d-s}{\lambda_{SiO_2}}\right\} dx. \quad (5.6b)$$

Dabei ist der Abnahmewinkel $\phi = 0$ gesetzt. Nimmt man als Näherung die Intensitäten der unendlich dicken Schichten $I_{SiO_2}^0 = I_{sub}^0$, sowie $\lambda_{SiO_2} = \lambda_{sub}$, so lässt sich das Verhältnis der beiden Integrale berechnen und vereinfachen zu

$$\frac{I_{sub}}{I_{SiO_2}}(E_{kin}) = \left(\frac{\exp\left\{\frac{d}{\lambda_{SiO_2}(E_{kin})}\right\} - 1}{\exp\left\{\frac{s}{\lambda_{SiO_2}(E_{kin})}\right\} - 1} - 1 \right)^{-1}. \quad (5.7)$$

Das Ergebnis ist für einige Kombinationen von s und d unter Verwendung von λ_{SiO_2} aus [120] gerechnet und in Abb. 5.11(b) dargestellt. Dabei ist prinzipiell der gleiche Verlauf wie bei den gemessenen Oxidschichten Abb. 5.10 erkennbar. Eine dickere Oxidschicht (b1) führt ebenso zu einem Sinken von I_{sub}/I_{SiO_2} wie eine dünnere Suboxidschicht, wobei eine Variation in s stärkeren Einfluss auf die Steigung hat. Das Minimum im simulierten I_{sub}/I_{SiO_2} bei 75 eV stammt aus dem Energieverlauf von λ_{SiO_2} (vgl. Abb. 3.11), ist aber in den Messdaten nicht erkennbar. Ein Vergleich mit der vereinfachten Form für λ von Shea (Gl. 3.30) zeigt eine Abhängigkeit des höherenergetischen Teils von λ von der Schichtdicke einer Monolage und daher von der Dichte. Da Tanuma et al. mit thermischem Oxid arbeiteten, ist davon auszugehen, dass die dort gemessene Probe eine kompaktere Oxidschicht hatte, als das hier gemessene anodische Oxid. Daraus verschiebt sich das Minimum in der $\lambda(E_{kin})$ -Kurve zu niedrigeren Energien, wie hier beobachtet.

Die Dicke der Suboxidschicht ergibt sich dann nach Umstellen von Gl. 5.7 nach s :

$$s = \lambda_{SiO_2} \cdot \ln \left\{ \frac{\frac{I_{Si(IV)}}{\sigma_{Si(IV)}/\sigma_{Si^0}} + \exp\left\{\frac{d}{\lambda_{SiO_2}}\right\} \sum_{N=I}^{III} \frac{I_{Si(N)}}{\sigma_{Si(N)}/\sigma_{Si^0}}}{\sum_{N=I}^{IV} \frac{I_{Si(N)}}{\sigma_{Si(N)}/\sigma_{Si^0}}} \right\}. \quad (5.8)$$

Die Dicke d der Oxidschicht lässt sich ebenfalls mit Hilfe von Gl. 3.29 aus dem Verhältnis der oxidierten und nichtoxidierten Komponente berechnen. Setzt man an der Oberfläche $z = 0$ dann gilt für eine Oxidschicht mit der Dicke d auf einem unendlich dicken Siliciumsubstrat

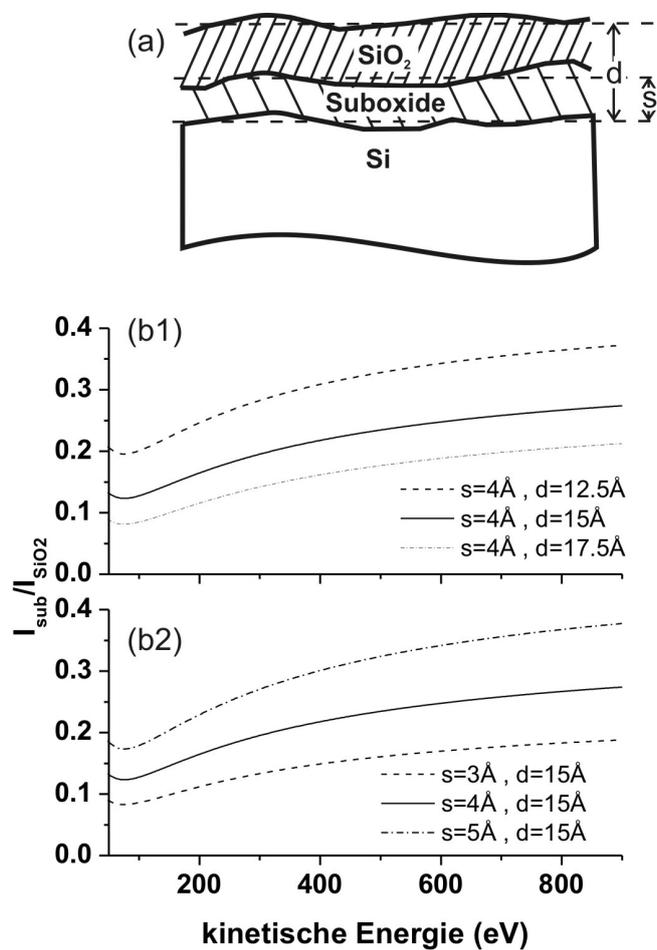


Abbildung 5.11 Zwei-Schichten-Modell der Silicium/Siliciumoxid-Grenzfläche: (a) Modell mit Erläuterung der Schichtdicke d und der Suboxiddicke s ; (b) Intensitätsverhältnis der Suboxidkomponenten zur SiO_2 -Komponente für verschiedene Parameterpaare d und s nach Gl. 5.7.

Tabelle 5.4 Zusammenfassung der Oxid- und Suboxidschichtdicken der oxidierten Proben. Die Suboxiddicke steigt mit der Gesamtoxiddicke.

Probennr.	Präparation (Kurzbeschreibung)	d in Å	s in Å
(3)	Pt-Deposition in Verarmung	11.6	4.3
(4)	Pt-Deposition in Akkumulation	8.0	3.2
(5)	anodisch oxidiert	13.3	4.3
(6)	bei OCP in PtCl_6^{2-} -haltiger Lösung gehalten	8.8	3.6
(7)	anodisch oxidiert + Pt-Deposition	14.7	4.8

nach Ausführen der Integration

$$\frac{I_{Si}}{I_{SiO_2}}(E_{kin}) = \frac{I_{Si}^0}{I_{SiO_2}^0}(E_{kin}) \frac{\lambda_{Si}(E_{kin})}{\lambda_{SiO_2}(E_{kin})} \left(e^{\frac{d}{\lambda_{SiO_2}(E_{kin})}} - 1 \right)^{-1}. \quad (5.9)$$

Photonenfluss und Maschinenparameter wie z.B. die Spektrometertransmissionsfunktion sind für die nah beieinander liegenden Komponenten von Si und SiO_2 gleich. Daher sind I_{Si}^0 und $I_{SiO_2}^0$ die Intensitäten einer reinen Silicium- oder SiO_2 -Probe normiert auf die λ und hängen von der Atomdichte der Siliciumatome $n_{Si}(\text{Si})$ und $n_{Si}(\text{SiO}_2)$ in Substrat und Schicht sowie den Photoionisationswirkungsquerschnitten $\sigma_{Si}(\text{Si})$ und $\sigma_{Si}(\text{SiO}_2)$ ab, so dass gilt

$$\frac{I_{Si}^0}{I_{SiO_2}^0}(E_{kin}) = \frac{n_{Si}(\text{Si})\sigma_{Si}(\text{Si})}{n_{Si}(\text{SiO}_2)\sigma_{Si}(\text{SiO}_2)}. \quad (5.10)$$

Himpel bestimmte in seiner Arbeit für thermische Oxide $\frac{I_{Si}^0}{I_{SiO_2}^0}(E_{kin}) \frac{\lambda_{Si}(E_{kin})}{\lambda_{SiO_2}(E_{kin})} = 1.4$ bei einer Anregungsenergie von 145 eV. Gl. 3.31 ergibt $\lambda_{SiO_2}(50 \text{ eV}) = 7.9 \text{ Å}$. Desweiteren sind die verstärkten Wirkungsquerschnitte für die Oxidkomponenten gemäß Tab. 5.3 zu berücksichtigen. Damit ergibt sich für die Gesamtdicke der oxidierten Schicht

$$d = 7.9 \text{ Å} \cdot \ln \left\{ 1.4 \frac{I_{Si^0} + I_{Si_\alpha} + I_{Si_\beta}}{\sum_{N=I}^{IV} \frac{I_{Si(N)}}{\sigma_{Si(N)} I_{Si^0}}} + 1 \right\} \quad (5.11)$$

Die Ergebnisse sind in Tab. 5.4 zusammengefasst. Die Dicke der Suboxidschicht steigt für Probe mit größerer Gesamtoxiddicke, es kann davon ausgegangen werden, dass sich hohe Suboxidanteile durch die ganze Schicht erstrecken und das Zweischicht-Modell nur eine grobe Annäherung an die tatsächliche Struktur darstellt.

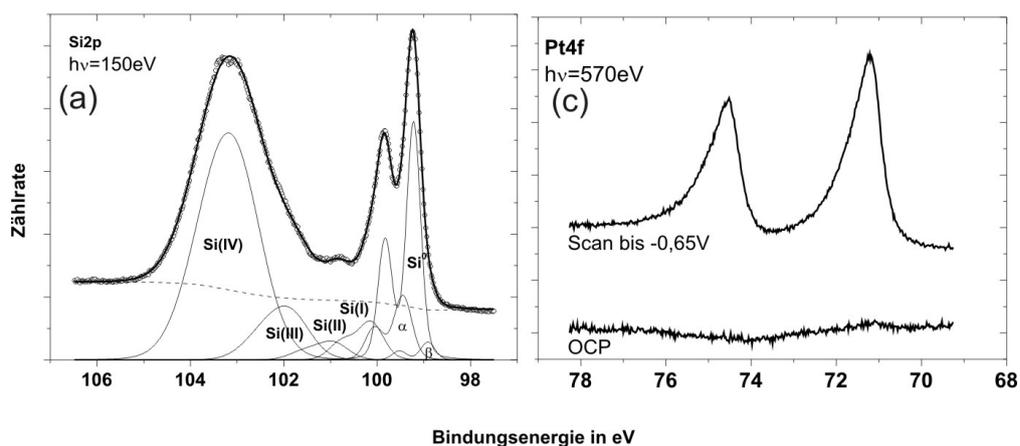


Abbildung 5.12 Stromlose Oxidbildung in PtCl_6^{2-} -haltiger Lösung: (a) Si2p-Linie mit Oxidkomponenten nach Halten bei OCP für 60 s; (b) Vergleich der zwei Pt4f-Linien nach 60 s Halten und nach Potentialscan in der gleichen Lösung.

5.2.4. Stromlose Oxidbildung in PtCl_6^{2-} -haltigen Elektrolyten

Um die Oxidbildung in PtCl_6^{2-} -haltigen Elektrolyten und dessen Zusammenhang mit der Elektrodeposition von Platin aufzuklären, wurde eine Probe für 60 s in der Platin-Abscheidelösung gehalten, ohne ein externes Potential anzulegen (Probe (6)). Das danach gemessene Si2p-Spektrum ist in Abb. 5.12 (a) abgebildet. Das OCP bei dieser Messung liegt bei ca. 0.3 V.

Es wird, ebenso wie nach Anlegen eines kathodischen Potentials, eine Oxidschicht auf dem Siliciumsubstrat gebildet. Die Pt4f-Linie derselben Probe zeigt kein Signal, eine Stromlose Platinabscheidung findet in der verwendeten Lösung nicht statt. Zum Vergleich zeigt 5.12 (b) das Resultat der Probe (4) (Pt-Abscheidung bis -0.65 V), die sich die gleiche Zeit in PtCl_6^{2-} -haltiger Lösung befand. Bei dieser Probe ist ein deutliches Pt4f-Signal zu erkennen. Wie in Tabelle 5.4 aufgeführt, wurde bei beiden Proben ungefähr die gleiche Menge an Oxid gebildet. Folglich sind die Prozesse der Platinabscheidung und der Oxidbildung nicht direkt aneinander gekoppelt.

5.2.5. Platin-Abscheidung auf oxidierten Oberflächen

Auf Probe (5), die in inerte Pufferlösung oxidiert worden ist, wurde Platin auf der Oberfläche abgeschieden (Probe 7). Das Potential wurde von 0 V an kathodisch gescannt. Der Stromverlauf ist in Abb. 5.13 wiedergegeben. Der Platin-Abscheidpeak C_1 erscheint deutlich später und wird von der danach eintretenden Wasserstoffentwicklung überlagert.

Die so präparierten Proben, vor und nach Platindeposition, wurden mit SRPES charakteri-

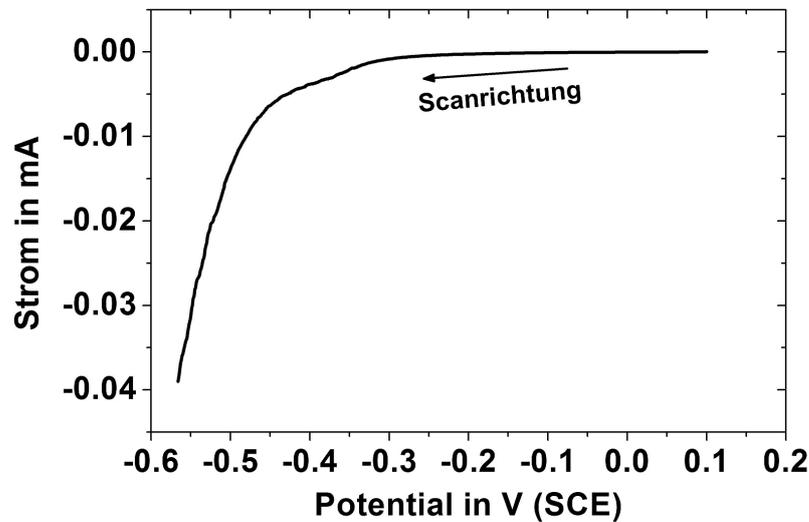


Abbildung 5.13 Strom-Spannungs-Kurve für die Platinabscheidung auf einer in Kalium-Hydrogen-Phthalat anodisch voroxidierten Probe.

siert. Die gemessene Oxiddicke nach der anodischen Oxidation beträgt nach anodischer Oxidation 13.3 \AA und nach zusätzlicher Platinabscheidung 14.7 \AA . Der Oxidationsprozess in Hexachlorplatinsäure verlangsamt sich deutlich bei Vorhandensein einer dünnen Oxidschicht auf der Oberfläche. Um die beiden Oxidschichten zu vergleichen, wurde eine Analyse der Suboxidkomponenten durchgeführt. Die Anteile der jeweiligen Suboxidkomponenten Si(I) – Si(III) am gesamten Suboxidaufkommen sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Grenzflächenzusammensetzung bei beiden Proben nicht variiert, die Platinabscheidung verändert folglich nicht die Struktur der Grenzfläche. Die gleiche Analyse für die anderen hier betrachteten Proben, zeigt für alle Proben gleiche Werte in den Grenzen der Mess- und Fitgenauigkeit. Für alle gebildeten Oxidschichten kann demnach eine ähnliche Zusammensetzung der Silicium|Siliciumoxid-Grenzfläche angenommen werden.

5.2.6. Charakterisierung der Platin-Spezies mittels SRPES

Die Pt4f Spektren der untersuchten Proben wurden mit Hilfe einer Faltung der Gauß-Funktion und der asymmetrischen Doniach-Sunjic-Funktion (Gl. 3.27) gefittet. Die Pt4f-Linie ist ein Doublett, das aus den 7/2 und 5/2 Spinkomponenten besteht. Das Intensitätsverhältnis dieser Linien ist nach Gl. 3.17 4:3. Die Asymmetrie für beide Komponenten wurde von Hüfner et al. an Platinblechen und aufgedampften Schichten zu 0.19 bestimmt [158].

Tabelle 5.5 Relative Anteile der Suboxidkomponenten für Proben nach anodischer Oxidation und anodischer Oxidation plus nachfolgender Pt-Abscheidung. Die Zusammensetzung der Schichten unterscheidet sich kaum bei verschiedenen gebildeten Oxidschichten.

Probennr.	Präparation (Kurzbeschreibung)	$\frac{I_{Si(I)}}{\sum_{N=I}^{III} I_{Si(N)}}$	$\frac{I_{Si(II)}}{\sum_{N=I}^{III} I_{Si(N)}}$	$\frac{I_{Si(III)}}{\sum_{N=I}^{III} I_{Si(N)}}$
(3)	Pt-Deposition in Verarmung	0.30	0.16	0.54
(4)	Pt-Deposition in Akkumulation	0.26	0.18	0.56
(5)	anodisch oxidiert	0.29	0.15	0.56
(6)	bei OCP in PtCl_6^{2-} -haltiger Lösung gehalten	0.29	0.16	0.54
(7)	anodisch oxidiert + Pt-Deposition	0.28	0.17	0.55

In Abb. 5.14 sind die Pt4f Spektren der Probe nach anodischer Oxidation und Pt-Abscheidung bei verschiedenen Anregungsenergien dargestellt. Das Spektrum bei 230 eV ist stärker verrauscht, da Platin bei 130 eV ein Cooper-Minimum der Photoionisations-Wirkungsquerschnitte besitzt (vgl. Abb. 3.10 auf Seite 59). Für noch kleinere Photonenenergien lassen sich die Spektren gar nicht mehr auswerten. Die Linienformanpassung zeigt eine zweite stark verbreiterte Komponente bei ca. +1.0 eV. Bei der Anregungsenergie 570 eV ist dieser Peak verschoben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Pt4f Linie auf Flanke des O(KL23L23) Auger-Peaks 61 eV liegt, welcher bei der Untergrundsubtraktion berücksichtigt werden muss, was die Linienformanpassung erheblich erschwert. Die höhere Bindungsenergie dieses Peaks bedeutet, dass es sich um eine oxidierte Platinspezies handelt.

Ein Vergleich der Peakverhältnisse (Abb. 5.15(a)) zeigt abnehmende Intensität der oxidierten Komponente mit steigender Photonenenergie. Es handelt sich demzufolge um eine Spezies auf der Probenoberfläche. Ein Vergleich der verschiedenen Proben nach Platinabscheidung zeigt die größte Bedeckung für die Probe, bei der während der Platin-Abscheidung kein Wasserstoff entwickelt wurde (Abb. 5.15(b)).

Die energetische Lage der zusätzlichen Komponente bei der Platinabscheidung zeigt lediglich eine geringe Oxidation. Platinoxide liegen weiter zu höheren Energien verschoben, PtO_2 um 4.0 eV, PtO um 3.3 eV und Pt(OH)_2 um 1.9 eV gegenüber Pt^0 laut [159]. Platinsilicide liegen weniger weit zu höheren Bindungsenergien verschoben bei 1.7 eV (PtSi), 1.25 eV (PtSi_2) und 0.5 eV (PtSi_3) [160], eine Silicidbildung ist bei Raumtemperatur allerdings thermodynamisch ungünstig. In der benutzten Lösung liegt Platin komplexiert mit sechs Chlorionen vor. Für das benutzte $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ liegen in der Literatur keine Daten vor, für $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ allerdings beträgt

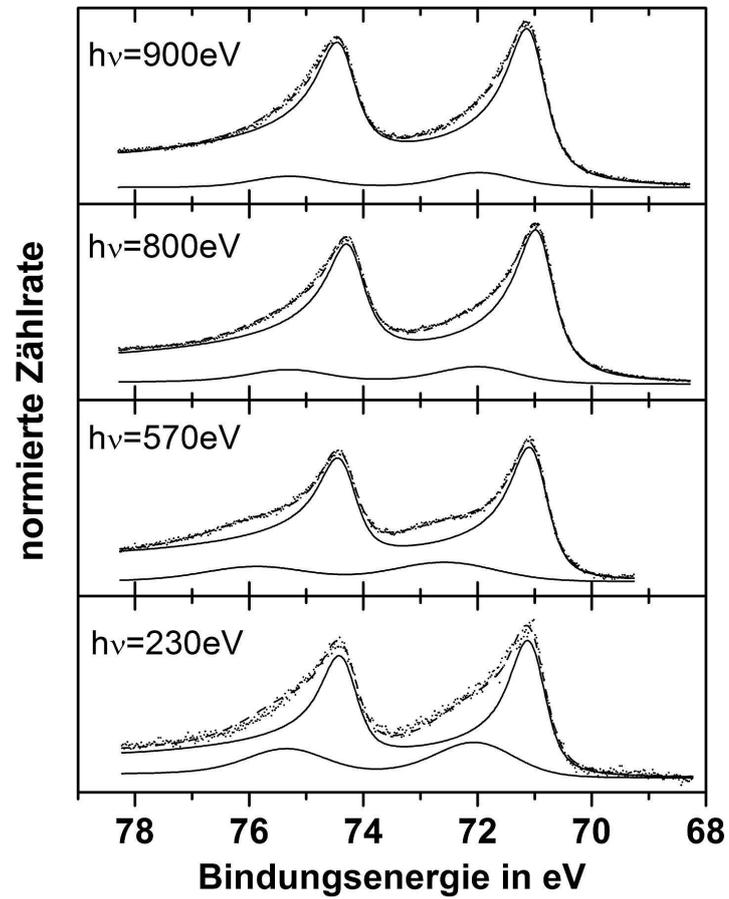


Abbildung 5.14 Pt4f Spektren und Linienformanpassung mit zwei Komponenten bei verschiedenen Anregungsenergien für die Probe nach Oxidation und Platin-Elektrodeposition (Probe 7)

