

Erzeugung und Charakterisierung von SiO₂ Nanostrukturen auf Silizium

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Harald Bloëß

aus Mönchengladbach

Düsseldorf 2001

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. J. W. Schultze

Korreferent: PD Dr. G. Staikov

Tag der mündlichen Prüfung: 19.November.2001

*“knowledge is a common property
of all mankind“*

Thomas Jefferson

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

- **G. Staikov, H. Bloëß, R. Krumm, J. W. Schultze**
“Elektrochemische Nanostrukturierung von Silizium: Probleme und Perspektiven“
GDCh Monographien **21** (2001) 32
- **H. Bloëß, G. Staikov, J. W. Schultze**
“AFM induced formation of SiO₂ structures in the electrochemical nanocell “
Elektrochimica Acta **47** (2001) 335
- **H. Bloëß, J. W. Schultze, A. Michaelis, O. Genz, U. Mantz, G. Ballantyne**
“Spectroscopic Anisotropy Micro-Ellipsometry (SAME) for determination of lateral dimensions of form birefringent structures“
Thin Solid Films, eingereicht

Eigene Vorträge

- **H. Bloëß, J. W. Schultze**
“Die lokalisierte Oxidation von n-Si“
47. AGEF-Symposium, Düsseldorf 1998
- **H. Bloëß, G. Staikov, J. W. Schultze**
“Elektrochemische Modifizierung von Si-Einkristalloberflächen mit Rastersondenmethoden“
75. Bunsenkolloquium, Leipzig 1999
- **H. Bloëß, G. Staikov, J. W. Schultze**
“Die lokalisierte Oxidation von Si-Oberflächen im kondensierten Wassertropfen“
Jahrestagung 1999 der Dt. Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie,
Dortmund 1999

-
- **H. Bloëß**
“Anisotropy Micro Ellipsometry as a new metrology tool for CD measurement“
Projektabschlussvortrag, Fishkill, 2000
 - **H. Bloëß, G. Staikov, J. W. Schultze**
“Electrochemical Preparation of MOS Micro- and Nanostructures
Electrochemical Microsystem Technologies 3, Garmisch-Partenkirchen 2000
 - **H. Bloëß**
“Electrochemistry in Micro- and Nanosystems“
Vortrag an der University of North Carolina, Chapel Hill 2001
 - **H. Bloëß, G. Staikov, J. W. Schultze**
“Investigations on nanostructured silicon oxide“
ECS spring meeting, Washington 2001
 - **H. Bloëß**
“Elektrochemische Aspekte der lokalen Oxidation von Si“
Vortrag an der Universität-Hannover, Hannover 2001
 - Weitere 2 Vorträge bei Antrags- oder Berichtskolloquien der DFG
 - Koautor von weiteren 12 Vorträgen von Prof. J. W. Schultze und PD Dr. G. Staikov auf nationalen und internationalen Tagungen

Postervortrag

- **H. Bloëß, J. W. Schultze, A. Michaelis, O. Genz, U. Mantz, G. Ballantyne**
“Spectroscopic Anisotropy Micro-Ellipsometry (SAME) for determination of lateral dimensions of form birefringent structures“
Electrochemical Microsystem Technologies 3, Garmisch-Partenkirchen 2000

Poster

- **H. Bloß, G. Staikov, J. W. Schultze**
“Elektrochemische Nanostrukturierung von Si mit SiO₂“
52. AGEF-Seminar, Bonn 1999
- **R. Krumm, H. Bloß, G. Staikov**
“Nanostrukturierung von Siliziumoberflächen“
GDCh Fachgruppentagung Elektrochemie, Freiberg 1999
- **H. Bloß, R. Krumm, G. Staikov, J. W. Schultze**
“SPM-Methoden zur Nanostrukturierung von Siliziumoberflächen“
DI User-Meeting, Mainz 2000
- Weitere 3 Poster bei Antrags- oder Berichtskolloquien der DFG

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für die Anregungen und Diskussionen in angenehmer Atmosphäre außerdem für das Vertrauen, das er in mich gesetzt hat, und für die großzügigen Freiräume bei der thematischen und methodischen Gestaltung der Arbeit und die Möglichkeit, Teilergebnisse auf Tagungen vorstellen zu können.