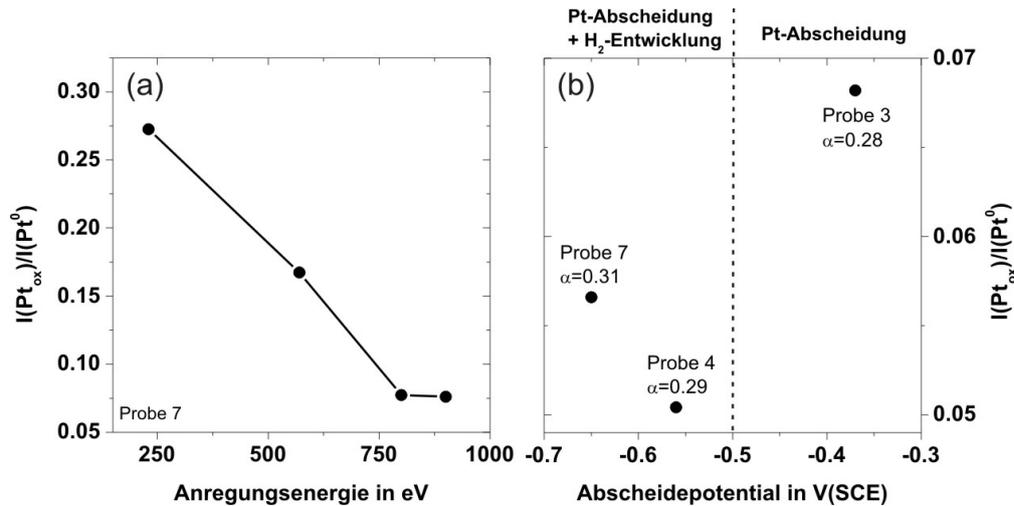


Abbildung 5.15 Verhältnis der Intensitäten der oxidierten Pt-Spezies $I(\text{Pt}_{\text{ox}})$ zum metallischen Platin $I(\text{Pt}^0)$ im Pt4f Spektrum: (a) in Abhängigkeit der Photonenenergie bei Probe 7 (Vgl. Abb. 5.14); (b) für drei Proben mit unterschiedlichem maximalem Abscheidepotential ($h\nu=900\text{eV}$). Die gestrichelte Linie zeigt den Einsatz der Wasserstoffentwicklung an. Die Asymmetrieparamter für die Pt^0 -Komponente sind gegeben.

die Verschiebung der Bindungsenergie 4.2 eV [161]. Dabei ist die Verschiebung der Bindungsenergie hauptsächlich durch die Partialladung auf dem Platinatom im PtCl_6^{2-} -Ion bestimmt, diese beträgt 0.69[162]. Die Kationen spielen die Rolle eines Madelungpotentials. Der Abscheidprozess beinhaltet die Umwandlung von einem Hexachlor- in einen Tetrachlorkomplex, bei dem die Partialladung auf dem Platinatom nur noch 0.44 beträgt [163]. Die Verschiebung der Bindungsenergie für $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ beträgt nur noch 2.3 eV [164]. Der PtCl_4^{2-} -Komplex ist in sauren wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur nicht stabil. Durch das große Angebot an Wasser und die geringe Chlorkonzentration in der benutzten Lösung bilden sich durch Eigen-Wilkins-Austausch $\text{PtCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{(2-x)-}$ Komplexe für $x=0-4$ [165]. Alle Komplexe können durch Elektronentransfer reduziert werden, so dass Platin abgeschieden wird [166]. Gregory et al. fanden Hinweise darauf, dass immer Ligandensubstitution dem Abscheidemechanismus vorausgeht. Da z. B. in Abb. 5.6 keine Signal der Cl1s-Linie beobachtet wird, müsste es sich bei der oxidierten Spezies um $\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ handeln. Diese Spezies ist positiv geladen. Das Nullladungspotential E_{pzc} von Platin ist pH-abhängig und beträgt laut [167] $E_{pzc} = 0.89 - 0.066\text{pH}$ V vs. SCE. Für $\text{pH}=2.8$ ergibt sich damit 0.7 V. Für alle präparierten Proben liegt das Probenpotential deutlich kathodisch von diesem PZC und die Platinpartikel tragen eine negative Oberflächenladung. Dadurch besteht eine elektrostatische Anziehung zwischen den Platinpartikeln und positiv geladenen Ionen in der Lösung. Solche positiven

Ionen werden dadurch bevorzugt reduziert, der Ladungstransfer muss nicht mehr als outer Sphere Ladungstransfer durch die Helmholtz-Schicht stattfinden sondern als inner Sphere Ladungstransfer. Diese Spezies sind an der Oberfläche spezifisch absorbiert und werden offensichtlich durch das Spülen und Trocknen der Proben nicht von der Oberfläche entfernt.

Die Linienform in Abb. 5.14 unterscheiden sich stark bezüglich ihrer Symmetrie. Die Pt^0 -Linie zeigt eine starke Asymmetrie, wohingegen die oxidierte Spezies durch eine symmetrische Linie gekennzeichnet ist. Dies zeigt, dass es sich um ein nichtmetallisches Material handelt. Die Asymmetrie für die Pt^0 -Linie liegt für alle Proben im Bereich von $\alpha=0.3$, und damit deutlich höher, als der Literaturwert für Flächeproben.

Für diese erhöhte Asymmetrie sind verschiedene Ursachen möglich. Bereits Wertheim et al. beobachteten für ultrakleine Metallpartikel und Cluster eine Verschiebung der Peakenergie zu höheren Bindungsenergien und eine steigende Asymmetrie mit sinkendem Partikelradius an den Beispielen von Zinn [168], Gold [169], sowie Silber und Palladium [170]. Der Unterschied zwischen einem Photoemissionsprozess in einem nanoskopischen Partikel und einem makroskopischen Kristall besteht in der Neutralisierung der Ladung des photogenerierten Loches. Für einen sphärischen Partikel mit dem Radius R entsteht auf der Oberfläche eine Gegenladung mit einer Selbstenergie

$$E_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R}. \quad (5.12)$$

Diese muss das Photoelektron zusätzlich aufbringen, um den Partikel zu verlassen. Dieser Effekt tritt nicht auf, wenn die Ladung aus dem Substrat in einem hinreichend kurzen Zeitintervall ausgeglichen werden kann.

Die Platinpartikel nach Elektrodeposition auf Silicium werden in der Folge wie Zylinder der Höhe h behandelt. Damit ergibt sich aus Gl. 5.12 unter Berücksichtigung der Volumenverhältnisse von Kugeln und Zylindern für die Peakenergie des Partikels in Abhängigkeit seiner Fläche F

$$E_{peak}(F) = E_0 - \frac{e^2}{2\sqrt[3]{48\pi^2\epsilon_0}} \frac{1}{\sqrt[3]{hF}}, \quad (5.13)$$

wobei die Energien wie in der Doniach-Sunjic-Linienform (Gl.3.27) als kinetische Energien gegeben sind. Die Peakverschiebung nach Gl. 5.13 für zylindrische Partikel mit einer Höhe von 10 nm ist in Abb. 5.16(a) dargestellt. Ist die Dicke der Platinpartikel größer als die mittlere freie Weglänge der photogenerierten Elektronen in Platin, so ist ihr Beitrag an der Intensität des Pt4f-Spektrums proportional zu ihrer jeweiligen Fläche, unabhängig von der Dicke. Mit der Partikelverteilung aus Abb. 5.4(c) lässt sich damit die Peakform des Partikelensembles berechnen. Dies ist in Abb. 5.16(b) unter der Annahme dargestellt, dass das Einzelspektrum

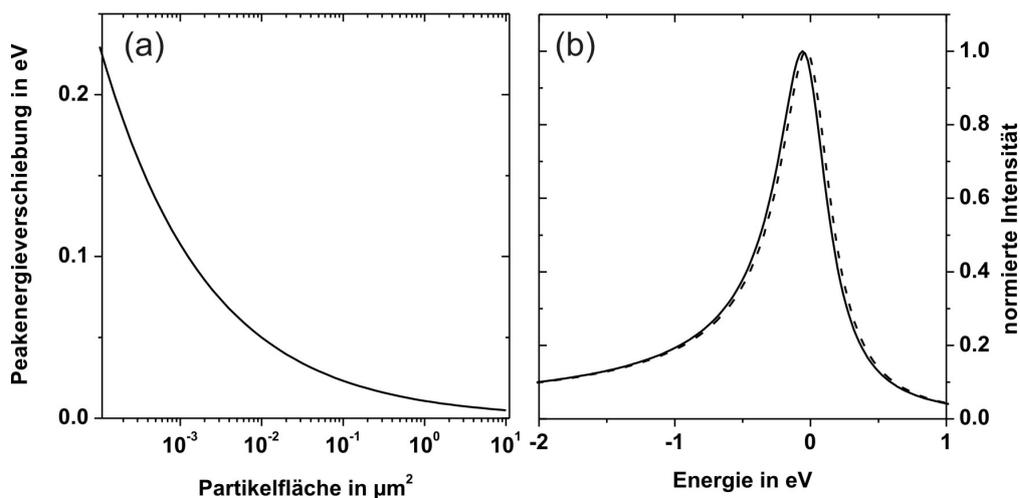


Abbildung 5.16 Einfluss der Partikelgrößen auf die Linienform von Pt4f-Spektren: (a) Verschiebung der Bindungsenergie von Platinzylindern mit einer Höhe von 10 nm in Abhängigkeit ihrer Fläche; (b) Vergleich der Linienform von Doniach und Sunjic (Gl. 3.27) mit $\alpha=0.19$ (gestrichelte Linie) und des Partikelensembles aus Abb. 5.4 (c) (durchgezogene Linie, siehe Text).

jedes Partikels eine Asymmetrie von 0.19 aufweist. Die Gegenüberstellung mit einem einzelnen Doniach-Sunjic-Peaks mit gleicher Asymmetrie zeigt lediglich eine leichte Verschiebung des Peakmaximums um 20 meV und keine sichtbar vergrößerte Asymmetrie. Die große Anzahl an quasi makroskopischen Partikeln mit $F > 0.01 \mu\text{m}$ dominieren die Linienform. Daher kann als Grund für die erhöhte Asymmetrie der Platin-Linie ein Größeneffekt nach Wertheim ausgeschlossen werden.

Neuere Arbeiten von Sun et al. und Zhou et al. führen die Peakverschiebung von Photoemissionslinien an Clustern auf die veränderten Bindungsverhältnisse der Oberflächenatome und veränderte Madlungspotentiale zurück [171, 172]. Auch dieser Effekt ist nur für Cluster mit maximal einigen 100 Atomen relevant und sollte bei den hier gezeigten Messungen keine Rolle spielen.

Wie in Abschnitt 3.2.3 dargestellt, steigt die Asymmetrie einer Rumpfniveaulinie mit der Elektronendichte an der Fermikante oder der Größe des Streupotentials an. Ersteres ist eine elementare Eigenschaft der elektronischen Struktur des Materials. Größen- und Quanteneffekte treten erst bei Partikelgrößen im Bereich der De-Broglie-Wellenlänge der Elektronen auf. Bei Pt-basierten Katalysatoren wurden von Tong et al. vergrößerte Fermi-Level-Zustandsdichten durch den Einfluss von chemisorbiertem CO nachgewiesen [173]. Dieser Effekt bleibt allerdings auf wenige Atomlagen an der Oberfläche begrenzt. Bei den hier ge-

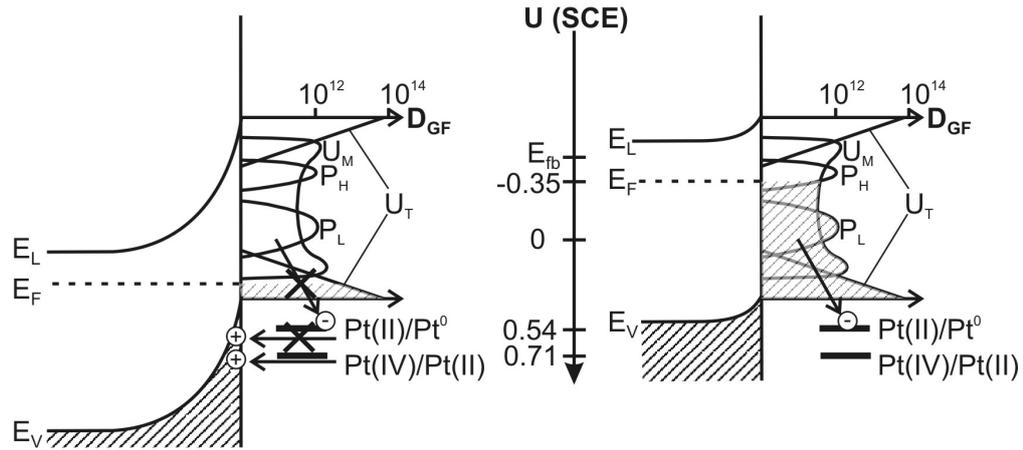


Abbildung 5.17 Banddiagramme zur Platin-Elektrodeposition auf Silicium, energetische Situation bei OCP (links) und bei -0.35 V (rechts) mit Lage und Bezeichnung der Grenzflächen-Zustandsdichten nach Flietner [174]. Mögliche Elektronentransferwege sind als Pfeile eingetragen.

messenen Spektren ist kein Absinken des Asymmetrieparameters mit steigender Austrittstiefe zu beobachten, wodurch der Einfluss von chemisorbierten Spezies auf den beobachteten Effekt ausgeschlossen werden kann.

Obenstehende Betrachtungen zeigen, dass sich der beobachtete Effekt der um 50 % vergrößerten Asymmetrie der Pt4f Linie von elektrochemisch abgeschiedenen Platininseln auf n-type Silicium nicht ohne Weiteres mit den etablierten Modellen erklären lässt. Dieses Problem kann im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

5.3. Grenzflächenzustände und oberflächenchemische Prozesse während der Platin-Elektrodeposition

Aus den vorangegangenen SRPES-Ergebnissen lässt sich auf die Elektronentransferprozesse und die Rolle von Oberflächenzuständen bei der Platin-Elektrodeposition schließen. In Abb. 5.17 ist die energetische Situation an der Grenzfläche bei OCP und bei -0.35 V gezeigt. Dabei sind die Grenzflächenzustände nach Flietner berücksichtigt [174]. Die Zustände U_T sind Ausläufer der Zustandsdichten und resultieren aus den veränderten Si-Si-Bindungslängen an der Oberfläche. Die Zustände in der Bandlücke wurden als Dangling Bonds in unterschiedlichen chemischen Umgebungen identifiziert. U_M ist der Dangling Bond $\bullet\text{Si} \equiv \text{Si}_3$, der besonders häufig auf Si (111) auftritt und dort mit dem P_b Zentrum identisch ist [175]. Auf der Si

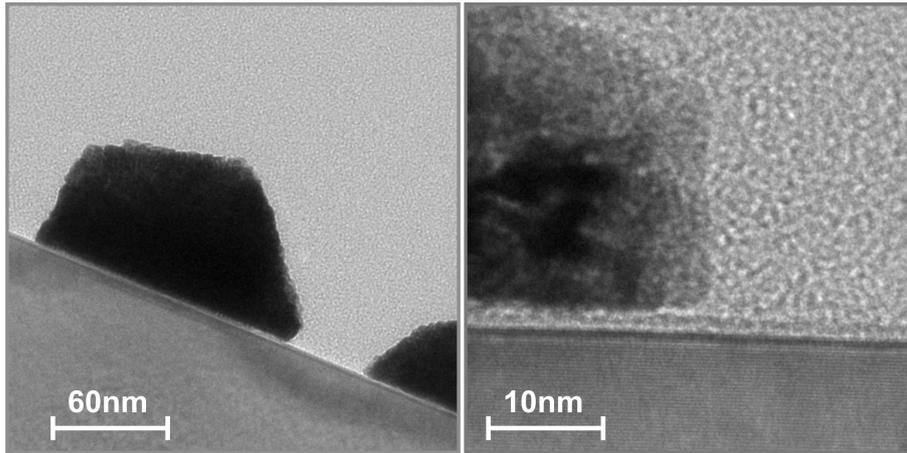
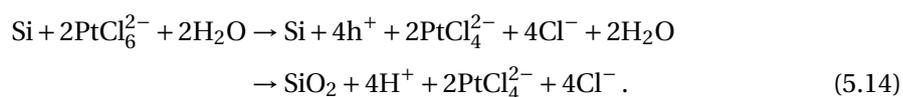


Abbildung 5.18 Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Pt-Partikels auf einem Si (111)-Substrat nach 10 s Pt-Elektrodeposition bei -0.35 V. Eine amorphe Zwischenschicht von 2–3 nm Dicke ist erkennbar.

(100)-Oberfläche ist diese Spezies der Zustand P_{b0} . Die Zustände P_H werden durch die Spezies $\bullet\text{Si} \equiv \text{Si}_2\text{O}$ gebildet, die Zustände P_L durch die Zustände $\bullet\text{Si} \equiv \text{SiO}_2$, die auf Si (100) den P_{b1} Zustand bildet. Es ist bekannt, dass bei initieller Oxidbildung dieser Zustand auch auf Si (111) Oberflächen auftritt [176]. Der letzte mögliche Dangling Bond $\bullet\text{Si} \equiv \text{O}_3$, ein Defekt im Siliciumoxid, liegt energetisch über der Leitungsbandkante von Silicium, und trägt daher nicht zur Elektrodeposition bei.

Bei OCP sind die Dangling Bond Oberflächenzustände nicht gefüllt. Die Probe oxidiert, es findet aber keine Platinabscheidung statt. Die Oxidation der Probe findet durch Löcherinjektion von Pt(IV) ins Valenzband statt. Diese Löcher bleiben aufgrund der großen Bandverbiegung an der Oberfläche und führen in Anwesenheit von Wasser zur Oxidation:



Die weitere Reduktion von Pt(II) zu Pt findet nicht statt, SRPES zeigt kein Platin auf der Oberfläche. Die erste Reduktionsreaktion $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)}$ hat der zweiten $\text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt}^0$ gegenüber ein um 160 meV höher liegendes Potential. Sind die Austauschströme für die Oxidation und die Reduktion $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(II)}$ genügend klein, so wird vorwiegend an der Oberfläche befindliches Pt(IV) reduziert. Die Reaktion 5.14 wird mit zunehmender Zeit durch das bereits gebildete Oxid gehemmt und die Pt(II) Konzentration an der Oberfläche sinkt. Platin-Abscheidung findet nicht statt.

Wird das Potential nun kathodisch verschoben, so entspricht das einer Anhebung des Fermi-niveaus, so dass die Grenzflächenzustände besetzt werden. Ein Anstieg des Abscheidestroms findet bereits bei Erreichen der Zustände P_L statt und erreicht sein Maximum bei den Zuständen P_H . An der Bildung beider Zustände sind oxidierte Siliciumatome beteiligt. Die Überspannung der Grenzflächenzustände zur den Abscheideniveaus ist so groß, dass beide Reduktionsprozesse ablaufen können. Die direkt nach in Kontakt bringen der Probe mit der Lösung stattfindende Oxidation spielt also eine wichtige Rolle bei der initiellen Platin-Deposition.

Mit TEM wurden Querschnitte von Si (111) Oberflächen nach 10 s Pt-Elektrodeposition bei einem Potential von -0.35 V genommen, die Ergebnisse sind in Abb. 5.18 gezeigt.² Die Netzebenen des Silicium-Substrats sind dabei deutlich erkennbar, ebenso wie ein abgeschiedener Pt-Partikel. Auf der Oberfläche ist ein amorpher Film erkennbar. Er liegt zwischen Silicium und Pt-Partikel. Es ist zu vermuten, dass es sich bei diesem Film um das gemessene Oxid handelt.

Daher lässt sich für die initiale Pt-Deposition folgendes Reaktionsschema annehmen. Die Oberfläche wird unmittelbar nach Kontakt mit der Lösung durch Löcherinjektion oxidiert (Gl. 5.14). Dieser Oxidationsprozess findet besonders an Knicken in den Terrassenkanten statt (Kink-Sites), an welchen nur zweifach rückgebundene Siliciumatome lokalisiert sind. Exemplarisch ist in Abb. 5.19 der Oberflächenzustand an der Kink-Site dargestellt, der durch Sättigung des Dangling Bonds des Zustandes P_H durch eine OH-Gruppe entsteht. Der doppelt tetraedische Pt-Komplex ersetzt die OH-Gruppe unter Beteiligung von 2 Elektronen und unter Freisetzung eines Wassermoleküls und eines weiteren Liganden. Dieser Ligand ist der einzige, der noch als Cl vorliegen kann, wenn die entstehende adsorbierte Pt-Spezies $Pt(H_2O)_4^{2+}$ sein soll, wie die gemessenen Platinspektren nahelegen. Ein weiterer Zweielektronen-Ladungstransfer reduziert den Komplex weiter zu Pt und die restlichen vier Liganden werden in Lösung gegeben.

²Dünnschliff und TEM-Aufnahme durchgeführt von Frau Ulrike Bloeck.

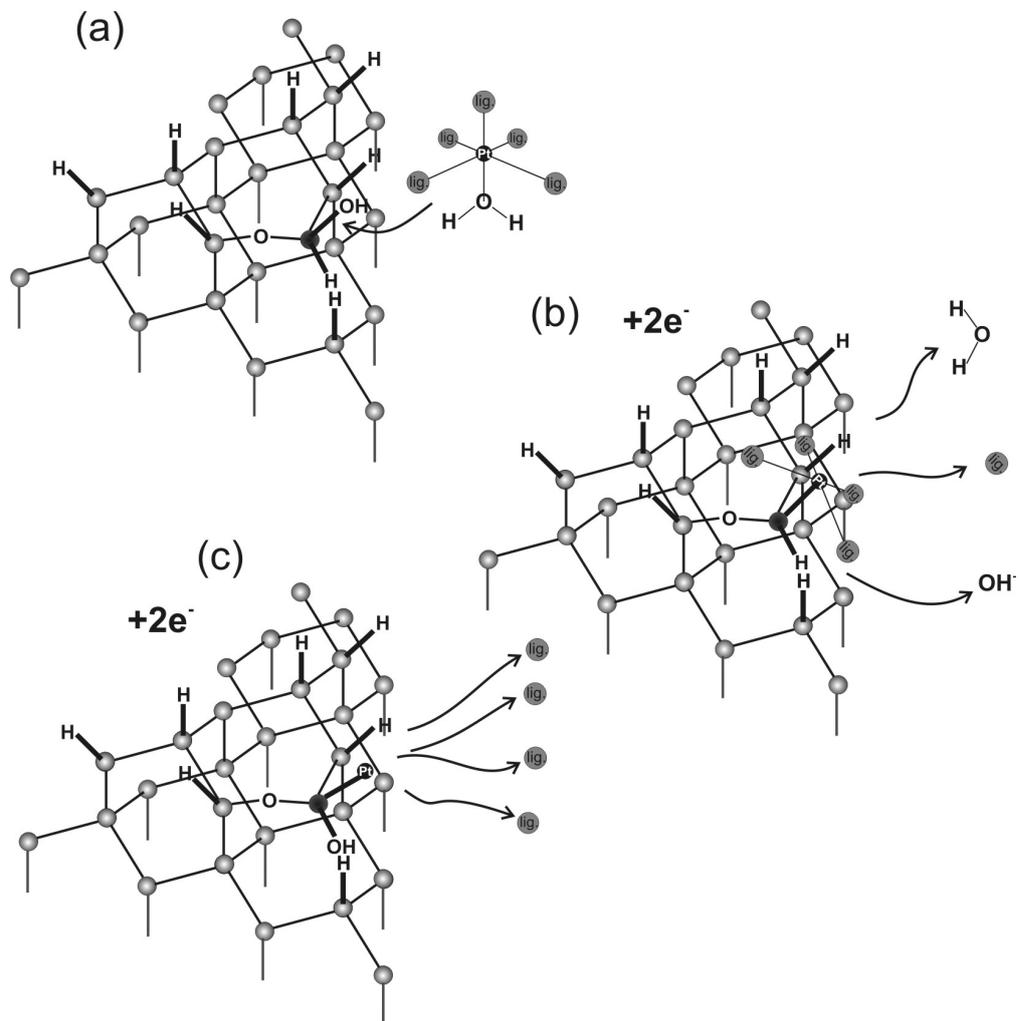


Abbildung 5.19 Initieller Pt-Abscheidungsprozess an einer Si-Kink-Site: (a) Oxydierte Kink-Site mit OH-Gruppe und $\text{PtCl}_{6-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{(2-x)-}$ -Komplex ($x = 1 - 6$); (b) Substitution der OH-Gruppe und Freisetzung zweier Liganden durch Zweielektronen-Transferreaktion; (c) Reduktion des gebundenen Tetra-Komplexes zu Pt^0 unter Freisetzung der restlichen Liganden.

6. Effektive photoelektrochemische Nanoemitter-Solarzellen

Die Prinzipien bei der Präparation von Nanoemitter-Strukturen mit Hilfe elektrochemischer Strukturen wurden in Abschnitt 2.2 dargestellt. Ein erfolgreiches Präparationsprotokoll und die elektrochemischen Eigenschaften der daraus entstehenden Strukturen werden in diesem Kapitel vorgestellt. Die in Abb. 2.5 dargestellten Schritte wurden elektrochemisch durchgeführt und die so präparierten Siliciumelektroden in Redox-Elektrolyten auf ihre Eignung für die elektrochemische Energieumwandlung getestet. Für alle Untersuchungen in diesem Kapitel wurden die gleichen n-Silicium (100) Wafer wie in Kapitel 4 genutzt.

6.1. Elektrochemische Präparation der Nanoemitter-Strukturen auf Si(100)-Substrat

Wie in Kapitel 4 dargestellt wurde, können anodische Stromoszillationen genutzt werden, um skalierbare, poröse Oxidschichten direkt aus einem Silicium-Substrat zu wachsen. Dafür müssen die Stromoszillationen bei ca. $1/5$ des Stromanstiegs unterbrochen werden.

In Abb. 6.1 ist ein anodischer Potentialscan auf einer H-terminierten n-Si (100) Probe sowie auf einer Probe mit einer nanoporösen SiO_2 -Maske nach Stromoszillationen bei 6 V in 0.1 M NH_4F (pH=4.0) bei 20 mW cm^{-2} Beleuchtung gezeigt. Bei beiden Proben steigt der Strom bis zu einem Peakpotential an, das bei -1.0 V für die H-terminierte Probe bzw. -0.85 V für die Probe nach Stromoszillationen liegt, und fällt danach ab. Dieses Verhalten ist auf eine Passivierung der Oberfläche zurückzuführen, die ca. 0.3 V anodisch von OCP beginnt [177].

Eine Probe nach Stromoszillationen wurde dann 20 min lang unter Anlegen eines Potentials von -0.85 V geätzt. Der Stromverlauf für diesen elektrochemischen Ätzprozess ist in Abb. 6.2 dargestellt. Der initiale Strom von $33 \mu\text{A cm}^{-2}$ fällt innerhalb der ersten 30 s auf einen Wert von ca. $5 \mu\text{A cm}^{-2}$ ab, und erreicht letztendlich nach ca. 3 min einen leicht schwankenden Wert um $3 \mu\text{A cm}^{-2}$. Bei diesem Potential finden die chemischen und anodischen Ätzprozesse (vgl. Abb. 2.6) gleichzeitig statt. Der Abfall des anodischen Stroms in Abb. 6.2 zeigt, dass das angelegte Potential im Übergang zum Passivierungsbereich liegt. Die tatsächliche Ätzra-

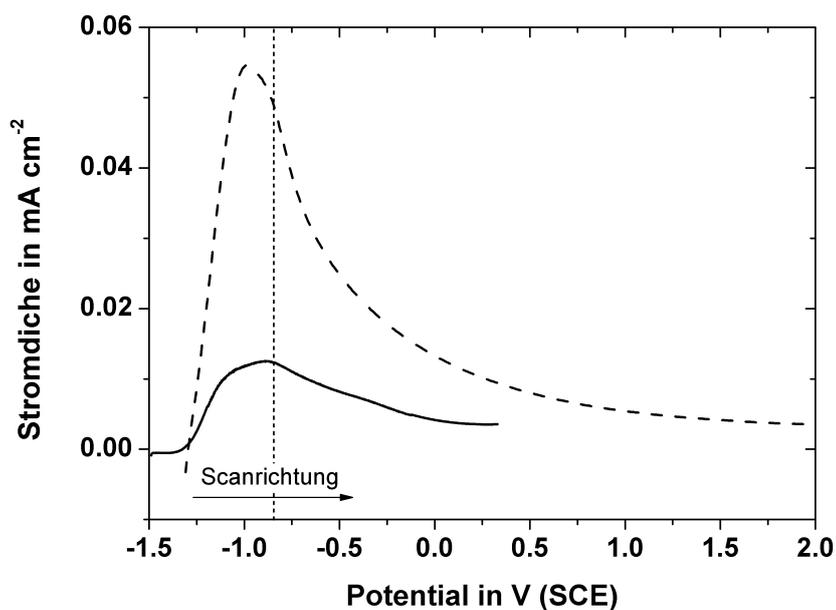


Abbildung 6.1 Potentialscans in 4 M NaOH im Dunkeln von H-terminiertem n-Si (100) (gestrichelte Linie) und n-Si (100) nach anodischen Stromoszillationen ($U=6\text{ V}$, $0.1\text{ M NH}_4\text{F}$ (pH=4.0), 20 mW cm^{-2}).

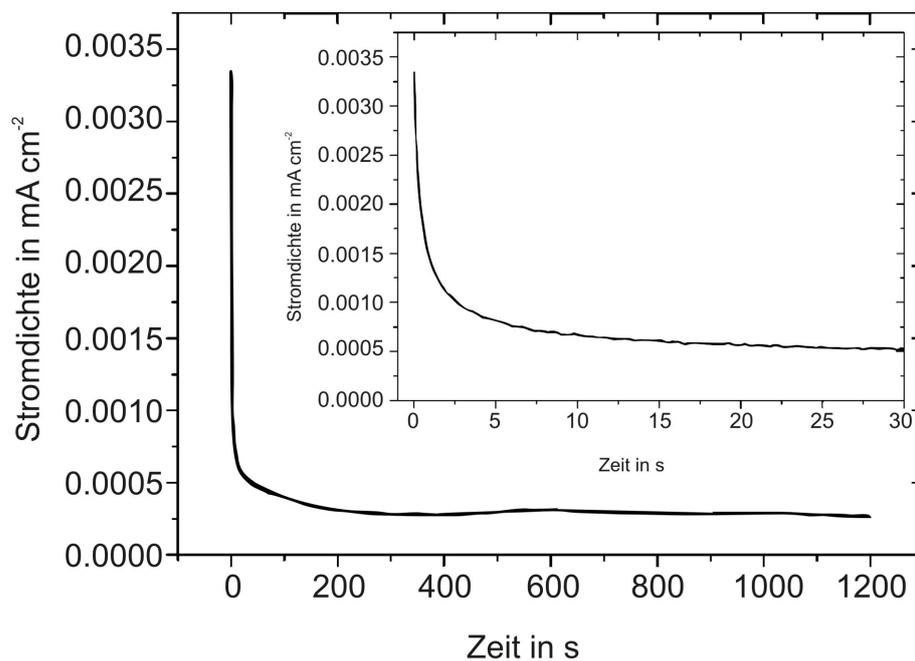


Abbildung 6.2 Stromverlauf des NaOH-Ätzprozesses zur Porenvertiefung ins Silicium-Substrat. Der Inset zeigt den Anfangsverlauf der gleichen Kurve.

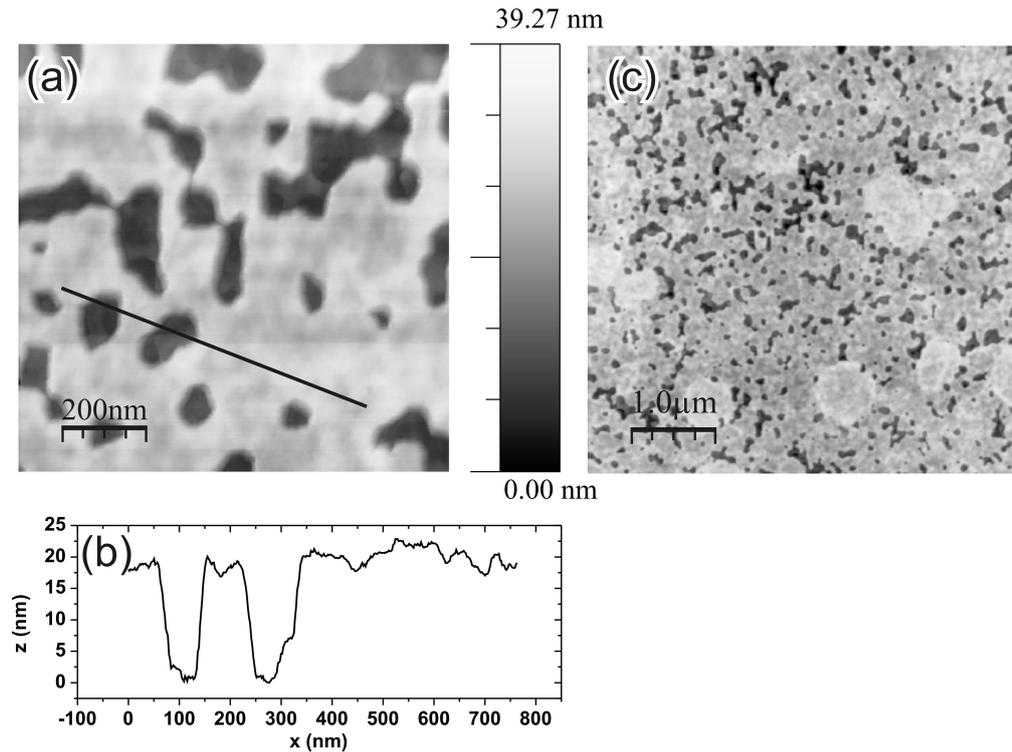


Abbildung 6.3 CM-AFM-Bild einer Si (100) Probe nach: Stromoszillationen in 0.1 M NH_4F , 6 V, 20 mW cm^{-2} ; Ätzen in 4 M NaOH, -0.85 V , dunkel; 5 s HF-Dip (50 %): (a) hohe Vergrößerung mit erkennbarer Lochstruktur; (b) Höhenprofil entlang der durchgezogenen Linie; (c) Übersichtsaufnahme mit porösen und nichtporösen Flächen.

te lässt sich dadurch steuern. Es ist anzunehmen, dass an der Silicium|Elektrolyt-Grenzfläche eine sehr dünne oxidierte Schicht besteht.

Die resultierende Probe wurde in 50 % HF für 5 s geätzt, um den Oxidfilm zu entfernen. Die verbleibende Silicium-Oberfläche wurde dann mit Contact-Mode AFM untersucht (Abb. 6.3). Dabei sind Löcher im Substrat mit ca. 20 nm Tiefe erkennbar. Einige Löcher zeigen eine erheblich größere laterale Ausdehnung, als die ursprünglichen Oxidmasken, ein Zeichen für ein beginnendes Unterätzen der Oxidschicht. Zu langes Ätzen in NaOH zur Porenvertiefung geht mit einem Anstieg des Stroms einher, was sich aus der Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Fläche erklärt. Die Oxidmaske wird unterätzt und die freie Siliciumfläche steigt. Der Stromverlauf ist folglich ein wichtiger Kontrollparameter um die Grenze zwischen Porenvertiefung und Entfernung der Oxidmaske zu bestimmen.

Auf der Übersichtsaufnahme (b) sind Bereiche verschiedener Topographien erkennbar. Durch die vergleichsweise niedrige Lichtintensität bei den Oszillationen fand keine vollstän-

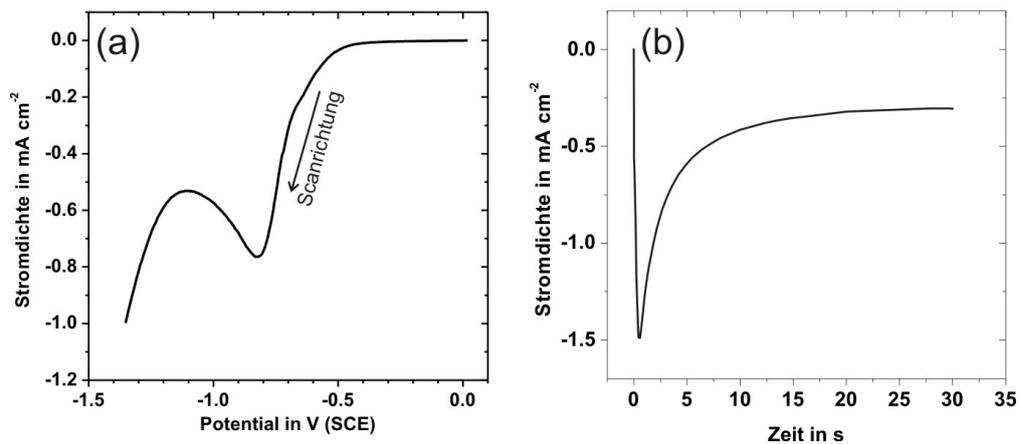


Abbildung 6.4 Platin-Elektrodeposition in 1 mM $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 0.1 M K_2SO_4 zur Präparation einer Nanoemitter-Struktur nach anodischen Stromoszillationen und Potentialvertiefung: (a) I-U-Kurve zur Bestimmung des Abscheidepotentials, 20 mV s^{-1} ; (b) Einfachpuls-Abscheidung bei -0.8 V .

dige Synchronisation der Oberfläche statt. Nichtporöse Flächen liegen leicht höher als der Rest der Oberfläche, erkennbar an der helleren Färbung. Diese Flächen befinden sich dementsprechend noch in einem früheren Zeitpunkt des Ätzprozesses im Oszillationszyklus. Dies zeigt die Wichtigkeit einer guten Synchronisation der gesamten Oberfläche für die Präparation der Nanoemitter-Strukturen, was bspw. durch eine hohe Lichtintensität erreicht werden kann (vgl. Abschnitt 4.2).

Versuche einer rein chemischen Porenvertiefung in alkalischen Lösungen waren nicht erfolgreich, da sich sehr schnell inverse Pyramiden mit Seitenflächen in den (111)- und (110)-Richtungen bildeten, ein bekanntes Phänomen bei alkalischem Ätzen von Si (100)-Proben.

Auf die so präparierte Elektrode wurde schließlich in 1 mM $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ + 0.1 M K_2SO_4 Platin abgeschieden. Da die Metallreduktion auf n-Si mit Majoritätsladungsträgern stattfindet, wurde die Metallabscheidung im Dunkeln durchgeführt. Zur Bestimmung eines geeigneten Abscheidepotentials wurde zunächst eine Strom-Spannungs-Kurve aufgenommen, wie in Abb. 6.4(a) dargestellt. Dabei ist ein kathodischer Peak bei -0.8 V erkennbar gefolgt von einem erneuten Ansteigen des kathodischen Stroms ab ca. -1.1 V . Rechts des Peaks ist eine kleine Schulter zu erkennen, die bei -0.5 V beginnt. Dieser Stromverlauf deutet darauf hin, dass die freie Siliciumoberfläche durch den vorherigen alkalischen Ätzprozess bereits leicht oxidiert ist, wie ein Vergleich mit Abb. 5.13 zeigt. Dies ist u. U. vorteilhaft für die elektronische Qualität des später zu bildenden Halbleiter|Metall-Kontakts, das metallinduzierte Grenzflächenzustände unterdrückt werden.

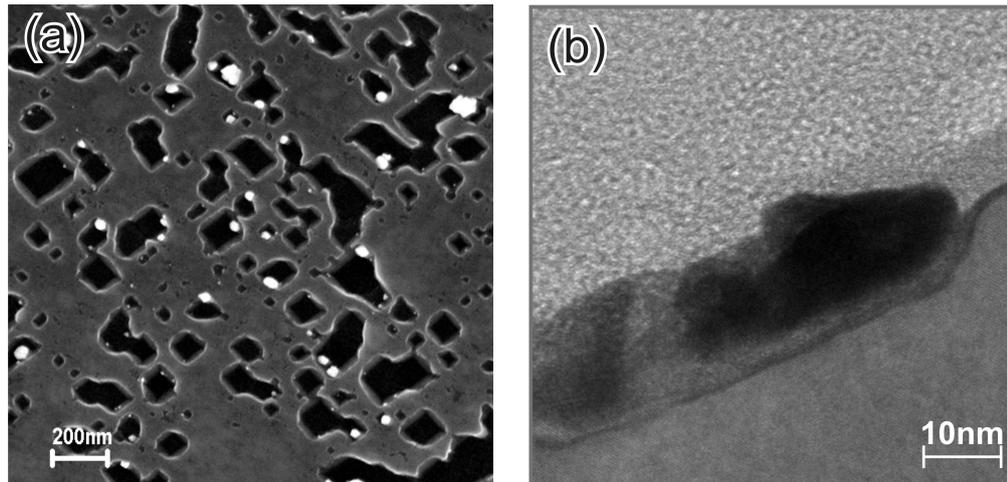


Abbildung 6.5 Nanoemitter-Elektrode auf Basis von Si (100): (a) REM-Aufnahme (Sekundärelektronen, InLense-Detektor); (b) TEM-Aufnahme einer mit Platin gefüllten Pore im Querschnitt.

Der detaillierte Prozess der Platin-Abscheidung wird in Abschnitt 5.1 untersucht. Wie dort gezeigt wird, entspricht der Strompeak bei -0.8 V der Protonenreduktion 5.2 und der Stromanstieg jenseits -1.1 V der Wasserspaltung 5.3. Die Schulter anodisch des ersten Peaks entspricht dem Einsatz der Platin-Abscheidereaktion 5.1. Dieser späte Einsatz der Pt-Deposition zeigt, dass sich auf dem Boden der Poren nach dem alkalischen Ätzschritt ein dünnes Oxid befindet. Bei einem Potential von -0.8 V treten folglich die Platin-Abscheidung und die Wasserstoffentwicklung gleichzeitig auf. Die tatsächliche Platinabscheidung zur Präparation der Nanoemitter-Elektrode fand bei einem Potential von -0.8 V statt (Abb. 6.4(b)). Der Strom steigt dabei zunächst 1 s lang an. Dies entspricht dem Wachstum der Platinnuklei in den Poren. Mit wachsender Platinfläche auf der Elektrode steigt auch der Strom der Wasserstoffentwicklung an. Der folgende Abfall des Stroms ist diffusionsbedingt.

Das abgeschiedene Platin findet sich in den vertieften Poren der Silicium-Maske wieder, wie in der REM-Aufnahme einer mit gleichem Protokoll präparierten Probe in Abb. 6.5(a) zu sehen ist. Die vergrößerten rechteckigen Poren zeigen beginnendes Unterätzen der Oxidschicht bei dieser Probe. Dabei sind nicht alle Poren mit Platin gefüllt. Freie Silicium-Flächen werden im Betrieb als PECS allerdings innerhalb kurzer Zeit durch die photogenerierten Löcher oxidiert. Im TEM-Querschnitt Abb. 6.5(b) ist ein Platin-Partikel zu sehen, der eine geätzte Pore ausfüllt¹. Der Partikel hat eine Höhe von ca. 15–20 nm. Die unregelmäßige Färbung des Pt-Partikels und nicht erkennbare Netzebenen deuten auf amorphes Material hin.