Weiterhin möchte ich danken:

PD. Dr. G. Staikov für die vielen interessanten Diskussionen und Anregungen sowie für die Übernahme des Koreferates,

Dr. A. Michaelis für die zeitweise Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Ellipsometrie,

Dipl.-Ing. (FH) M. Schramm für die Unterstützung in Sachen Messtechnik und die vielen Dinge außerhalb der fachlichen Bereiche,

Dr. D. Schäpers und Dipl.-Chem. A. Kurowski für die ESCA Messungen,

Marcel Merkwitz für die REM Messungen und die Nachhilfestunden bei den gemeinsamen Billiardabenden,

Dipl.-Chem. Milan Pilaski für die Unterstützung bei der Simulation der Transientenmessungen,

Den übrigen Mitgliedern des Institutes für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen gemeinsamen Aktivitäten auch außerhalb des Institutes.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	ALLGEMEIN	1
1.2	ZIELE DIESER ARBEIT	1
1.3	LITERATURÜBERBLICK	2
2	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	4
2.1	WIDERSTANDSPOLARISATION	4
2.2	ANODISCHE OXIDBILDUNG, HOCHFELDMODELL	5
2.3	DER TUNNELEFFEKT	7
2.4	ELLIPSOMETRIE	10
2.5	OBERFLÄCHENANALYTIK	13
3	EXPERIMENTELLES	18
3.1	MATERIALIEN UND CHEMIKALIEN	18
3.2	METHODEN	27
3.3	FEHLERBETRACHTUNG	35
3.4	SICHERHEIT UND ENTSORGUNG	36
4	ERGEBNISSE	38
4.1	OXIDATION VON SILIZIUM	38
4.2	LOKALISIERUNG DER ELEKTROCHEMISCHEN OXIDATION	39
4.3	ERZEUGUNG VON SiO ₂ -NANOSTRUKTUREN IN DER NANOZELLE	44
5	ZUSAMMENFASSUNG	94
5.1	BESONDERHEITEN DER SONDENINDUZIERTEN NANOSTRUKTURIERUNG	95
5.2	KINETIK DER LOKALEN OXIDATION	95
5.3	WASSERHAUSHALT	96
5.4	KONSEQUENZEN FÜR DIE ELEKTROCHEMISCHE NANOSTRUKTURIERUNG	96
6	ANHANG	97
6.1	LITERATURVERZEICHNIS	97
6.2	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	100
6.3	VERFAHRENDIAGRAMME	104
6.4	GLEICHUNGSLISTE	106

1 Einleitung

1.1 Allgemein

Das Rastertunnelmikroskop (STM, Scanning Tunneling Microscope) hat seit seiner Einführung 1982 durch G. Binnig und H. Rohrer [Bin82] ebenso wie das Rasterkraftmikroskop (AFM, Atomic Force Microscope) [Bin86] das Verständnis atomarer und molekularer Oberflächenreaktionen grundlegend revolutioniert [Gün92, Gew95, Mag96]. Die Entwicklung weiterer hochauflösender Messmethoden, die alle unter dem Begriff Rastersondenmikroskopie (SPM, Scanning Probe Microscopy) zusammengefasst werden, ermöglicht heute nicht nur die Messung der Oberflächentopographie, sondern auch die Bestimmung optischer, magnetischer oder auch elektrischer Eigenschaften.

Außer als reine Untersuchungsmethoden können die Rastersondenmethoden auch zur Modifizierung von Oberflächen eingesetzt werden [Nyf97, Kol97, Sta99]. Die hohe Ortsauflösung der Modifizierung macht diese Methoden auch technologisch interessant. Bei der Herstellung von Mikro- und Nanoelektronik sind sie eine mögliche Konkurrenz für die herkömmliche optische Lithographie. Weiterhin wird auch die Anwendung im Bereich der Speichermedien diskutiert. Dafür müssen jedoch noch die Zuverlässigkeit und die Reproduzierbarkeit der SPM-Strukturierung verbessert werden.

Für die elektrochemische Nanotechnologie werden ähnliche Materialkombinationen wie in der Mikrotechnologie und Mikroelektronik eingesetzt: Metall/Metall-, Metall/Halbleiter-, Metall/Isolator-, Halbleiter/Isolator- und Halbleiter/Isolator/Metall-Systeme [Dag92, Men93]. Neben reinen, homogenen Metalloberflächen [Kol95, Bud96] kommen als Halbleiter wegen der guten Reproduzierbarkeit und der mechanischen Stabilität vor allem Si-Wafer zum Einsatz. Die Bildung von definierten, homogenen Oxidschichten wird meist durch thermische Oxidation erreicht, bei anodischer Oxidation im Elektrolyten ist die Schichtqualität jedoch meist unbefriedigend und in der Schichtdicke ist man auf wenige nm limitiert. Andererseits lässt sich eine ultradünne Passivschicht von wenigstens 1 nm und eine entsprechende Tunnelbarriere in wässriger Lösung kaum vermeiden.

1.2 Ziele dieser Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist auf die Nanostrukturierung von p-Si (111) konzentriert. Ausgehend von den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen wird der Schwer-

punkt auf die Klärung der Kinetik und des Bildungsmechanismus der lokalen elektrochemischen Oxidation gelegt; ein Thema, das in der Literatur bisher kaum bearbeitet wurde (s. a. Kapitel 1.3: Literaturüberblick).