¹Dünnschliff und TEM-Aufnahme von Frau Ulrike Bloeck

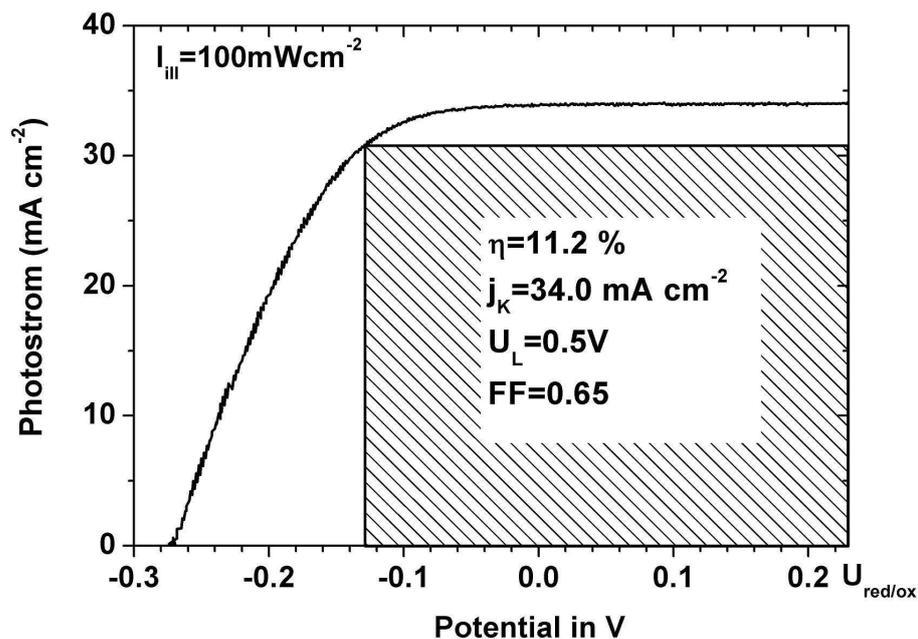


Abbildung 6.6 Kennlinie der besten Nanoemitter-Solarzelle unter 100 mW cm^{-2} Beleuchtung in I^-/I_3^- -Redoxelektrolyt.

Zwischen den Pt-Partikeln und dem Substrat ist die ultradünne Oxidschicht erkennbar, die in den Photoemissionsexperimenten nachgewiesen werden konnte. Diese Schicht trennt die evaneszenten Elektronenwellen des Metalls vom Halbleiter und verringert entsprechend die Anzahl metallinduzierter Grenzflächenzustände.

6.2. Photovoltaische Eigenschaften der Nanoemitter-Elektroden

Die wie im vorangehenden Abschnitt beschriebene präparierte Elektrode wurde in 3-Elektroden-Anordnung unter Beleuchtung von 100 mW cm^{-2} auf ihre photovoltaischen Eigenschaften hin untersucht. Als Redox-Elektrolyt diente Jod-Jodid in einer sauren Lösung aus $2.5 \text{ M KI} + 2 \text{ M HI} + 50 \text{ mM I}_2$. Das Redox-Paar in der Lösung ist dabei I^-/I_3^- . Dadurch findet an der beleuchteten Arbeitselektrode die Reaktion



statt. Die oxidierte Spezies wird dann an der Gegenelektrode reduziert, so dass ein regenerativer Prozessablauf gewährleistet ist. Das Redox-Potential des Elektrolyten kann zwischen

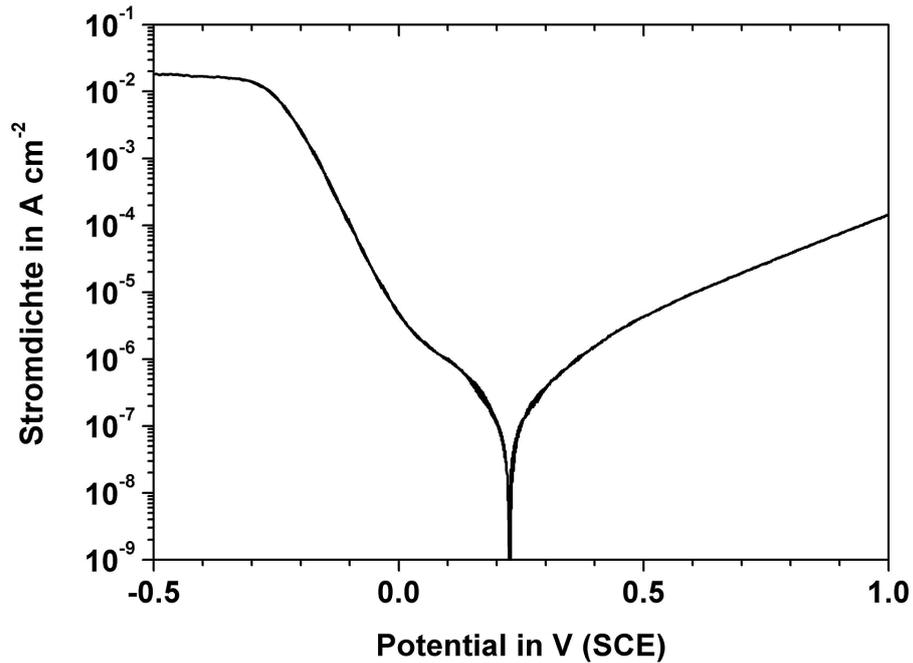


Abbildung 6.7 Dunkelstromverhalten der in Abb. 6.6 gezeigten Nanoemitter-Solarzelle in in I^-/I_3^- -Redoxelektrolyt.

Gegen- und Referenzelektrode bestimmt werden und liegt bei +0.23 V. Dieses Potential ist das Referenzpotential, gegen das die Effizienz der Elektrode bestimmt werden muss. Die Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abb. 6.6 dargestellt. Die Elektrode hat einen Wirkungsgrad von $\eta = 11.2\%$, die Photospannung beträgt $U_L = 500$ mV, der Photostrom $j_k = 34.0$ mA cm⁻². Der Arbeitspunkt liegt bei -0.13 V (SCE). Daraus ergibt sich ein Füllfaktor $FF = 0.65$.

In Abb. 6.7 ist das Dunkelstromverhalten dargestellt. Das OCP liegt beim Redox-Potential von 0.23 V. Das Verhalten anodisch von OCP entspricht dem einer Diodenkennlinie (Gl. 2.4). Der Sperrsättigungsstrom, der sich aus linearer Approximation des anodischen Stromastes auf 0.23 V ergibt, beträgt $62 \mu\text{A cm}^{-2}$. Kathodisch von OCP sind zwei lineare Anstiege des Stroms im halblogarithmischen Plot erkennbar. Die erste Steigung direkt kathodisch von OCP entspricht der Rückreaktion von 6.1. Bei ca. -0.1 V setzte dann die Wasserstoffentwicklung ein (Gl. 5.2), die einen Sättigungswert von ca. 20 mA cm⁻² erreicht. Dieser Wert wird hauptsächlich durch die Belegung der Elektrode durch die gebildeten Wasserstoffbläschen bestimmt.

7. In Situ-Charakterisierung der Nanoemitter-Solarzelle

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, eignet sich die Nanoemitter-Struktur, um effiziente solarenergieumwandelnde Halbleiterbauteile zu realisieren. Die besondere Struktur ihrer Oberfläche, die bis auf den geringen Flächenanteil der Nanoemitter vollständig passiviert ist, führt zu spezifischen elektronischen Eigenschaften dieses Typs von Oberflächen. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Oberflächenstruktur auf die elektronischen Eigenschaften der Nanoemitter-Elektrode untersucht und diskutiert.

7.1. Elektronische und optische Eigenschaften der Nanoemitter-Elektrode

In Abb. 7.1 ist der Mott-Schottky-Plot einer Nanoemitter-Elektrode abgebildet. Das Flachbandpotential ergibt sich aus der linearen Extrapolation zu -0.32 V. Aus der Steigung der Geraden lässt sich idealer Weise die Dotierung des Materials bestimmen. Dies ergibt bei dieser Messung $1.3 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, was einem spezifischen Widerstand von ca. $1.5 \Omega \text{ cm}$ entspricht. Dies liegt an der oberen Grenze der Herstellerangabe des Wafers. Nach Gl. 1.3a liegt damit das Fermi-niveau 0.25 eV unterhalb der Leitungsbandunterkante.

Der kapazitive Effekt bei der Impedanzmessung ist über die gesamte Elektrode hinweg hauptsächlich durch die oxidbedeckten Flächen zwischen den Nanoemittern bestimmt. Dabei lässt sich der tatsächliche Potentialabfall über der Raumladungszone durch ein Modell in Reihe geschalteter Kondensatoren aus Gl. 1.15 berechnen. Die Kapazität des Oxids beträgt nach Gl. 1.14 ca. $0.4 \mu\text{F cm}^{-2}$ und ist damit um ca. eine Größenordnung kleiner als die der Helmholtz-Schicht. Dabei wurde eine Oxiddicke von 10 nm angenommen. Die statische DK von Siliciumoxid beträgt $\epsilon_{\text{SiO}_2}=3.9$, ist für anodische Oxide aber höher aufgrund der weniger kompakten Struktur und aufgrund von Einschlüssen polarer Gruppen [178]. In diesem Fall wurde $\epsilon_{\text{SiO}_2}=5$ angenommen. In der Folge wird daher der Potentialabfall über der Helmholtz-

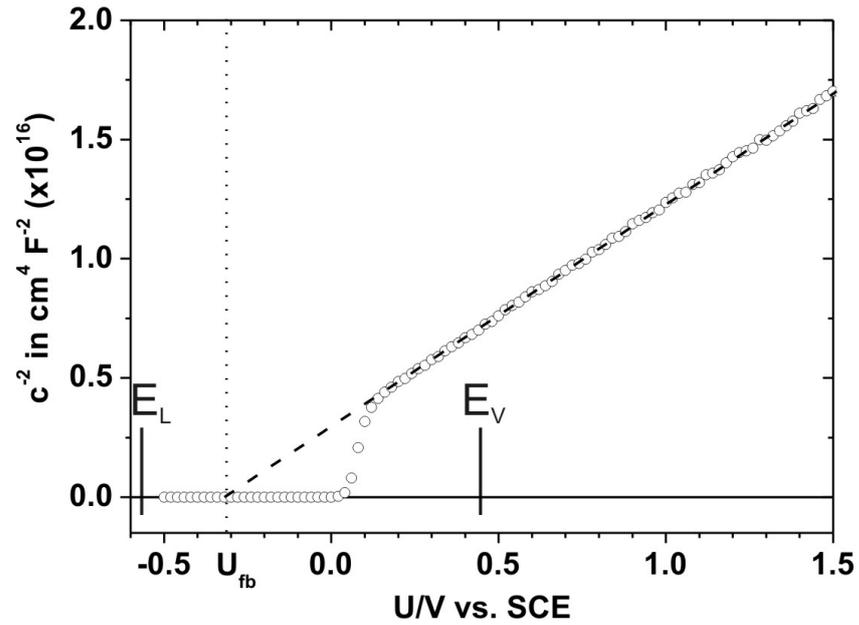


Abbildung 7.1 Mott-Schottky-Plot einer Nanoemitter-Solarzelle in Γ^-/I_3^- -Redoxelektrolyt im Dunkeln. Das Flachbandpotential ergibt sich gemäß Gl. 3.3 zu $U_{fb} = -0.32\text{V}$.

schicht vernachlässigt. Es gilt also

$$\begin{aligned}
 U_{ges} &= U_{ox} + U_{HL} \\
 &= \frac{Q}{C_{ox}} + U_{HL} \\
 &= \frac{U_{HL}C_{HL}}{C_{ox}} + U_{HL}, \\
 &= \frac{1}{C_{ox}} \sqrt{\frac{q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D}{2}} U_{HL} + U_{HL}, \tag{7.1}
 \end{aligned}$$

wobei zur Vereinfachung alle Potentiale von U_{fb} aus gegeben sind. Der letzte Schritt erfolgt durch Einsetzen der Kapazität der Verarmungsschicht (Gl. 1.16) für die Halbleiterkapazität C_{HL} und nimmt einen n-dotierten Halbleiter an. Es ergibt sich durch Lösen der quadratischen Gleichung 7.1

$$U_{HL} = \frac{4C_{ox}U_{ges} - \sqrt{q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D} \sqrt{q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D + 8C_{ox}U_{ges}} + q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D}{4C_{ox}}. \tag{7.2}$$

In Abb. 7.2 ist der Anteil des Potentialabfalls über der Raumladungszone $\frac{U_{HL}}{U_{ges}}$ für verschie-

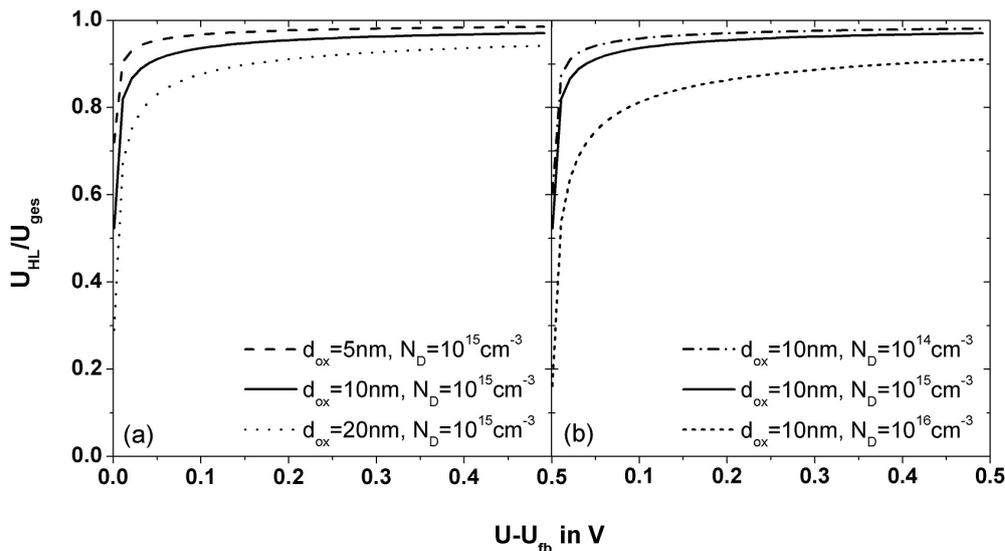


Abbildung 7.2 Anteil des Potentialabfalls über der Verarmungszone in Abhängigkeit vom Gesamtpotentialabfall für einen n-Halbleiter: (a) Variation der Oxidschichtdicke; (b) Variation der Dotierstoffkonzentration im Halbleiter. Es wurde $\epsilon_{\text{SiO}_2}=5$ angenommen.

dene Parameter geplottet. Dabei wird deutlich, dass nur im Bereich $U - U_{fb} < 0.05$ ein Großteil des Potentials über der Oxidschicht abfällt. Für $U - U_{fb} > 0.05$ verhält sich das System ähnlich einem Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt, bei dem das Potential über der Raumladungszone des Halbleiters abfällt. Dabei fällt umso weniger Potential über dem Oxid ab, je dünner die Oxidschicht ist, da dadurch die Kapazität der Oxidschicht steigt. Ebenso verhält es sich, je geringer die Dotierung des Halbleiters wird, da dadurch die Ausdehnung der Raumladungszone größer und die Kapazität der Raumladungszone kleiner wird. Dieser potentialabhängige Potentialabfall im Halbleiter führt zu einer zusätzlichen Verstärkung des Abweichens vom Mott-Schottky-Verhalten leicht anodisch vom Flachbandpotential in Abb. 7.1. Die geringere Bandverbiegung bei kleinen Spannungen führt zu einer größeren Kapazität als im idealen Fall angenommen, und dadurch zu einem Abfall im Mott-Schottky-Plot.

Bei Variation des Redox-Potentials verändert sich die erzielbare Photospannung an der Nanoemitter-Elektrode. In Abb. 7.3 ist die Photospannung in Abhängigkeit des Redoxpotentials gezeigt. Für die Messungen wurden die Redoxpaare I^-/I_3^- , Br^-/Br_2 , $\text{Fe}^{2+/3+}$ und $\text{Ce}^{3+/4+}$ genutzt. Die Zusammensetzung dieser Elektrolyte ist in Tabelle 3.1 unter Nr. 5–7 gegeben. In den gleichen Elektrolyten wurde das Flachbandpotential der Elektrode bestimmt. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang sowohl von U_{photo} als auch von U_{fb} vom Redoxpotential

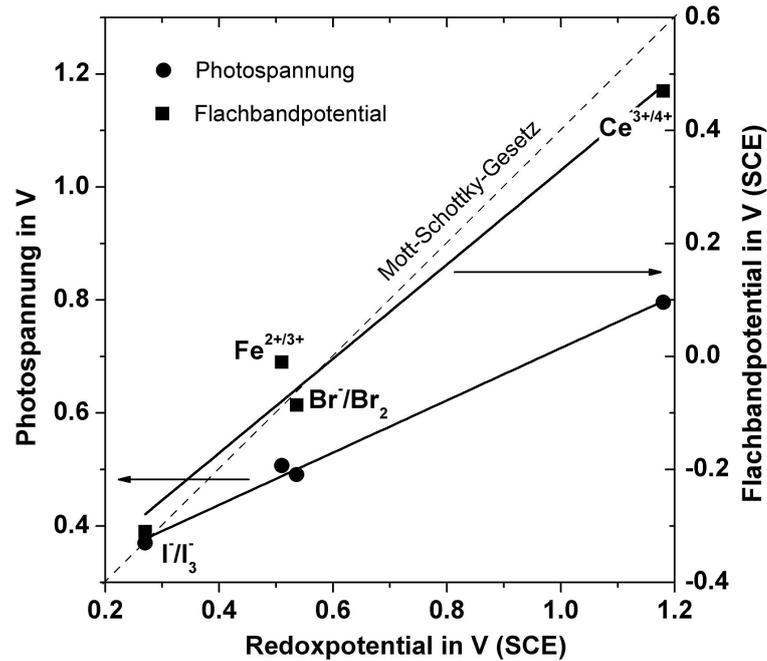


Abbildung 7.3 Abhängigkeit der Photospannung einer Nanoemitter-Solarzelle vom Redox-Potential des Elektrolyten unter 50 mW cm^{-2} Beleuchtung und des Flachbandpotentials im Dunkeln. Die Daten lassen sich mit einer Steigung $S_{U_{photo}}=0.46$ bzw. $S_{U_{fb}}=0.83$ anpassen. Eine Gerade mit der Steigung $S_{\Phi}=1$ entsprechend dem Mott-Schottky-Gesetz für den Photostrom (Gl. 1.5) ist als Vergleich gegeben.

über den gesamten Bereich. Ein linearer Fit der Messpunkte ergibt

$$U_{photo} = 0.46U_{redox} + 0.25V \quad (7.3)$$

$$U_{fb}(\text{vs.SCE}) = 0.83U_{redox} - 0.50V. \quad (7.4)$$

Der niedrige Wert für die Steigung der Photospannung mit dem Redoxpotential ist ein deutliches Zeichen für Fermilevel-Pinning an der Oberfläche, ähnlich dem am Halbleiter-Metall-Kontakt. Für den Halbleiter-Elektroly-Kontakt kann aus der Steigung von U_{photo} die Dichte der Grenzflächenzustände wie in Gl. 2.11 bestimmt werden [179]. Dabei muss man davon ausgehen, dass die Bandverbiegung vollständig rückgängig gemacht wird. Die Bandverbiegung im Kontakt mit dem Redox-Elektrolyten ergibt sich in diesem Fall aus der Differenz von Flachbandpotential und Redoxpotential, d.h.

$$\Psi_B = eU_{redox} - eU_{fb} = 0.17eU_{redox} + 0.50V. \quad (7.5)$$

Gl. 2.11 lässt sich leicht zu

$$D_{GF} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_\delta (1 - S_\Phi)}{e^2 \delta_{GF} S_\Phi} \quad (7.6)$$

umformen. Als Dicke der Schicht der Oberflächenzustände werden in der Literatur Werte im Bereich von Atomlagen gegeben. In diesem Fall wird $\delta_{GF} = 3\text{Å}$ angenommen. Für die DK dieser Schicht wird meist $\varepsilon_\delta = 1$ angenommen. Nach Einsetzen der Steigung $S_\Phi = 0.17$ ergibt sich in diesem Fall eine Grenzflächenzustandsdichte $D_{GF} = 9 \cdot 10^{13} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dieser Wert kann aufgrund der gemachten Annahmen nur als grobe Abschätzung gesehen werden. Er ist für eine gute Photoelektrode außergewöhnlich hoch. Dass die Nanoemitter-Elektrode dennoch gute Wirkungsgrade erreicht, liegt in ihrer Struktur begründet, wie im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

Weiteren Aufschluss über die Grenzflächeneigenschaften und der Ladungsträgerverluste der Nanoemitter-Solarzelle geben Photostrommessungen. Diese wurden mit dem in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Aufbau zur monochromatischen Photoelektrochemie durchgeführt. Um den Einfluss kapazitiver Ströme gering zu halten wurden niedrige Chopperfrequenzen um die 10 Hz und lange Zeitkonstanten von 3 s am Lock-In-Verstärker gewählt. Die Jodkonzentration in der Lösung wurde auf 0.5 mM reduziert, weil das I_3^- -Ion für Wellenlängen kleiner 500 nm stark absorbiert. Dies stellt kein Problem für die Messungen dar, da an der Arbeitselektrode die Oxidationsreaktion 6.1 abläuft. Die geringe Jodmenge reicht aus um ein stabiles Redoxpotential zu definieren. Die Absorption der Lösung wurde mit einem UV-VIS-Spektrometer (PERKIN-ELMER Lambda 950) gemessen und die gemessenen Stromwerte mit den daraus bestimmten Absorptionskoeffizienten normiert. Ebenso wurde das Lampenspektrum, das gerade im Bereich 800–1000 nm starke diskrete Linien aufweist, separat gemessen und aus den Messdaten herausgerechnet.