Für die lokale Oxidation in der Nanozelle müssen neben prinzipiellen Überlegungen über die chemischen und elektrochemischen Teilreaktionen auch speziellere Aspekte wie Lokalisierung der Oxidation und Charakteristika der Nanozelle wie Tunnelprozesse, Potential- und Ladungsverteilung in der Nanozelle und Wasserhaushalt während der lokalen Oxidation berücksichtigt werden. Zur Klärung des Oxidationsmechanismus der lokalen elektrochemischen Oxidation wird zunächst der Einfluss des Bildungspotentials ($\Delta U_{\text{ox}} = 0-10 \text{ V}$), der Pulsdauer ($\text{ms} < t_{\text{ox}} < \text{ks}$), der Atmosphärenzusammensetzung (H_2O -Partialdruck $p/p_s = 0,01-1$) und der Beleuchtung auf die lokale anodische Oxidbildung systematisch untersucht. Um ein umfassendes Verständnis der Kinetik der lokalen anodischen Oxidation zu erlangen, werden elektrochemische Messungen erstmals potentiostatisch zu kurzen Zeiten und potentiodynamisch durchgeführt. Zusätzlich werden Messungen an makroskopischen p-Si (111)-Proben durchgeführt. Aus dem Vergleich der Ergebnisse der makroskopischen und nanoskopischen Oxidation lassen sich die spezifischen Aspekte der Nanozelle ableiten. Zur weiteren Charakterisierung der Nanooxide bezüglich ihrer Dichte und Stöchiometrie sind multiple Prozessschritte notwendig, für die es unerlässlich ist, eine Methode zu entwickeln, mit der einmal erzeugte Nanostrukturen wieder aufgefunden werden können. Durch ESCA-Analytik wird die Stöchiometrie der erzeugten Oxide aufgeklärt. Die Dichte des Nanooxides kann durch selektives Ätzen der erzeugten Oxide und anschließende Analyse der Ätzlöcher bestimmt werden. Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht somit die Aufklärung der notwendigen Grundlagen, die für die Erzeugung singulärer elektronischer Devices (z.B.: SET) und die technologische Umsetzung erforderlich sind.

1.3 Literaturüberblick

Seitdem Dagata 1990 [Dag90b] mit den an Luft arbeitenden Rastersondentechniken erstmals eine lokale spitzeninduzierte Oxidation von Silizium erreicht hat, haben mehrere Forschungsgruppen beachtliche Erfolge bezüglich der Reproduzierbarkeit und Lokalisierung der Oxidation in verschiedenen Systemen mit Halbleiter- und Ventilmotorsubstraten erreicht [Sug93, Sug95, Sno96b, Son94, Bar92]. Um eine lokalisierte Oxidation durchzuführen, polarisierten Dagata et al. [Dag90a], Nagahara et al. [Nag90] und Barniol et al. [Bar92]

n-Si-Substrate negativ bezüglich der Tunnelspitze (fragliche Deutung der Ergebnisse). Höhere Oxidationsgeschwindigkeiten erhielten Sugimura et al. [Sug94] mit positiven Substrat-Potentialen bezüglich der Tunnelspitze. Erste Modifizierungen von Halbleiteroberflächen mittels AFM wurden sowohl von Day und Allee [Day93] als auch von Snow et al. [Sno93] durchgeführt, indem sie bei der lokalen Oxidation von H-terminierten n-Si-Oberflächen metallisierte Cantilever verwendeten. Bei den sehr technologisch orientierten Experimenten hatten die kleinsten bisher erzeugten Oxidstrukturen auf Silizium eine laterale Ausdehnung von etwa 10 – 20 nm und eine Höhe von wenigen nm. Die AFM-spitzeninduzierte lokale Oxidation wurde erfolgreich zur Herstellung von verschiedenen elektronischen Bauelementen, z.B. MOS-Feldeffekttransistor (MOSFET) [Min95] und Einzelelektronentransistor (SET) [Mat96], im Submikro- und Nanometerbereich eingesetzt [Cam95]. Neben den erwähnten sehr technologisch orientierten Arbeiten gibt es nur sehr wenige Arbeiten, die sich mit der Aufklärung der Bildungskinetik und des Oxidationsmechanismus beschäftigen [Sti97, Fon98, Gar98, Dag98b]. Dabei wurde die Oxidbildung sowohl im Contact-Mode als auch im Tapping-Mode unter DC- und AC- Bedingungen untersucht [Per95a]. Die kleinsten Strukturen wurden mit kurzen Mehrfachpotentialpulsen erhalten. Bei der Untersuchung der Zeitabhängigkeit wurde ein mit dem Logarithmus der Zeit linear wachsendes Oxid gefunden. Daraus schlossen Perez-Murano et al. [Per99], dass das Nanooxid nicht nach dem Hochfeldgesetz wächst. Avouris [Avo98] hat die Abweichungen des Oxidwachstums vom Hochfeldmodell mit dem großen Stress erklärt, der von dem Dichteunterschied zwischen dem Si und dem SiO₂ herrührt. Dagata [Dag98a] thematisiert die Rolle der Raumladungsrandschicht im Oxid während der Anfangsstadien der lokalen Oxidation. Stromtransienten wurden bislang nur bei langen Zeiten $t > 10$ s gemessen [Avo97]. Eine detaillierte Betrachtung der Teilströme, die bei der lokalen Oxidation auftreten, fehlt jedoch völlig, ebenso wie eine Korrelation mit dem Halbleitermodell. Insbesondere fehlt auch eine Gegenüberstellung der lokalen spitzeninduzierten Oxidation mit der integralen Oxidation unter Bulkelektrolytbedingungen. Untersuchungen zur Wasserpartialdruckabhängigkeit liegen bisher lediglich qualitativ vor. Eine allgemein anerkannte Meinung geht davon aus, dass zwischen der Rastersonde und dem Substrat ein Wasserfilm entsteht, der als elektrochemische Nanozelle bezeichnet wird. Bisherige Arbeiten vernachlässigen jedoch den Aspekt, dass während der elektrochemischen Oxidation Wasser verbraucht wird und dadurch in der Nanozelle nicht ausreichend Wasser für die Oxidation zur Verfügung steht. Die Potential- und Ladungsverteilung ist bisher ebenfalls nicht geklärt.