Die Ergebnisse für eine Nanoemitter-Elektrode mit 10.8 % Wirkungsgrad (bei 10mW cm^{-2}) sind in Abb. 7.4 gezeigt. Die Elektrode zeigt bei angelegtem Redoxpotential eine starke Wellenlängenabhängigkeit (a), dies entspricht Kurzschlussbedingungen. Die Mott-Schottky-Analyse dieser Probe ergibt ein Flachbandpotential von -0.5V in der benutzten Lösung, die Probe ist folglich in Inversion. Die maximale Quanteneffizienz η im sichtbaren Bereich liegt bei ca. 0.85. Zu kleinen Wellenlängen hin nimmt die Effizienz ab und erreicht wieder einen Sättigungswert unter 400 nm. Ein Vergleich mit dem Silicium-Absorptionsspektrum (Abb. 1.7(b)) zeigt, dass es sich hier um einen Effekt der Eindringtiefe des Lichts in den Halbleiter handelt. Dies ist für pn-Übergänge bekannt, im idealen Halbleiter|Elektroly-Kontakt sollte er nicht auftreten (vgl. Abb. 7.5). Dies wird weiter unten in Abschnitt 7.2 diskutiert. Im Infraroten fällt die Effizienz wieder ab, da die durch langwelliges Licht rückkontaktnah erzeug-

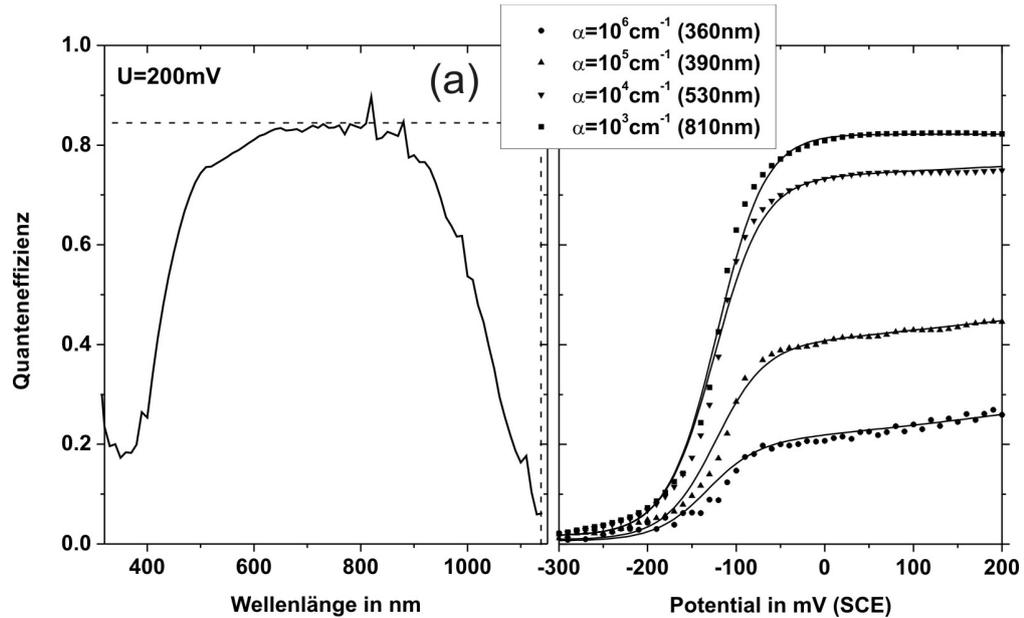


Abbildung 7.4 Quanteneffizienzen einer Nanoemitterstruktur in 0.5 mM I_2 + 1 M KI: (a) spektraler Verlauf beim Redoxpotential (Kurzschlussstrom); (b) in Abhängigkeit des angelegten Potentials bei Beleuchtung mit Licht unterschiedlicher Eindringtiefe, Kurvenanpassungen mit dem Modell nach Wilson [180].

ten Ladungsträger dort rekombinieren und es sich bei den Proben um Standardwafer ohne Back-Surface-Field handelt.

Ein Rückgang der Quanteneffizienz für oberflächennah erzeugte Ladungsträger tritt bei pn-Übergängen immer auf und ist auf die Rekombination von Minoritätsladungsträgern am Frontkontakt zurückzuführen, die dadurch die im Halbleiter liegende Raumladungszone nicht mehr erreichen können und so nicht zum Strom beitragen (siehe Abb. 7.5(b)). Im Gegensatz dazu müssen beim Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt alle Minoritätsladungsträger in die gleiche Richtung diffundieren und unabhängig vom Ort ihrer Generation durch die Grenzfläche durchtreten. Sie werden dort gleichermaßen von Rekombinationszentren beeinflusst.

In Abb. 7.4 (b) sind Photostrom-Spannungs-Kurven gezeigt, aufgenommen bei gleichem Photonenfluss für die Wellenlängen 360 nm, 390 nm, 530 nm und 810 nm. Dies entspricht Eindringtiefen von 10 nm, 100 nm, 1 μm und 10 μm . Bei diesen Werten spielt Rückkontaktrekombination noch keine Rolle. Neben dem Rückgang der Quanteneffizienz mit steigender Absorption ist eine Veränderung der Kurvenform erkennbar. Ist bei großen Eindringtiefen die Quanteneffizienz für Potentiale > 0 V weitgehend konstant, so ist für kleinere Absorptionslängen eine lineare Potentialabhängigkeit von η erkennbar.

Zur Analyse der Photostromspektren stehen in der Literatur eine Reihe von Arbeiten zur

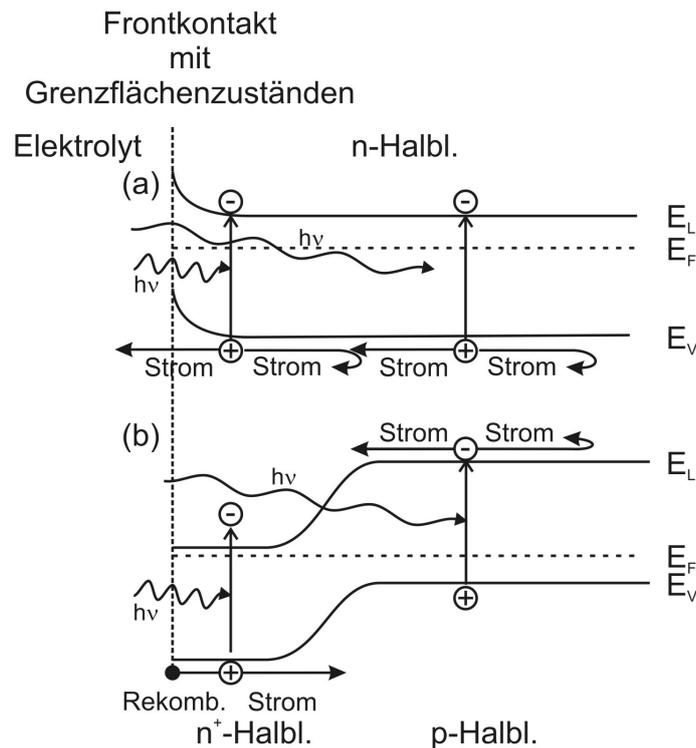


Abbildung 7.5 Vergleich der Rekombinationsprozesse am Frontkontakt für (a) einen Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt und (b) einen pn-Übergang. In (a) werden oberflächennah und -fern erzeugte Ladungsträger gleichermaßen von Grenzflächenzuständen beeinflusst, während in (b) Oberflächennah, d.h. im n-dotierten Bereich erzeugte Ladungsträger stärker von Grenzflächenrekombination am Frontkontakt beeinflusst werden.

Verfügung. Da das Modell von Gärtner [64] für den Schottky-Kontakt gilt (Vgl. Abschnitt 2.1.1) sind die für einen Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt spezifischen begrenzten Transferraten dort nicht berücksichtigt. Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich explizit mit dem Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt. Wilson berücksichtigte in seiner Arbeit für den halbunendlichen Halbleiter die Ladungsträgergeneration in der Raumladungszone und im feldfreien Bereich sowie Grenzflächenrekombination, vernachlässigte aber Rekombination in der Raumladungszone und Dunkelstromanteile [180]. Reiss stellt in [181] ein eher modulares System zur Ermittlung von Photostromcharakteristiken von Heterosystemen vor, seine Lösungen benötigen allerdings aufwändige numerische Rechnungen. Reichmann berücksichtigt in seiner Arbeit Raumladungszonenrekombination [182] und Schlichthörl und Lewerenz berücksichtigten zusätzlich dazu noch die Rückkontaktrekombination und Drift im Bereich hinter der Raumladungszone in einem komplexen System aus Differenzialgleichungen, die sich nur mit

großem numerischen Aufwand exakt lösen lassen [183]. Für die verwendeten hochreinen Siliciumproben und die verwendeten Wellenlängen können die Rekombination am Rückkontakt und in der Raumladungszone vernachlässigt werden, weswegen das Modell von Wilson anwendbar bleibt.

Wilson ermittelt für die Quanteneffizienz des n-Halbleiter|Elektrolyt-Kontakts

$$\eta = \frac{S_t}{S_t + R_{GF}} \left(1 - e^{-\alpha W} + e^{-\alpha W} \frac{L_p}{L_p + \frac{D_p}{S}} \frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1} \right). \quad (7.7)$$

In dieser Form sind L_p die Diffusionslänge der Löcher nach Gl. 2.7, W_D die Ausdehnung der Raumladungszone nach Gl. 1.4, D_p der Diffusionskoeffizient der Löcher und α der Absorptionskoeffizient des Halbleiters für die verwendete Wellenlänge. Löcher, die die Grenzfläche erreichen, können entweder in den Elektrolyt übertreten und einen Strom generieren, oder über Grenzflächenzustände rekombinieren, wodurch sie nicht zum Stromfluss beitragen. Dies wird durch die Transferrate S_t und die Rekombinationsrate R_{GF} ausgedrückt. Während bei unveränderter Position der Bandkanten die Transferrate spannungsunabhängig ist, hängt die Rekombinationsrate von der Anzahl der besetzten Oberflächenzustände ab, und daher von der energetischen Position des Fermi-niveaus in der Bandlücke. Für die Oberflächenrekombinationsrate wird eine Vereinfachung der Shockley-Read-Hall Rekombination (Gl. 2.3) angenommen,

$$R_{GF} = \int_{E_V}^{E_L} \frac{n_{ss}(E)}{1 + \exp\left\{\frac{q(V-E)}{kT}\right\}} dE. \quad (7.8)$$

Die Funktion S in Gl. 7.7 ergibt sich als Randbedingung für die Ladungsträgerdiffusion an der Grenzfläche $-D_p \partial p / \partial x = Sp$ und ist

$$S = (S_t + R_{GF}) e^{\frac{qV}{kT}} - \frac{1 - e^{-\alpha W}}{e^{-\alpha W} \left(\frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1} \right)} \frac{D_p}{L_p} \left(1 + \frac{1 + e^{-\alpha W}}{e^{-\alpha W} \left(\frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1} \right)} \right)^{-1}. \quad (7.9)$$

Die ersten beiden Terme in Gl. 7.7 stellt den Strom durch die in der Raumladungszone generierten Minoritätsladungsträger dar, der letzte den Einfluss des feldfreien Bereichs.

Die Daten in Abb. 7.4(b) können durch Ausprobieren mit dem Wilson-Modell angepasst werden. Wilson nahm für seine Spektren eine einfache Verteilung der Oberflächenzustände $n_{ss}(E_L - E) = a e^{-bE}$ an. Damit lässt sich aber weder ein konstanter Wert mit $\eta < 1$ für größere Bandverbiegungen, noch ein linearer Anstieg von η in diesem Bereich erklären. Ersterer ergibt sich, wenn man eine Zahl an Rekombinationszentren direkt über der Valenzbandoberkante annimmt, letzteres ergibt sich z.B. aus einer zusätzlichen konstanten Grenzflächenzu-

Tabelle 7.1 Fitparameter für die gemessenen Quanteneffizienzen bei verschiedenen Wellenlängen nach Gl. 7.7 mit $S_T = 25 \text{ cm s}^{-1}$.

λ in nm	α in cm^{-1}	a in cm s^{-1}	b in eV	c_1 in cm s^{-1}	c_2 in cm s^{-1}
360	10^6	$20 \cdot 10^4$	55	87	14.5
390	10^5	$20 \cdot 10^4$	55	25	14.5
530	10^4	$8 \cdot 10^4$	55	4	5.4
810	10^3	$20 \cdot 10^4$	55	0	5.4

standsdichte über die Bandlücke. Dieses einfache empirische Modell mit

$$n_{ss}(E_L - E) = a e^{-bE} + c_1 + c_2 \delta(E - E_V) \quad (7.10)$$

passt die gemessenen Spektren bereits grundsätzlich gut an, es ist weitgehend zusammengesetzt aus den Zuständen U_T und U_M in Abb. 5.17. Die benutzten Parameter sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben. Dabei ist zu erkennen, dass für kleinere Eindringtiefen der Einfluss der konstanten Grenzflächenzustände ebenso wie der valenzbandnahen Zustände deutlich zunimmt. Die Ladungsträger unterliegen also, je nach Abstand des Generationsortes zur Grenzfläche, dem Einfluss deutlich wachsender Dichten an Rekombinationszentren. Der Grund hierfür wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

7.2. Diskussion der Funktionsweise der Nanoemitter-Photoelektroden

Die im vorhergehenden Abschnitt gezeigten Ergebnisse weisen auf spezielle elektronische Eigenschaften der Nanoemitter-Struktur in Kontakt mit einem Elektrolyten hin. Diese sind wiederum auf die spezielle räumliche Struktur der Elektrode zurückzuführen. An der Elektrodenoberfläche befinden sich zwei Arten von Grenzflächenstrukturen: (I) n-Si|SiO₂^I|Jod-Jodid und (II) n-Si|SiO₂^{II}|Pt|Jod-Jodid. Darin ist SiO₂^I das während der Stromoszillationen gebildete ca. 10 nm dicke Oxid und SiO₂^{II} das ca. 2 nm dicke Oxid, welches während der Platin-Elektrodeposition entsteht. Die Potentialverläufe für beide Strukturen sind in Abb. 7.6 gezeigt.

Der Potentialabfall im Halbleiter lässt sich mit Hilfe von Gl. 7.2 berechnen. Die Bandverbiegung beträgt $U_{fb} - U_{redox} \approx 0.5 \text{ V}$, es wird ein 10 nm dickes Oxid zu Grunde gelegt. Über 90 % des Potentials fallen folglich im Halbleiter ab. Ist die Dotierung des Halbleiters $N_D = 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, dann ergibt sich für einen Potentialabfall von 0.45 V aus Gl. 1.4 eine Ausdehnung der Raumladungszone von 630 nm an Grenzfläche (I). Da der relative Anteil des

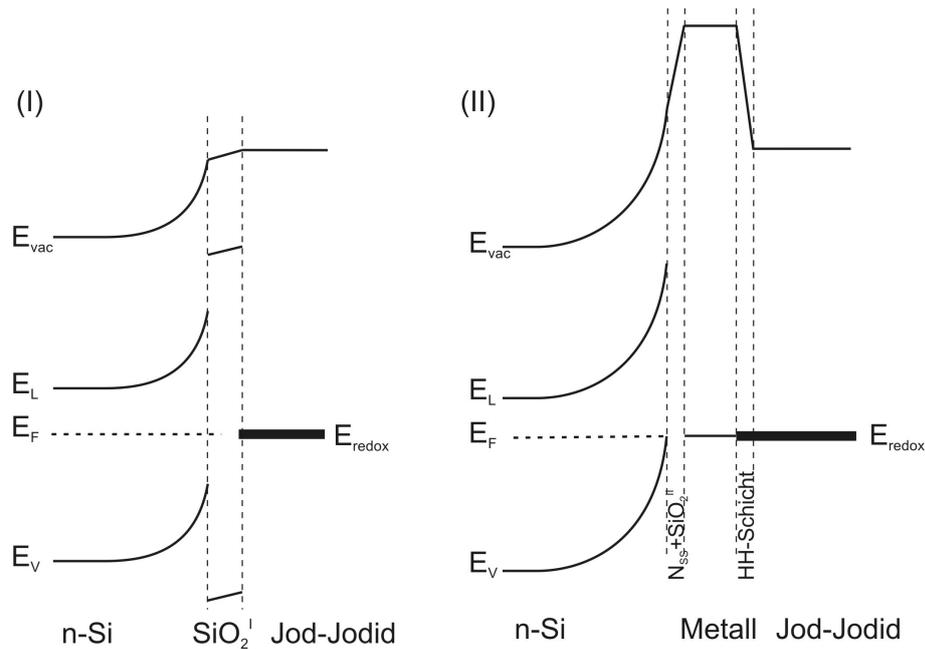


Abbildung 7.6 Banddiagramme für die zwei Grenzflächenstrukturen der Nanoemitter-Elektrode: (a) Grenzflächenstruktur I: n-Si|SiO₂^I|Jod-Jodid mit entsprechenden Potentialabfällen, Potentialabfälle an Grenzflächenzuständen und in der Helmholtz-Schicht wurden vernachlässigt; (b) Grenzflächenstruktur II: n-Si|SiO₂^{II}|Pt|Jod-Jodid, Potentialabfälle an Grenzflächenzuständen und in der Helmholtz-Schicht spielen eine entscheidende Rolle. SiO₂^I-Bandlücke und Vakuumniveau-Ferminiveau-Abstände sind nicht maßstäblich.

Potentialabfalls im Halbleiter nahe am Flachbandpotential sinkt, reduziert sich die Ausdehnung der Raumladungszone schneller als im einfachen Kontaktfall. Einsetzen von Gl. 7.2 in Gl. 1.4 ergibt

$$W_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_{HL}}{qN_{D/A}} \left(\frac{4C_{ox}U_{ges} - \sqrt{q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D} \sqrt{q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D + 8C_{ox}U_{ges} + q\epsilon_{HL}\epsilon_0 N_D}}{4C_{ox}} \right)}. \quad (7.11)$$

Dieser Effekt wird allerdings erst bei sehr geringen Bandverbiegungen relevant. Beim Maximum Power Point 0.19 V anodisch vom Flachbandpotential ist die Ausdehnung der Raumladungszone immer noch 380 nm.

Der Potentialabfall im Halbleiter an Grenzfläche (II) ist nicht vollständig bekannt. Planare Halbleiter|Metall|Elektrolyt-Grenzflächen, sogenannte Schottky-Elektroden, werden in der Literatur so beschrieben, dass die energetischen Verhältnisse am Halbleiter|Metall-Kontakt bei Eintauchen in den Elektrolyten unverändert bleiben, d.h. das Halbleiterferminiveau stellt

sich auf das des Metalls ein [184]. Das Metallferminiveau seinerseits stellt sich auf das Redoxpotential der Lösung ein, wie bei einem konventionellen Metall|Elektrolyt-Kontakt. Die Potentialdifferenz fällt über der Helmholtzschicht ab. Für elektrodeponierte oder stromlos aus Lösung abgeschiedene Pt-Filme auf n-Si findet man typischerweise Barrierenhöhen um die 0.75 V (siehe z.B. [185]). Der verbleibende Teil der Kontaktpotentialdifferenz von ca. 0.5 V fällt über den Grenzflächenzuständen ab. An der Metall|Elektrolyt-Grenzfläche wiederum fallen folglich ca. -0.7 V über der Helmholtzschicht ab. Der Potentialverlauf lässt sich am Vakuumniveau beobachten. Für einen planaren Kontakt ergibt sich bei 0.75 V eine Ausdehnung für die Raumladungszone von 810 nm. Es muss aber die reduzierte Raumladungszone nanoskopischer Schottky-Kontakte berücksichtigt werden, wie in Abschnitt 2.2.3 dargestellt. Für sphärische Partikel mit einem Radius von 25 nm verringert sich die Ausdehnung der Raumladungszone auf 280 nm. Dies liegt deutlich unter den Werten für die Ausdehnung der Raumladungszone hinter der anodischen Oxidschicht. Da der Abstand zweier nächster Nachbar-Nanoemitter allerdings im Bereich weniger 100 nm liegt, reichen diese geringen Ausdehnungen der Nanoemitter-Raumladungszone immer noch aus, um zu gegenseitiger Überlappung zu führen (vgl. Abb. 6.5).

Die elektrische Feldverteilung, die sich aus obenstehenden Betrachtungen ergibt, ist in Abb. 7.7 schematisch dargestellt. Zunächst ist die reine n-Si|SiO₂^I|Jod-Jodid-Struktur zu sehen (a), die elektrischen Feldlinien verlaufen senkrecht zur Oberfläche hin, bei linear ansteigender Feldstärke. Teil (b) zeigt die Situation für einen mit Nanoemittern bedeckten Halbleiter. Die sphärischen Raumladungszone überlappen sich, haben aber eine deutlich geringere Ausdehnung als in Fall (a). Da der Potentialverlauf für nanoskopische Schottky-Kontakte schneller als quadratisch abfällt, steigt die Feldstärke stärker als linear in Richtung der Oberfläche. Im Überlappungsbereich addieren sich die Feldstärken und führen zu Feldkomponenten in Richtung der Oxidgrenzfläche. Je stärker die Raumladungszone überlappen, desto größer wird dieser Bereich.

In Abb. 7.7 (c) werden beide Grenzflächen kombiniert. Im Halbleiter liegt größtenteils die Feldverteilung aus Fall (a) vor. Um die Nanoemitter herum zeigt sich soweit die Feldverteilung aus Fall (b), bis das steiler abfallende Potential der Nanoemitter den Wert des Potentials erreicht haben, das durch die dazwischenliegenden Flächen definiert wird. Die Ausdehnung ergibt sich also aus Gleichsetzen von Gl. 1.4 und Gl. 2.16. Die Ausdehnung dieser Zonen verstärkter elektrischer Felder ist deutlich geringer als die der Raumladungszone in (b). Ein Großteil der Ladungsträger wird in der Folge auf die nSi|SiO₂^I-Grenzfläche hin beschleunigt, wo sie nicht direkt zum Strom beitragen können. Dies erklärt die höhere Grenzflächenrekombination für Licht kürzerer Wellenlängen aus den Photostromspektren (Abb. 7.4) und die höheren effektiven Grenzflächenzustände wie mit Wilsons Modell ermittelt. Oberflächennah

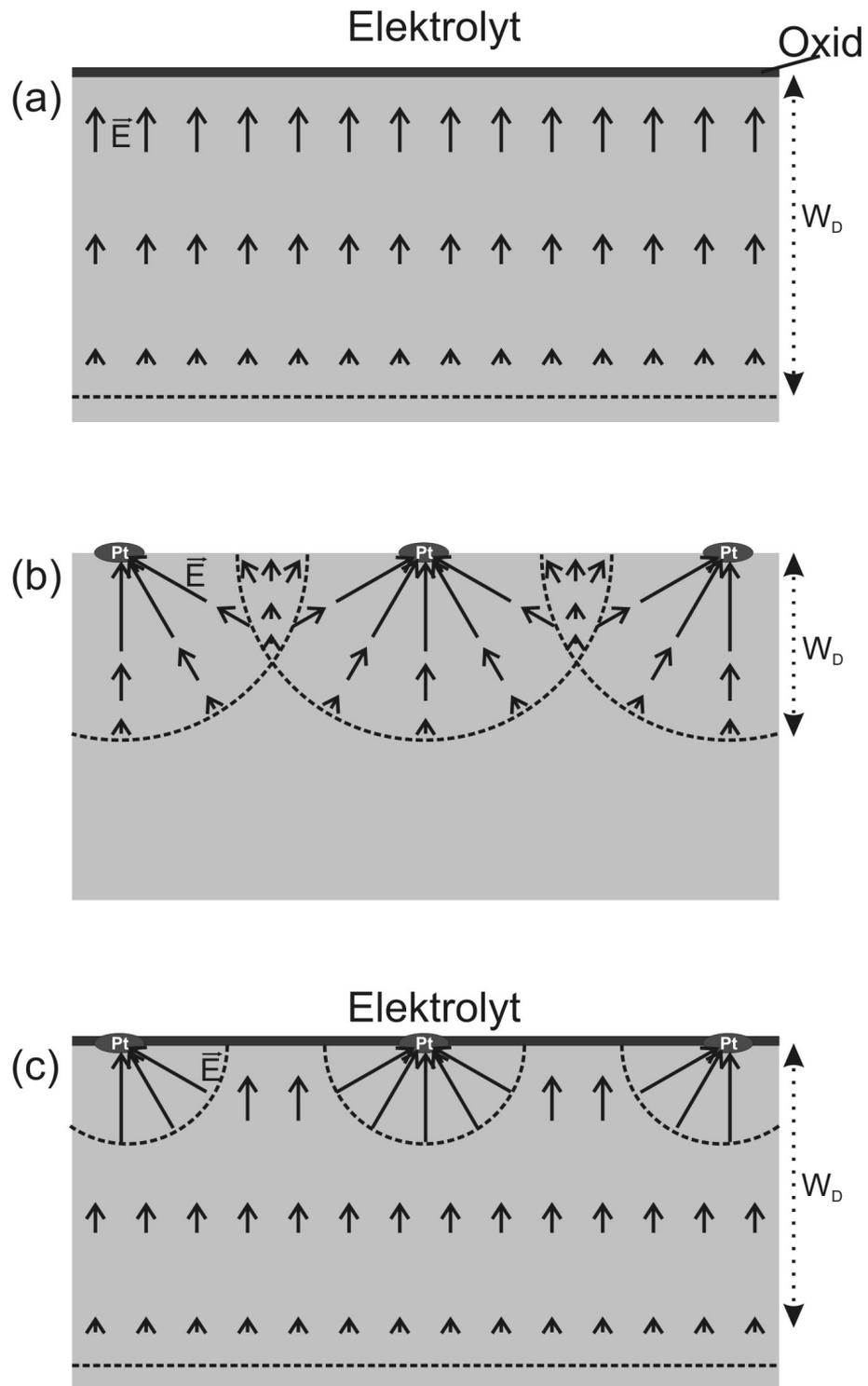


Abbildung 7.7 Verlauf der elektrischen Feldlinien und Struktur der Raumladungszone in (a) einer planaren n-Si|SiO₂|Elektrolyt-Struktur; (b) einer reinen n-Si|Pt-Nanoemitterstruktur; (c) der hier präsentierten Nanoemitter-Photoelektrode in Kontakt mit Jod-Jodid. Die Länge der Pfeile gibt den Betrag der Feldstärke wieder, die gestrichelten Linien zeigen die Ausdehnung der Raumladungszonen.

absorbiertes Licht unterliegt hohen Beschleunigungen auf die Oxidgrenzfläche hin. Oberflächenferner generierte Ladungsträger können durch Diffusion die Raumladungszonen der Nanoemitter erreichen, in deren stärkerem Feld sie abgesaugt werden und zum externen Strom beitragen können. Die hier beschriebene Struktur des elektrischen Feldes entspricht teilweise der von Nakato beschriebenen Potentialmodulation für Halbleiterelektroden mit ultrakleinen Metallpartikeln [87, 186], die allerdings ohne quantitative Diskussion der Raumladungszonenstruktur lediglich auf qualitativen Argumenten aufbaut.

Aus den obenstehenden Betrachtungen wird deutlich, warum die Nanoemitterelektrode Mott-Schottky-Plots wie ein planarer Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt verursacht. Der in Abb. 7.3 gezeigte Anstieg des Flachbandpotentials mit dem Redoxpotential wird durch die Grenzflächenzustände an Grenzfläche (I) verursacht. Kapazitätsmessungen werden ohne Faradaysche Ströme vorgenommen, Photospannungsmessungen werden im Gegensatz dazu durch die Ladungstransferprozesse an Grenzfläche (II) bestimmt. Das elektrochemische OCP ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung $j_{\text{anodisch}} = j_{\text{kathodisch}}$. Die Photospannung spiegelt folglich die Ladungstransfereigenschaften wider. Aus der niedrigeren Steigung der Geraden für die Barrierenhöhe (Gl. 7.5) gegenüber der für das Flachbandpotential (Gl. 7.4) ergibt sich eine höhere Grenzflächenzustandsdichte für Grenzfläche (II) als für Grenzfläche (I). Dass die Nanoemitterelektrode dennoch so gute Werte für den Füllfaktor erreicht, liegt an den hohen lokalen Stromdichten an den Nanoemittern. Diese sind gegenüber den extern gemessenen Werten um das Inverse der Platinbedeckung der Oberfläche erhöht. Für eine Bedeckung von 1/1000 ergibt sich dementsprechend eine lokale Stromdichte von 34 A cm^{-2} an den Nanoemittern. Unter diesen Bedingungen können die Grenzflächenzustände sättigen und dementsprechend einen deutlich geringeren Einfluss auf die Transfereigenschaften ausüben.

Die Potential- bzw. Feldverteilung innerhalb der Nanoemitter-Elektrode lässt sich durch Veränderung der Strukturen gezielt beeinflussen. Eine größere Ausdehnung der stärkeren Raumladungszonen um die Nanoemitter lässt sich beispielsweise durch eine dickere Oxidschicht erreichen. Dadurch wird der Potentialabfall über der Oxidschicht größer, das Feld im Halbleiter unterhalb des Oxids geringer. Dies führt zu einer Verringerung der Rekombination an der n-Si|SiO₂-Grenzfläche. Im Grenzfall einer sehr dicken Oxidschicht, bei der kein Potential mehr im Halbleiter abfällt, nehmen die Raumladungszonen die maximale Ausdehnung an. In diesem Fall sollte die erzielbare Photospannung unabhängig von der Kontaktphase, in diesem Fall dem Redoxelektrolyten, werden und nur von der Austrittsarbeit des verwendeten Metalls abhängen.

Der Ladungstransfer vom Halbleiter in die Lösung für die hier vorgestellte Photoelektrode findet vermutlich nicht nur durch thermalisierte, sondern auch durch ballistische Ladungsträger statt, da die Dicke der Nanoemitter im Bereich der mittleren freien Weglänge niederen-

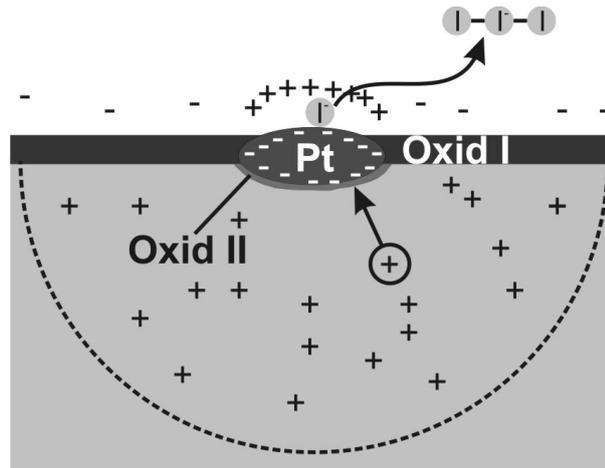


Abbildung 7.8 Ladungsverteilung in Metall, Halbleiter und Helmholtzschicht mit möglichem Inner Sphere Charge Transfer.

ergetischer Elektronen liegt. Wie in Abschnitt 5.2.6 diskutiert, liegt das Nullladungspotential von Platin deutlich anodischer als das Redoxpotential. Die Platinpartikel sind folglich immer negativ geladen. Der Halbleiter ist in Verarmung und daher positiv geladen. Dies führt dazu, dass die innere Helmholtzschicht direkt oberhalb eines Nanoemitters positiv geladen ist, die oberhalb der Oxidschicht aber negativ. Letztere ist aber sehr viel diffuser, da der Potentialabfall in ihr vernachlässigbar gering ist. Die Anionen der Helmholtzschicht über den Platinpartikeln sind in der verwendeten Lösung K^+ oder H_3O^+ . Jodid ist genauso wie Jod bekannt dafür, dass es auf Platin gut spezifisch adsorbiert [187, 188]. Es ist trotz der negativen Ladung des Metallpartikels daher möglich, dass Jodid weiter spezifisch adsorbiert bleibt und die Oxidationsreaktion als Inner Sphere Charge Transfer stattfindet (vgl. Abb. 7.8). In diesem Fall ist die Butler-Vollmer-Gleichung als eine der grundlegenden Gleichungen der Elektrochemie nicht mehr auf den Stromfluss an dieser Grenzfläche anwendbar. Die Desorption der entstehenden Tri-Jodids spielen dann für die Effizienz der Elektrode eine entscheidende Wirkung, da ansonsten die Oberfläche leicht durch angereichertes I_3^- blockiert wird. Ebenso ist zu klären, wie das Jodid durch die äußere Helmholtz-Schicht auf die Oberfläche gelangt. Hierbei ist eine Oberflächendiffusion von Seiten der Grenzfläche $SiO_2 | Pt$ (Abb. 7.8) wahrscheinlicher als ein direktes Durchdringen der äußeren Helmholtz-Schicht.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend vom Nanoemitterprinzip, mit rein elektrochemischen Methoden, Photoelektroden für photovoltaische und photoelektrokatalytische Anwendungen zu präparieren und deren grundlegende strukturelle, chemische und elektronische Eigenschaften zu ermitteln. Die Präparation der lichtenergieumwandelnden Silicium-Elektroden verläuft in drei Schritten:

1. Bildung einer nanoporösen Oxidmaske durch anodische Stromoszillationen auf H-terminierten Silicium-Elektroden.
2. Nachbehandlung der Porenböden durch alkalisches Ätzen bei angelegtem Potential zur Vertiefung der Poren.
3. Elektrodeposition von Metallen, in diesem Fall Platin, zur Bildung der Nanoemitter.

Die so präparierten Elektroden wurden in Redoxelektrolyten auf ihre photovoltaischen Eigenschaften getestet. Dabei hat sich Jod-Jodid als geeignete Lösung erwiesen. Es wurden Wirkungsgrade von bis zu 11.2 % unter Wolfram-Halogen-Beleuchtung und in einer 3-Elektroden-Anordnung erreicht.

Die Schritte zur Probenpräparation wurden tiefergehend untersucht. Damit kann eine Abschätzung gegeben werden, in welchem Rahmen durch gezielte Variation der Präparationsparameter die Effizienz der Nanoemitter-Elektrode verbessert werden kann.

Zunächst wurde in Kapitel 4 die Strukturbildung der nanoporösen Oxidschichten während anodischer Stromoszillationen in fluoridhaltigen Lösungen untersucht. Wird die Probe zum Zeitpunkt der dünnsten Oxidschicht, d.h. zu Beginn des Stromanstiegs einer Oszillation, entnommen, so werden Poren in der Schicht beobachtet, die elektrischen Kontakt zum Substrat erlauben. Es zeigt sich, dass selbst bei anhaltenden Oszillationen auf der Elektrodenoberfläche sehr heterogene inselartige Strukturen entstehen, wenn der Oxidationszyklus durch eine geringe Lichtintensität gehemmt wird. Lichtintensitäten von 100 mW cm^{-2} mussten angewendet werden, um auf der gesamten Oberfläche homogene Porenstrukturen zu erzielen.

Zur Variation der Porenstruktur wurden die Parameter Potential, pH-Wert und Fluoridgehalt systematisch verändert. Während der erste dieser Parameter die Oxidbildungsrate und

dadurch die Schichtdicke steuert, wirken die letzten beiden auf die Ätzrate. Es zeigt sich, dass die Kontrolle der Strukturen in begrenztem Maße möglich ist. Höhere Potentiale führen zu größeren Porositäten, bis hin zu schwammartigen Strukturen bei 8 V. Die Variation der Ätzrate wirkt ebenfalls auf die Porendichte, mit höheren Dichten für niedrigere Ätzraten. Diese Befunde konnten mit der von Grzanna entwickelten Theorie oszillierender Dickenoszillationen erklärt werden, bei der Selbstorganisation durch bildungszeit- und ortsabhängige Ätzratenvariation entsteht. Die Befunde bestätigen diese Theorie zusätzlich.

Die Grenzen der Strukturbeeinflussung bei dieser Art selbstorganisierter Oxidmasken wird durch die Grenzen des Auftretens von Oszillationen gegeben. Jenseits des Potentialbereichs 4–9 V treten keine beständigen Oszillationen auf. Die Variation der Ätzrate ist nur soweit möglich, wie eine Oxidschicht genügender Dicke entstehen kann, um die Synchronisation der Oberflächenoxide aufrecht zu erhalten.

Die so entstandenen nanoporösen Oxidoberflächen wurden zur Strukturierung und Passivierung der Nanoemitterelektroden genutzt. Die effektivsten Elektroden wurden bei pH=4.0, einem Fluoridgehalt von 0.1 M und einer Lichtintensität von 100 mW cm^{-2} erzeugt.

Die Elektrodeposition von Platin aus $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ auf n-dotiertem Silicium wurde mit Photoelektronenspektroskopie am Synchrotron in der SoLiAS, einem kombinierten Elektrochemie-UHV-System in Kapitel 5 untersucht. Dabei zeigte sich, dass Siliciumelektroden selbst unter kathodischen Bedingungen in Anwesenheit von PtCl_6^{2-} -Ionen oxidieren. Dieser Prozess läuft zeitgleich mit der Elektrodeposition ab. Die Oxidation findet unabhängig vom angelegten Potential statt, während die Elektrodeposition von Platin nur bei Potentialen stattfindet, die negativ genug sind um eine Löcherinjektion von den gelösten Metallchloridionen ins Valenzband zu erlauben. Das gebildete Oxid bildet eine homogene Schicht auf der Siliciumoberfläche, Platinpartikel wachsen auf diesem Oxid. Dies weist eine Möglichkeit auf, gezielt nanoskopische MOS-Strukturen in einem Schritt elektrochemisch herzustellen.

In den ultradünnen Oxidschichten lässt sich durch Auswertung der Suboxidkomponenten eine innere Struktur erkennen. Sie entspricht weitgehend dem konventionellen 2-Schichten-Modell, bei dem an der Grenzfläche zwischen Silicium und Siliciumdioxid eine Suboxidschicht liegt, wobei sich ein größerer Anteil von Suboxiden in die Siliciumdioxidschicht erstreckt. Dies ist für elektrochemische Oxide nicht ungewöhnlich, da sie größere Mengen Wasser und Hydroxylgruppen einschließen und nicht stöchiometrisches SiO_2 sind.

Platinabscheidung findet bereits unter Verarmungsbedingungen statt. Dies ist aufgrund der energetischen Lagen des Abscheidepotentials der Lösung und der Valenzbandoberkante des Halbleiters möglich. Für den Ladungstransfer stehen dadurch die Löcherinjektion ins Valenzband oder die Rekombination über unbesetzte Grenzflächenzustände zur Verfügung. Während der erste Mechanismus wesentlich zur Oxidbildung beiträgt, spielt letzterer eine

entscheidende Rolle bei der Abscheidung. Dies führt zu einer bevorzugten Abscheidung an Knickstellen oder Kanten der atomaren Stufen des Substrats.

Während der Abscheidung von Platin entstehen auf der Oberfläche gebundene oder adsorbierte Zwischenprodukte, welche sich durch Spülen und Trocknen nicht entfernen lassen. In diesen liegt Platin oxidiert vor. Es wird vermutet, dass es sich um $\text{PtCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{(2-x)-}$ -Komplexe handelt. Da kein Chlor auf den Oberflächen gefunden wird, sind hohe Werte für x anzunehmen.

Die effektiven Nanoemitter-Solarzellen wurden in Kapitel 7 mit (photo)elektrochemischen Methoden charakterisiert. Sie zeigen in Kapazitätsmessungen ein Verhalten, das weitgehend dem planarer Junctions entspricht. Desweiteren zeigen sich aus der Redoxpotentialabhängigkeit der Photospannung trotz der guten photovoltaischen Eigenschaften hohe Grenzflächenzustandsdichten. Messungen der Quanteneffizienzen mit monochromatisiertem Licht ergeben einen starken Abfall der Quanteneffizienz im Blauen, der in den theoretischen Betrachtungen zum Halbleiter|Elektrolyt-Kontakt bislang nicht vorkommt.

Aus diesen beobachteten Effekten wurde eine Modell der Feldverteilung und daher auch des Ladungsflusses im Halbleiter der Nanoemitter-Elektrode abgeleitet. Dieses basiert auf der Berechnung des Potentialabfalls im Halbleiter hinter der Oxidschicht und unter den Nanoemittern. Entsprechend der vorhandenen Theorien für die Potentialverteilung an nanoskopischen Schottky-Kontakten, ergeben sich direkt an den Metall-Nanoemittern Potentiallandschaften, die steiler als eine Parabel abfallen. Die Feldverteilung ergibt sich daraus als weitgehend identisch mit einem Halbleiter|(Oxid)|Elektrolyt-Kontakt, in den an den Stellen der Nanoemitter Potentialsenken eingelassen sind. Die Ausdehnung dieser Potentialsenken ist durch die Äquipotentiallinie gegeben, an der die Potentiale des Halbleiter|Elektrolyt-Kontakts und der Nanoemitter gleich sind.

Zur weiteren Optimierung von Nanoemitterstrukturen stehen verschiedene Wege offen. Für die Rekombination lichtinduzierter Minoritätsladungsträger ist, stärker als die Grenzfläche durch die sie treten müssen, die passivierte Grenzfläche hinter der Oxidschicht verantwortlich. Diese weist bei anodischen Oxiden eine hohe Grenzflächenzustandsdichte auf. Ein zusätzlicher Anealingschritt, der die Ladungsträger-Transferwege durch die Nanoemitter nicht beeinflusst, könnte zu verbesserten Wirkungsgraden führen. Es soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass im Rahmen dieser Arbeit ein erfolgloser Versuch mit Anealing in Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden ist, nach welchem die Elektroden fast vollständig passiviert waren. Eine systematische Untersuchung der Folgen von Annealing unter wechselnden Bedingungen müsste gezielt untersucht werden.

Ein Wechsel des Oxids hin zu thermischen Oxiden würde die Grenzflächenzustandsdichte deutlich reduzieren. Außerdem könnte die Oxiddicke beliebig gewählt, und so im Halbleiter

die elektrische Feldstärke in Richtung der Oxidschicht reduziert werden. Thermische Oxide müssten allerdings für die nachfolgende Metallabscheidung mit Hilfe von nanolithographischen Verfahren nachträglich strukturiert werden, während Oszillationsoxide über eine ganze Waferfläche gleichmäßig strukturiert in einem Schritt herzustellen sind.

Elektrodeposition stellt prinzipiell das am besten geeignete Mittel zur ortsselektiven Abscheidung teurer Metalle dar. Für die Elektrodeposition und die stromlose Deposition von Edelmetallen steht eine Vielzahl von teilweise kommerziellen Bädern und Verfahren zur Verfügung, deren Eignung für photovoltaische oder photoelektrokatalytische Anwendungen getestet werden muss. Generell sind hier die Kriterien Stabilität, Austrittsarbeit und Grenzflächenzustandsdichte von entscheidendem Interesse.

Die hier vermessenen Nanoemitterstrukturen entsprechen dem Typ (b) aus Abb. 2.4. Die durchgeführte Porenvertiefung mit alkalischem Ätzen dient weniger der Erhöhung der Rotempfindlichkeit, als der Reinigung des Porenbodens und der verbesserten Einbettung der Metallpartikel in die Oxidmatrix. Ein Weg zur Bildung von Typ (a) Nanoemitter-Strukturen ergibt sich beispielsweise aus den Arbeiten von Tsujino und Matsumura, die mit Hilfe von Metall-Nanopartikeln als Katalysatoren Löcher von wenigen 10 nm Durchmesser und mehreren μm Tiefe geätzt haben [189, 190]. Die Metallpartikel ließen sich gezielt in durch Oszillationen strukturierte Oxidmasken aufbringen. Der Metallabscheidungsprozess in Poren mit solch hohem Aspektverhältnis ist aufgrund der Ein- und Ausdiffusion von Spezies sowie der Ausbildung von Verschlussstellen in der Pore schwierig und bislang nicht ausführlich untersucht worden. Fang et al. konnten zwar füllende Kupfer-Abscheidung in Poren mit hohem Aspektverhältnis in Silicium zeigen [191], dabei handelte es sich aber um Makroporen, im Gegensatz zu den hier benötigten Nanoporen. Ein Ansatz wäre es, das katalytische Metall, das den Ätzprozess verursacht und sich bei dessen Abschluss auf dem Boden der Pore befindet, geeignet zu wählen, so dass es als Nukleationskeim für die Nanoemitter-Elektrodeposition dient und der Nanoemitter so unter Berücksichtigung der verlangsamten Diffusion in der Nanopore langsam aufgefüllt wird. Dafür geeignete Abscheidungsparameter zu finden, ist die Arbeit eines geschickten Optimierungsprozesses.

Verschiedene der Nanoemitter-Zelle verwandte Architekturen lassen sich realisieren, so z.B. Stabartige Absorber aus Nanorods. Ein Stufenweises Absenken der Bandlücke im Stab, z.B. durch Materialvariation, könnte zu einer Tandemstruktur in jedem einzelnen Rod führen. Ladungsträger würden seitlich in eine zwischen den Stäben befindliche Kontaktphase abgeführt.

Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass Nanoemitter-Strukturen mit rein elektrochemischen Verfahren präpariert werden können, und die erzeugten Strukturen photovoltaisch effiziente Systeme bilden. Die Grenzen des gewählten Wegs wurden durch die Untersuchung

der Strukturbildung während anodischer Stromoszillationen aufgezeigt und die chemischen Umwandlungsprozesse während der Abscheidung von Edelmetallen, insbesondere Platin untersucht. Das gewählte Elektrodendesign ist weiterhin besonders geeignet für den Einsatz in Lösungen zur Photoelektrokatalyse, da der Absorber nicht in Kontakt mit der Lösung gerät und nur sehr geringe Mengen katalytischen Materials benötigt werden. Da die elektronischen Eigenschaften der Elektrode stark von der speziellen Oberflächenstruktur der Elektrode abhängen, lassen sich viele Erkenntnisse dieser Arbeit für diese Anwendung übernehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, “Erneuerbare Energien in Zahlen (Nationale und internationale Entwicklung)”, Berlin (2009).
- [2] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, “Energierohstoffe 2009 (Reserven, Ressourcen, Verfügbarkeit)”, Berlin (2009).
- [3] N. Stern, *Stern Review: The Economics of Climate Change* (Cambridge University Press, 2006).
- [4] D. M. Chapin, C. S. Fuller, und G. L. Pearson, “A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power”, *J. Appl. Phys.* **25**, 676 (1954).
- [5] W. Guter, J. Schöne, S. P. Philipps, M. Steiner, G. Siefer, *et al.*, “Current-Matched Triple-Junction Solar Cell Reaching 41.1% Conversion Efficiency under Concentrated Sunlight”, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 223 504 (2009).
- [6] P. T. Landsberg und G. Tonge, “Thermodynamic energy conversion efficiencies”, *J. Appl. Phys.* **51**, R1 (1980).
- [7] H. J. Lewerenz und H. Jungblut, *Photovoltaik* (Springer, Berlin, 1995).
- [8] R. Resta, “Thomas-Fermi Dielectro Screening in Semiconductors”, *Phys. Rev. B* **16**, 2717 (1977).
- [9] K. Skorupska, M. Lublow, M. Kanis, H. Jungblut, und H. J. Lewerenz, “Electrochemical Preparation of a Stable Accumulation Layer on Si: A Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Study”, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 262 101 (2005).
- [10] N. F. Mott, “Note on the Contact between a Metal and an Insulator or an Semiconductor”, *Prog. Camb. Philos. Soc.* **34**, 568 (1938).
- [11] H. Gerischer und W. Ekardt, “Fermi Levels in Electrolytes and the Absolute Scale of Redox Potentials”, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 393 (1983).

- [12] R. Gomer und G. Tryson, "An Experimental Determination of Absolute Half-Cell emf's and Single Ion Free Energies of Solvation", *J. Chem. Phys.* **66**, 4413 (1977).
- [13] W. N. Hansen und D. M. Kolb, "The Work Function of Emerged Electrodes", *J. Electroanal. Chem.* **100**, 493 (1979).
- [14] S. Trasatti, "The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note", *J. Electroanal. Chem.* **209**, 417 (1986).
- [15] H. Reiss und A. Heller, "The Absolute Potential of the Standard Hydrogen Electrode: A New Estimate", *J. Phys. Chem.* **89**, 4207 (1985).
- [16] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [17] R. R. Dogonadze, A. M. Kuznetsov, und A. A. Chernenko, "Theory of Homogeneous and Heterogeneous Electronic Processes in Liquids", *Russ. Chem. Rev.* **34**, 759 (1965).
- [18] R. A. Marcus, "On the Theory of Oxidation-Reduction Involving Electron Transfer. I", *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- [19] R. A. Marcus, "On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions", *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965).
- [20] G. Oskam, J. C. Schmidt, P. M. Hoffmann, und P. C. Searson, "Electrical Properties of n-Type (111) Si in Aqueous $K_4Fe(CN)_6$ Solution", *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2531 (1996).
- [21] J. Schefold, "Impedance and Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy as Complementary Differential Methods in Photoelectrochemistry", *J. Electroanal. Chem.* **341**, 111 (1992).
- [22] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.* **26**, 223 (1960).
- [23] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem.* **27**, 48 (1961).
- [24] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente* (Hirzel, Stuttgart; Leipzig, 1999).
- [25] W. C. O'Mara, R. B. Herring, und L. P. Hunt (editors), *Handbook of Semiconductor Silicon Technology* (Noyes Publications, Park Ridge, 1990).
- [26] J. H. Reiss, R. R. King, und K. W. Mitchel, "Characterization of Diffusion Length Degradation in Czochralski Silicon Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3302 (1996).
- [27] R. E. Schlier und H. E. Farnsworth, "Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon", *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).

- [28] P. Allongue, V. Kieling, und H. Gerischer, "Etching Mechanism and Atomic Structure of H-Si (111) Surfaces Prepared in NH_4F ", *Electrochimica Acta* **40**, 1353 (1995).
- [29] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics* (Springer, Berlin, 2007), 2 edn.
- [30] Y. Varshni, "Temperature Dependence of the Energy Gap in Semiconductors", *Physica* **34**, 149 (1967).
- [31] URL <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/index.htm>.
- [32] R. Pässler, "Comparison of Different Analytical Descriptions of the Temperature Dependence of the Indirect Energy Gap in Silicon", *Solid State Electron.* **39**, 1311 (1996).
- [33] K. Sieh und P. Smith, "A Localized Orbital Description of Si Using Non-Local Potentials", *Phys. Stat. Sol. b* **129**, 259 (1985).
- [34] H. Philipp und E. Taft, "Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 eV", *Phys. Rev.* **120**(1), 37 (1960).
- [35] P. M. Schneider und W. B. Fowler, "Band Structure and Optical Properties of Silicon Dioxide", *Phys. Rev. Lett.* **36**(8), 425 (1976).
- [36] T. H. DiStefano und D. E. Eastman, "The Band edge of Amorphous SiO_2 by Photoinjection and Photoconductivity Measurements", *Solid State Comm.* **9**, 2259 (1971).
- [37] X. G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and its Oxide* (Kluwer, New York, 2001).
- [38] K. J. Hebert, S. Zafar, E. A. Irene, R. Kuehn, T. E. McCarthy, und E. K. Demirlioglu, "Measurement of the Refractive Index of Thin SiO_2 Films Using Tunneling Current Oscillations and Ellipsometry", *Appl. Phys. Lett.* **68**(2), 266–268 (1996).
- [39] T. Yasaka, K. Kanda, K. Sawara, S. Miyazaki, und M. Hirose, "Chemical Stability of HF-Treated Si(111) Surfaces", *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**(Part 1, No. 12B), 3567–3569 (1991).
- [40] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Science, Materials and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- [41] H. Jungblut, J. Jakobowicz, S. Schweizer, und H. J. Lewerenz, "Mechanism of Initial Structure Formation on Highly Doped n-Si (111)", *J. Electroanal. Chem.* **527**, 41 (2002).
- [42] H. J. Lewerenz, "Anodic Oxides on Silicon", *Electrochim. Acta* **37**, 847 (1992).

- [43] J. A. Bardwell, K. B. Clark, D. F. Mitchell, D. A. Bisailion, G. I. Sproule, B. MacDougall, und M. J. Graham, "Growth and Characterization of Room Temperature Anodic SiO₂ Films", *J. Electrochem. Soc.* **140**(8), 2135 (1993).
- [44] R. Dreiner, "A-C Properties of Anodic Oxide Films on Silicon", *J. Electrochem. Soc.* **113**, 1210 (1966).
- [45] F. Yahyaoui, T. Dittrich, M. Aggour, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, und J. Rappich, "Etch Rates of Anodic Silicon Oxides in Dilute Fluoride Solutions", *J. Electrochem. Soc.* **150**, B205 (2003).
- [46] H. Gerischer, P. Allongue, und V. C. Kieling, "The Mechanism of the Anodic Oxidation of Silicon in Acidic Fluoride Solutions Revisited", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 753 (1993).
- [47] H. J. Lewerenz, M. Aggour, C. Murrell, J. Jakobowicz, M. Kanis, *et al.*, "High Resolution Surface Analysis of Si Roughening in Dilute Ammonium Fluoride Solution", *J. Electroanal. Chem.* **540**, 3 (2003).
- [48] H. J. Lewerenz, M. Aggour, C. Murrell, M. Kanis, H. Jungblut, *et al.*, "Initial Stages of Structure Formation on Silicon Electrodes Investigated by Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation and In Situ Atomic Force Microscopy", *J. Electrochem. Soc.* **150**, E185 (2003).
- [49] J. S. Judge, "A Study of the Dissolution of SiO₂ in Acidic Fluoride Solutions", *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1772 (1971).
- [50] K. W. Kolasinski, "The composition of fluoride solutions", *J. Electrochem. Soc.* **152**, J99 (2005).
- [51] K. W. Kolasinski, "Erratum: The Composition of Fluoride Solutions", *J. Electrochem. Soc.* **153**, L28 (2006).
- [52] D. R. Turner, "Elektropolishing silicon in hydrofluoric adic solutions", *J. Electrochem. Soc.* **105**, 402 (1958).
- [53] M. Matsumura und S. R. Morrison, "Photoanodic Properties of an n-Type Silicon Electrode in Aqueous Solutions Containing Fluorides", *J. Electroanal. Chem.* **144**, 113 (1983).
- [54] M. Aggour, M. Giersig, und H. J. Lewerenz, "Interface Condition of n-Si(111) during Photocurrent Oscillations in NH₄F Solutions", *J. Electroanal. Chem.* **383**, 67 (1995).

- [55] H. Föll, "Properties of Silicon-Electrolyte Junctions and Their Application to Silicon Characterization", *Appl. Phys. A* **53**, 8 (1991).
- [56] J. Carstensen, R. Prange, G. S. Popkirov, und J. Föll, "A Model for Current Oscillations in the Si-HF System Based on a Quantitative Analysis of Current Transients", *Appl. Phys. A* **67**, 458 (1998).
- [57] J. Grzanna, H. Jungblut, und H. J. Lewerenz, "A Model for Electrochemical Oscillations at the Si/Electrolyte Contact: Part I. Theoretical Development", *J. Electroanal. Chem.* **486**, 181 (2000).
- [58] J. Grzanna, H. Jungblut, und H. J. Lewerenz, "A Model for Electrochemical Oscillations at the Si/Electrolyte Contact: Part II. Simulations and Experimental Results", *J. Electroanal. Chem.* **486**, 190 (2000).
- [59] J. N. Chazalviel und F. Ozanam, "A Theory for the Resonant Response of an Electrochemical System: Self-Oscillating Domains, Hidden Oscillation, and Synchronization Impedance", *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2501 (1991).
- [60] J. N. Chazalviel, C. da Fonseca, und F. Ozanam, "In Situ Infrared Study of the Oscillating Anodic Dissolution of Silicon in Fluoride Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.* **145**, 964 (1998).
- [61] W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and Its Applications, vol. II* (Wiley, New York, 1971).
- [62] J. Grzanna, J. Jungblut, und H. J. Lewerenz, "Nano- and Macropores in the Model for Current Oscillations at the Si/Electrolyte Contact", *Phys. Stat. Sol. a* **204**, 1245 (2007).
- [63] W. Shockley und W. T. Read, "Statistics of the recombination of holes and electrons", *Phys. Rev.* **87**, 835 (1952).
- [64] W. W. Gärtner, "Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors", *Phys. Rev.* **116**, 84 (1959).
- [65] R. S. Ohl, "Light-sensitive electric device including silicon", (1948).
- [66] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, und W. Warta, "Solar Cell Efficiency Tables (Version 35)", *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **18**, 144 (2010).
- [67] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, und F. Ferrazza, "19.8% Efficient Honeycomb Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1991 (1998).

- [68] I. Repins, M. Contreras, Y. Romero, Y. Yan, W. Metzger, *et al.*, “Characterization of 19.9%-efficient CIGS Absorbers”, IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record p. 33 (2008).
- [69] K. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, *et al.*, “16.5%-efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell”, Proc. of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference p. 995 (2001).
- [70] W. Shockley und H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells”, J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
- [71] M. A. Green, “Third Generation Photovoltaics: Solar Cells for 2020 and beyond”, Physica E **14**, 65 (2002).
- [72] A. J. Nozik, “Quantum Dot Solar Cells”, Physica E **14**, 115 (2002).
- [73] A. J. Nozik, “Exciton Multiplication and Relaxation Dynamics in Quantum Dots: Applications to Ultrahigh-Efficiency Solar Photon Conversion”, Inorg. Chem. **44**, 6893 (2005).
- [74] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E. C. Cho, *et al.*, “Silicon Nanostructures for Third Generation Photovoltaic Solar Cells”, Thin Solid Films **511-512**, 564 (2006).
- [75] Y. V. Pleskov, *Solar Energy Conversion, A Photoelectrochemical Approach* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1990).
- [76] S. Licht, “Multiple Band Gap Semiconductor/Electrolyte Solar Energy Conversion”, J. Phys. Chem. B **105**, 6281 (2001).
- [77] H. Gerischer, “Electronic Decomposition and Photodecomposition of Compound Semiconductors in Contact with Electrolytes”, J. Vac. Sci. Technol. **15**, 1422 (1978).
- [78] G. Kline, K. Kam, D. Canfield, und B. A. Parkinson, “Efficient and Stable Photoelectrochemical Cells Constructed with WSe₂ and MoSe₂ Photoanodes”, Sol. Energy Mat. **4**, 301 (1981).
- [79] J. Gobrecht und H. Gerischer, “Schottky barrier height, photovoltage and photocurrent in liquid junction solar cells”, Sol. Energy Mat. **2**, 131 (1979).
- [80] B. O’Regan und M. Grätzel, “A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films”, Nature **353**, 737 (1991).
- [81] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, und W. Warta, “Solar Cell Efficiency Tables (Version 37)”, Prog. Photovoltaics Res. Appl. **19**, 84 (2011).

- [82] M. A. Green, "Enhancement of Schottky Solar Cell Efficiency above its Semiempirical Limit", *Appl. Phys. Lett.* **27**, 287 (1975).
- [83] A. M. Cowley und S. M. Sze, "Surface State and Barrier Height of Metal-Semiconductor Systems", *J. Appl. Phys.* **36**, 3212 (1965).
- [84] W. Mönch, "On the Physics of Metal-Semiconductor Interfaces", *Rep. Prog. Phys.* **53**, 221 (1990).
- [85] J. Tersoff, "Schottky barrier heights and the continuum of gap states", *Phys. Rev. Lett.* **52**, 465 (1984).
- [86] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer, Berlin, 2003), 3 edn.
- [87] Y. Nakato, K. Ueda, J. Yano, und H. Tsubomura, "Effect of Microscopic Discontinuity of Metal Overlayers on the Photovoltages in Metal-Coated Semiconductor-Liquid Junction Photoelectrochemical Cells for Efficient Solar Energy Conversion", *J. Phys. Chem.* **92**, 2316 (1988).
- [88] K. Ueda, Y. Nakato, N. Suzuki, und H. Tsubomura, "Silicon Electrodes Coated with Extremely Small Platinum Islands for Efficient Solar Energy Conversion", *J. Electrochem. Soc.* **136**, 2280 (1989).
- [89] S. Yae, R. Tsuda, T. Kai, K. Kikuchi, M. Uetsuji, *et al.*, "Efficient Photoelectrochemical Solar Cells Equipped with an n-Si Electrode Modified with Colloidal Platinum Particles", *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3090 (1994).
- [90] O. J. Glebocki, R. E. Stahlbush, und M. Tomkiewicz, "Bias-Dependent Etching of Silicon in Aqueous KOH", *J. Electrochem. Soc.* **132**, 145 (1985).
- [91] S. A. Campbell, S. N. Port, und D. J. Schiffrin, "Anisotropy and the micromachining of silicon", in *Semiconductor Micromachining, Vol. 2 (Techniques and Industrial Applications)*, editiert von S. A. Campbell und H. J. Lewerenz (Wiley, 1998), chap. 1, p. 1.
- [92] P. Avouris, I.-W. Lyo, und Y. Hasegawa, "Scanning Tunneling Microscope Tip-Sample Interactions: Atomic Modification of Si and Nanometer Si Schottky Diodes", *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 1725 (1993).
- [93] H. Hasegawa, T. Sato, und C. Kaneshiro, "Properties of Nanometer-Sized Metal-Semiconductor Interfaces of GaAs and InP Formed by an in situ Electrochemical Process", *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1856 (1999).

- [94] Y. Cui und C. M. Lieber, "Functional Nanoscale Electronic Devices Assembled Using Silicon Nanowire Building Blocks", *Science* **291**, 851 (2001).
- [95] G. D. J. Smit, S. Rogge, und T. M. Klapwijk, "Enhanced Tunneling across Nanometer-Scale Metal-Semiconductor Interfaces", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2568 (2002).
- [96] G. D. J. Smit, S. Rogge, und T. M. Klapwijk, "Scaling of Nano-Schottky-Diodes", *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3852 (2002).
- [97] G. D. J. Smit, M. Flokstra, S. Rogge, und T. Klapwijk, "Scaling of Micro-Fabricated Nanometer-Sized Schottky Diodes", *Microelectron. Eng.* **64**, 429 (2002).
- [98] N. V. Vostokov und V. I. Shashkin, "On the role of tunneling in metal-semiconductor nanocontacts", *J. Exp. Theor. Phys.* **99**, 211 (2004).
- [99] C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie I* (VCH, Weinheim, 1985).
- [100] G. Oskam, P. M. Hoffmann, J. C. Schmidt, und P. C. Searson, "Energetics and Kinetics of Surface States at n-Type Silicon Surfaces in Aqueous Fluoride Solutions", *J. Phys. Chem.* **100**, 1801 (1996).
- [101] W. L. Jolly, *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications I* (Academic, New York, 1977).
- [102] S. T. Pantelides und W. A. Harrison, "Electronic Structure, Spectra, and Properties of 4:2-Coordinated Materials. I. Crystalline and Amorphous SiO₂ and GeO₂", *Phys. Rev. B* **13**, 2667 (1976).
- [103] K. Hübner, "Chemical Bond and Related Properties of SiO₂ III. Core Level Shifts in SiO_x", *Phys. Stat. Sol. A* **42**, 501 (1977).
- [104] T. Koopmans, "Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms", *Physica* **1**, 103 (1933).
- [105] H. Fellner-Feldegg, U. Gelius, B. Wannberg, A. G. Nilsson, E. Basilier, und K. Siegbahn, "New Developments in ECSA-Instrumentation", *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **5**, 643 (1974).
- [106] H. Bubern und J. C. Riviere, *Surface and Thin Film Analysis: Principles, Instrumentation, Applications* (Wiley VCH-Verlag, Weinheim, 2002).
- [107] A. Hofman, *The Physics of Synchrotron Radiation* (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).

- [108] P. M. A. Sherwood, *Practical Surface Analysis* (John Wiley, Chichester, 1990).
- [109] R. S. R. Hesse, P. Streubel, "Product or Sum: Comparative Tests of Voigt, and Product or Sum of Gaussian and Lorentzian Functions in the Fitting of Synthetic Voigt-Based X-Ray Photoelectron Spectra", *Surf. Interface Anal.* **39**, 381 (2007).
- [110] J. J. Olivero und R. L. Longbothum, "Empirical Fits to the Voigt Line Width: A Brief Review", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **17**, 12 (1977).
- [111] S. Hüfner, G. K. Wertheim, D. N. E. Buchanan, und K. W. West, "Core Line Asymmetries in XPS-Spectra of Metals", *Phys. Lett.* **46 A**, 420 (1974).
- [112] S. Doniach und M. Šunjić, "Many-Electron Singularity in X-Ray Photoemission and X-Ray Line Spectra from Metals", *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
- [113] G. D. Mahan, "Collective Excitations in X-Ray Spectra of Metals", *Phys. Rev. B* **11**, 4814 (1975).
- [114] H. P. Hughes und J. A. Scarfe, "Lineshape in Core-Level Photoemission from Metals: I. Theory and Computational Analysis", *J. Phys: Condens. Matter* **8**, 1421 (1996).
- [115] S. Hüfner, G. K. Wertheim, und J. H. Wernicke, "XPS Core Line Asymmetries in Metals", *Solid State Commun.* **17**, 417 (1975).
- [116] P. Ascarelli, "A Simple Modell for the Quantitative Evaluation of the XPS Line Shape Asymmetries in Nearly Free Electron and Noble Metals", *Solid State Comm.* **21**, 205 (1977).
- [117] J. J. Yeh und I. Lindau, "Atomic Subshell Photoionization Cross Sections and Asymmetry Parameters: $1 < Z < 103$ ", *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [118] M. P. Seah und W. A. Dench, "Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standard Data Base for Electron Mean Free Paths in Solids", *Surf. Interface Anal.* **1**, 2 (1979).
- [119] S. Tanuma, C. J. Powell, und D. R. Penn, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths II: Data for 27 Elements over the 50-2000 eV Range", *Surf. Interface Anal.* **17**, 911 (1991).
- [120] S. Tanuma, C. J. Powell, und D. R. Penn, "Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths III: Data for 15 Anorganic Compounds over the 50-2000 eV Range", *Surf. Interface Anal.* **17**, 927 (1991).

- [121] K. Levenberg, "A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares", *Quart. Appl. Math.* **2**, 164 (1944).
- [122] D. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", *SIAM J. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [123] D. A. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold", *Phys. Rev. B* **5**(12), 4709–4714 (1972).
- [124] S. Tougaard und B. Jørgensen, "Absolute Background Determination in XPS", *Surf. Interface Anal.* **7**, 17 (1985).
- [125] S. Tougaard, "Quantitative Analysis of the Inelastic Background in Surface Electron Spectroscopy", *Surf. Interface Anal.* **11**, 453 (1988).
- [126] R. Hesse, *Verbesserung der qualitativen und quantitativen Analyse von Photoelektronenspektren und deren Verifizierung mittels mathematisch-numerischer Verfahren - Entwicklung und Test einer Bearbeitungs- und Analyse-Software*, Dissertationsschrift, Universität Leipzig (2006).
- [127] P. Hoffmann, *Untersuchungen zu Inhomogenitäten an der Halbleitergrenzfläche Silizium - Siliziumnitrit*, Dissertationsschrift, BTU Cottbus (2003).
- [128] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, und K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics, Inc., 1995).
- [129] G. Binnig, C. F. Quate, und C. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [130] O. Zhong, K. Inniss, K. Kjoller, und V. B. Ellings, "Fractured Polymer/Silica Fiber Surface Studied by Tapping Mode Atomic Force Microscopy", *Surf. Sci. Lett.* **290**, L688 (1993).
- [131] R. García und R. Pérez, "Dynamic Atomic Force Microscopy Methods", *Surf. Sci. Rep.* **47**, 197 (2002).
- [132] W. N. Unertl, "Implications of Contact Mechanics Models for Mechanical Properties Measurements using Scanning Force Microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 1779 (1999).
- [133] L. Zitzler, S. Herminghaus, und F. Mugele, "Capillary Forces in Tapping Mode Atomic Force Microscopy", *Phys. Rev. B* **66**, 155 436 (2002).

- [134] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, und A. M. Baro, "WSXM: A Software for Scanning Probe Microscopy and a Tool for Nanotechnology", *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013 705 (2007).
- [135] P. J. Goodhew, J. Humphreys, und R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis* (Taylor Francis, New York, 2001).
- [136] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox, und T. P. Lynch, "Luminescent Anodized Silicon Aerocrystal Networks Prepared by Supercritical Drying", *Nature* **368**, 133 (1994).
- [137] S. D. Collins, "Etch stops", in *Semiconductor Micromachining, Vol. 2 (Techniques and Industrial Applications)*, editiert von S. A. Campbell und H. J. Lewerenz (Wiley, 1998), chap. 2, p. 53.
- [138] S. Rauscher, T. Dittrich, M. Aggour, J. Rappich, H. Flietner, und H. J. Lewerenz, "Reduced Interface State Density After Photocurrent oscillations and electrochemical Hydrogenation of n-Si(111): A Surface Photovoltage investigation", *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3018 (1995).
- [139] M. Lublow und H. J. Lewerenz, "Fractal Photocorrosion of Silicon Electrodes in Concentrated Ammonium Fluoride", *Electrochem. Solid State Lett.* **10**, C51 (2007).
- [140] H. J. Lewerenz, "Spatial and Temporal Oscillation at Si(111) Electrodes in Aqueous Fluoride-Containing Solution", *J. Phys. Chem. B* **101**, 2421 (1997).
- [141] H. J. Lewerenz und G. Schlichthörl, "Separation of Charge Transfer and Surface Recombination Processes by Simultaneous Measurement of Photocurrent and Excess Microwave Conductivity Profiles of Si (111) in NH₄F", *J. Appl. Phys.* **75**, 3544 (1994).
- [142] J. Grzanna, T. Notz, und H. J. Lewerenz, "Stress Induced One-Dimensional Model for Current Oscillations at the Si/Electrolyte Contact", *Phys. Stat. Sol. C* **6**, 1639 (2009).
- [143] I. Miethe, V. Garcia-Morales, und K. Krischer, "Irregular Subharmonic Cluster Patterns in an Autonomous Photoelectrochemical Oscillator", *Phys. Rev. Lett.* **102**, 194 101 (2009).
- [144] M. Aggour, *Elektrochemische und grenzflächenanalytische Untersuchungen zur Oszillation des Photostroms am Silizium Elektrolyt-Kontakt*, Dissertationsschrift, TU Berlin (1994).

- [145] A. G. Muñoz und M. M. Lohrengel, "Kinetics of Oxide Growth and Oxygen Evolution on p-Si in Neutral Aqueous Electrolytes", *J. Solid State Electrochem.* **6**, 513 (2002).
- [146] C. R. K. Rao und D. C. Trivedi, "Chemical and Electrochemical Deposition of Platinum Group Metals and their Applications", *Coord. Chem. Rev.* **249**, 613 (2005).
- [147] J. F. Llopis und F. Colom, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, vol. 6 (Marcel Dekker, 1976).
- [148] J. Heinze, "Cyclovoltammetrie - die 'Spektroskopie' des Elektrochemikers", *Angew. Chem.* **11**, 823 (1984).
- [149] S. Stiebling und H. Raether, "Dispersion of the volume plasmon of silicon (16.7eV) at large wave vectors", *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1293 (1978).
- [150] K. Skorupska, M. Lublow, M. Kanis, H. Jungblut, und H. J. Lewerenz, "On the Surface Chemistry of Silicon under Reducing Conditions: an SRPES Investigation", *Electrochem. Comm.* **7**, 1077 (2005).
- [151] F. J. Himpsel, F. R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, und J. A. Yarmoff, "Microscopic Structure of the Si/SiO₂ Interface", *Phys. Rev. B* **38**, 6084 (1988).
- [152] S. Dreiner, M. Schürmann, und C. Westphal, "Structural Analysis of the SiO₂/Si(100) Interface by Means of Photoelectron Diffraction", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126 101 (2004).
- [153] O. V. Yazyev und A. Pasquarello, "Origin of Fine Structure in Si 2p Photoelectron Spectra at Silicon Surfaces and Interfaces", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 157 601 (2006).
- [154] S. Carniato, J.-J. Gallet, F. Rochet, G. Dufour, F. Bournel, *et al.*, "Characterization of Hydroxyl Groups on Water-Reacted *si*(001)–2 × 1 Using Synchrotron Radiation O 1s Core-Level Spectroscopies and Core-Excited State Density-Functional Calculations", *Phys. Rev. B* **76**(8), 085 321 (2007).
- [155] F. Jolly, F. Rochet, G. Dufour, C. Grupp, und A. Taleb-Ibrahimi, "Oxidized Silicon Surfaces Studied by High Resolution Si 2p Core-Level Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation", *J. Non-Cryst. Solids* **280**(1-3), 150 (2001).
- [156] M. Grundner und R. Schulz, "The Surface State of Si (100) and (111) Wafers after Treatment with Hydrofluoric Acid", *AIP Conf. Proc.* **167**, 329 (1988).
- [157] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, und M. Gautier-Soyer, "Bonding and XPS Chemical Shifts in ZrSiO₄ versus SiO₂ and ZrO₂: Charge Transfer and Electrostatic Effects", *Phys. Rev. B* **63**, 125 117 (2001).

- [158] S. Hüfner und G. K. Wertheim, "Core-Line Asymmetries in the X-Ray Photoemission Spectra of Metals", *Phys. Rev. B* **11**, 678 (1975).
- [159] J. E. Drawdy, G. B. Hoflund, S. D. Gardner, E. Yngvadottir, und D. R. Schryer, "Effect of Pretreatment on a Platinized Tin Oxide Catalyst used for Low-temperature CO Oxidation", *Surf. Interface Anal.* **16**, 369 (1990).
- [160] J. Chechal und T. Sikola, "A Study of the Formation and Oxidation of PtSi by SR-PES", *Surf. Sci.* **600**, 4717 (2006).
- [161] L. E. Cox und D. M. Hercules, "A Study of some Potassium Hexachlorometallate Complexes Using Electron Spectroscopy", *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenom.* **1**, 193 (1972).
- [162] F. A. Cotton und C. B. Harris, "Molecular Orbital Calculations for Complexes of Heavier Transition Elements. II. Hexachloro Complexes of Tetravalent Rhenium, Osmium, Iridium, and Platinum", *Inorg. Chem.* **6**, 376 (1967).
- [163] F. A. Cotton und C. B. Harris, "Molecular Orbital Calculations for Complexes of Heavier Transition Elements. I. Study of Parameter Variations in the Case of Tetrachloroplatinate(II)", *Inorg. Chem.* **6**, 369 (1967).
- [164] T. W. Hanks, R. A. Ekeland, K. Emerson, R. D. Larsen, und P. W. Jennings, "Reactions of Diazomethane Derivatives with Platinum(II): A Facile Method for Platinum Ylide Preparation", *Organometallics* **6**, 28 (1987).
- [165] O. Gröning und L. I. Elding, "Water Exchange of trans -Dichlorodiaquaplatinum(II) and Tetraaquaplatinum(II) Studied by an Oxidative-Addition Quenching Technique. Isotopic Shifts and Platinum- 195 NMR Chemical Shifts for Mixed Chloro-Aqua Complexes of Platinum(II) and Platinum(IV)", *Inorg. Chem.* **28**, 3366 (1989).
- [166] A. J. Gregory, W. Levason, R. E. Nofle, R. L. Penven, und D. Pletcher, "Studies of Platinum Electroplating Baths Part III. The Electrochemistry of $\text{Pt}(\text{NH}_3)_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$ and $\text{PtCl}_{4-x}(\text{H}_2\text{O})_x^{(2-x)-}$ ", *J. Electroanal. Chem.* **399**, 105 (1995).
- [167] Y. Peretz und C. N. Yarnitzky, "Determination of the PZC at Solid Electrodes with a Dropping Electrolyte Electrode", *J. Electroanal. Chem.* **498**, 87 (2001).
- [168] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, D. N. E. Buchanan, und P. A. Bennett, "Core Electron Binding Energy Shifts in Metal Clusters: Tin of Amorphous Carbon", *Solid State Comm.* **53**, 377 (1985).

- [169] S. B. DiCenzo und G. K. Wertheim, "Photoelectron Spectroscopy of Supported Metal Clusters", *Comments Solid State Phys.* **11**, 203 (1985).
- [170] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, und D. N. E. Buchanan, "Noble and Transition Metal Clusters: The d Bands of Silver and Palladium", *Phys. Rev. B* **33**, 5384 (1986).
- [171] Y. Sun, Y. Wang, J. S. Pang, L. L. Wang, und C. Q. Sun, "Elucidating the 4f Binding Energy of an Isolated Pt Atom and Its Bulk Shift from the Measured Surface- and Size-Induced Pt 4f Core Level Shift", *J. Phys. Chem. C* **113**, 14 696 (2009).
- [172] W. P. Zhou, A. Lewera, R. Larsen, R. I. Masel, P. S. Bagus, und A. Wieckowski, "Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid", *J. Phys. Chem.* **110**, 13 393 (2006).
- [173] Y. Y. Tong, C. Rice, N. Godbout, A. Wieckowski, und E. Oldfield, "Correlation between the Knight Shift of Chemisorbed CO and the Fermi Level Local Density of States at Clean Platinum Catalyst Surfaces", *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2996 (1999).
- [174] H. Flietner, "Spectrum and Nature of Defects at Interfaces of Semiconductors with Predominant Homopolar Bonding", *Surf. Sci* **200**, 463 (1988).
- [175] C. R. Helms und E. H. Poindexter, "The Silicon-Silicon Dioxide System: its Microstructure and Imperfections", *Rep. Prog. Phys.* **57**, 791 (1994).
- [176] H. Flietner, W. Füssel, N. D. Sinh, und H. Angermann, "Density of States and Relaxation Spectra of Etched, H-terminated and Naturally Oxidized Si-Surfaces and the Accompanied Defects", *Appl. Surf. Sci.* **104/105**, 342 (1995).
- [177] P. Allongue, V. Costa-Kieling, und H. Gerischer, "Etching of Silicon in NaOH-Solutions II: Electrochemical Studies of n-Si (111) and (100) and Mechanism of the Dissolution", *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1018 (1993).
- [178] P. Schmuki, H. Böhni, und J. A. Bardwell, "In Situ Characterization of Anodic Silicon Oxide Films by AC Impedance Measurements", *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1705 (1995).
- [179] H. J. Lewerenz, "Surface States and Fermi Level Pinning at Semiconductor/Electrolyte Junctions", *J. Electroanal. Chem.* **356**, 121 (1993).
- [180] R. H. Wilson, "A Model for the Current Voltage Curve of Photoexcited Semiconductor Electrodes", *J. Appl. P* **48**, 4292 (1977).

- [181] H. Reiss, "Photocharacteristics for Electrolyte-Semiconductor Junctions", *J. Electrochem. Soc* **125**, 937 (1978).
- [182] J. Reinmann, "The Current-Voltage Characteristics of Semiconductor-Electrolyte Junction Photovoltaic Cells", *Appl. Phys. Lett.* **36**, 574 (1980).
- [183] G. Schlichhörl und H. J. Lewerenz, "Photocurrent and Excess Microwave Reflectivity at Semiconductor/Electrolyte Junctions I. Minority Carrier Profiles", *J. Electroanal Chem.* **443**, 9 (1998).
- [184] P. Allongue, S. Blonkowski, und E. Souteyrand, "Experimental Investigation of Charge Transfer at the Semiconductor/Electrolyte Junction", *Ele* **37**, 781 (1992).
- [185] P. Gorostiza, P. Allongue, R. Diaz, J. R. Morante, und F. Sanz, "Electrochemical Characterization of the Open-Circuit Deposition of Platinum on Silicon from Fluoride Solutions", *J. Phys. Chem.* **107**, 6454 (2003).
- [186] Y. Nakato und H. Tsubomura, "Silicon Photoelectrodes Modified with Ultrafine Platinum Islands", *Electrochim. Acta* **37**, 897 (1991).
- [187] Y.-C. Chiu und M. A. Genshaw, "A Study of Anion Adsorption on Platinum by Ellipsometry", *J. Phys. Chem.* **73**, 3571 (1969).
- [188] B. C. Schardt, S.-L. Yau, und F. Rinaldi, "Atomic Resolution Imaging of Adsorbates on Metal Surfaces in Air: Iodine Adsorption on Pt(111)", *Science* **243**, 1050 (1989).
- [189] K. Tsujino und M. Matsumura, "Helical Nanoholes Bored in Silicon by Wet Chemical Etching Using Platinum Nanoparticles as Catalyst", *Electrochem. Solid State Lett.* **8**, C193 (2005).
- [190] K. Tsujino und M. Matsumura, "Boring Deep Cylindrical Nanoholes in Silicon Using Silver Nanoparticles as a Catalyst", *Adv. Mater.* **17**, 1045 (2005).
- [191] C. Fang, E. Foca, S. Xu, J. Carstensen, und H. Föll, "Deep Silicon Macropores Filled with Copper by Electrodeposition", *J. Electrochem. Soc* **154**, D45 (2007).

A. Veröffentlichungen

Folgende bereits veröffentlichte Arbeiten enthalten Ergebnisse, die auch hier vorgestellt wurden.

Schriftliche Publikationen:

1. M. Aggour, K. Skorupska, T. Stempel Pereira, H. Jungblut, J. Grzanna und H. J. Lewerenz, *Photoactive Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized Electrochemical Processing*, J. Electrochem. Soc. **154**, H794 (2007)
2. T. Stempel, M. Aggour, K. Skorupska, A. Muñoz und H. J. Lewerenz, *Efficient Photoelectrochemical Nanoemitter Solar Cell*, Electrochem. Comm. **10**, 1184 (2008)
3. M. Lublow, T. Stempel, K. Skorupska, A. G. Muñoz, M. Kanis und H. J. Lewerenz, *Morphological and Chemical Optimization of ex Situ NH₄F (40%) Conditioned Si(111)-(1x1):H*, Appl. Phys. Lett. **93**, 062112 (2008)
4. H. J. Lewerenz, M. Aggour, T. Stempel, M. Lublow, J. Grzanna and K. Skorupska, *Photoactive Nanostructure Device by Electrochemical Processing of Silicon*, J. Electroanal. Chem. **619**, 137 (2008)
5. H. J. Lewerenz und T. Stempel, *Efficient Solar Cell Structure Prepared by Electrodeposition into Oscillation-Induced Nanoporous Silicon Oxide*, ECS Transactions **16**, 357 (2008)
6. T. Stempel, A. G. Muñoz, K. Skorupska, M. Lublow, M. Kanis und H. J. Lewerenz, *Surface Chemistry and Nanotopography of Step-Bunched Silicon Surfaces: insystem SRPES and SPM investigations*, ECS Transactions **19**, 403 (2009)
7. A. G. Muñoz, T. Stempel, K. Skorupska, M. Lublow, M. Kanis und H. J. Lewerenz, *Formation of Nanoscopic MOS Junctions by Electrochemical Conditioning of n-Si (111) in Iridium(III) Solutions*, J. Electrochem. Soc. **156**, D339 (2009)

8. H. J. Lewerenz, K. Skorupska, M. Aggour, T. Stempel und J. Grzanna, *Surface Chemistry and Electronics of Semiconductor Nanosystem Junctions I: Metal-Nanoemitter-Based Solar Cells*, J. Solid State Electrochem. **13**, 185 (2009)
9. J. Grzanna, T. Notz, T. Stempel und H. J. Lewerenz, *Structure Formation at the Nanometric Scale during Current Oscillations at the Silelectrolyte Contact*, Phys. Stat. Sol. C **8**, 1734 (2011)

Konferenzbeiträge

1. T. Stempel Pereira, K. Skorupska und H. J. Lewerenz, *Electrochemically Prepared Schottky-Type Nanoemitter Solar Cells*, Vortrag, Deutsche Physikalische Gesellschaft Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, 26.-30. März 2007, Regensburg
2. T. Stempel Pereira, M. Aggour, K. Skorupska, A. Muñoz, M. Lublow, M. Kanis und H. J. Lewerenz, *Investigation of the Silicon-Oxide-Platinum Interface for Photoelectrochemical Solar Cells*, Vortrag, 72. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft und Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik, 25.-29. Februar 2008, Berlin
3. T. Stempel, M. Aggour, K. Skorupska und H. J. Lewerenz, *Noble Metal Based Silicon Nanoemitter Solar Cell*, Poster Präsentation, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6.-10. September 2008, Valencia (Spanien)
4. T. Stempel, K. Skorupska, A. G. Muñoz, M. Lublow, M. Kanis und H. J. Lewerenz, *Surface Chemistry and Nanotopography of Step-Bunched Silicon Surfaces: In-System SRPES and SPM Investigations*, Vortrag, 215th Electrochemical Society Meeting, 24.-29. Mai 2009, San Francisco (USA)

Danksagung

Bei vielen Menschen möchte ich mich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit auf unterschiedlichste Weise beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt Prof. H. J. Lewerenz, dem ich nicht nur die Themenstellung, sondern auch viel inhaltliche und menschliche Unterstützung verdanke. Den Herren Prof. C. Thomsen, Prof. D. Schmeißer und Prof. A. Knorr danke ich dafür, als Gutachter bzw. Vorsitzender die Arbeit kritisch zu prüfen.

Ebenfalls großer Dank gilt allen Kollegen des Helmholtz-Zentrums Berlin, die mich im Laufe meiner Arbeit mit Rat und Tat unterstützt haben, insbesondere Dr. M. Lublow für wertvolle praktische und wissenschaftliche Tips und unerschütterlichen Humor auch in schwierigen Zeiten, Dr. M. Kanis für seine tatkräftige Unterstützung sowie Dr. A. Muñoz und Dr. K. Skorupska für inhaltliche Diskussionen, gute Labor- und angenehme Büronachbarschaft. Alle Probenr Reparationen und PES-Messungen an der Solias wurden gemeinsam mit den vier obengenannten Wissenschaftlern durchgeführt, insbesondere für diese intensive Zusammenarbeit danke ich ihnen. Auch den Mitgliedern der Collaborative Research Group und insbesondere Herrn Dr. P. Hoffmann gilt mein Dank, ohne ihre Vorbereitung und Hilfe wären die Messungen an der SoLiAS bei Bessy nicht möglich gewesen. Herrn Dr. Grzanna gilt mein Dank für die hilfreichen Diskussionen und Erklärungen zu Stromoszillationen auf Siliciumelektroden. Frau Ulrike Bloeck danke ich für den Dünnschliff der TEM-Proben und die TEM-Aufnahmen. Für die Möglichkeit die Forschungsarbeiten zu dieser Arbeit dort durchführen zu können danke ich dem Helmholtz-Zentrum Berlin.

Zuletzt, wie soll ich den Menschen danken, die mich jahrelang mit einer Doktorarbeit teilen mussten und mir doch so viel gegeben haben? Patrícia und Mathilde, und allen Freunden auf dem Weg mein tiefster Dank für alles!