2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel behandelt die theoretischen Grundlagen keinesfalls erschöpfend, lediglich die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendigen Theorien und Gleichungen werden kurz vorgestellt. Auf die Darstellung der Grundlagen der Halbleiterphysik bzw. Festkörperphysik [Kit99] [Mös73] und Elektrochemie [Kor62] [Vet61] bzw. Halbleiterelektrochemie [Mem00] wird hier gänzlich verzichtet, da ansonsten der Rahmen dieser Arbeit gesprengt würde.

Für eine umfassende Behandlung sei lediglich auf die angegebene Standardliteratur verwiesen.

2.1 Widerstandspolarisation

Die Widerstandspolarisation, ein Ohm'scher Potentialabfall innerhalb des Elektrolyten und in evtl. auftretenden Deckschichten bei Stromfluss, ist keine Überspannung, sondern beschreibt eine Potentialdifferenz, die außerhalb der elektrolytischen Doppelschicht auftritt. Die Größe der so definierten Widerstandspolarisation hängt demzufolge nicht von den elektrochemischen Vorgängen in der Doppelschicht ab, sondern von der apparativen Anordnung und der Leitfähigkeit des Elektrolyten bzw. der Deckschichten [Vet61].

2.1.1 Elektrolytwiderstand

Bei größeren Stromdichten i tritt sogar in gut leitenden Elektrolyten zwischen der Elektrodenoberfläche und der Haber-Luggin-Kapillare bzw. der Gegenelektrode in der Zweielektrodenanordnung ein Ohm'scher Abfall auf. Da dieser Elektrolytwiderstand R_{Ω} stark von der Form der Elektrode bzw. von der Form des Elektrolytmeniskus abhängt, ist es notwendig, den Einfluss der Geometrie auf R_{Ω} zu berücksichtigen.

2.1.2 Widerstandspolarisation bei Deckschichten

Größere Potentialdifferenzen können unter Umständen bei der Stromleitung durch Deckschichten auftreten, die sich zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Elektrolyten befinden. Zu diesen Deckschichten zählen u.a. isolierende Inhibitoren, Halbleiter oder oxidische

Schichten, bei denen Elektronen- und/oder Ionenleitfähigkeit zu berücksichtigen sind. Hier können Potentialabfälle bis zu mehreren 100 V auftreten. Dabei ist zu beachten, dass, je nach Art der Deckschicht, diese nicht als einfacher Ohm'scher Widerstand betrachtet werden kann.

2.2 Anodische Oxidbildung, Hochfeldmodell

Grundlage der anodischen Oxidbildung der sogenannten Ventilmetalle sind die Arbeiten von Güntherschulze und Betz [Gün34] zur Ionenbeweglichkeit in anodisch gebildeten Oxidschichten. Ableitungen des Hochfeldgesetzes existieren von verschiedenen Autoren. Grundlage des Hochfeldmodells ist die Vorstellung, dass die wandernden Ionen von Zwischengitterplatz zu Zwischengitterplatz springen (Hopping Modell, Abbildung 2.2-1). Da dieser Ionentransport im Festkörper eine hohe Aktivierungsenergie benötigt, ist eine Diffusion aufgrund eines Gradienten des chemischen Potentials nicht ausreichend, um einen nennenswerten Ionenstrom zu bewirken. Wird jedoch über der Passivschicht ein Potential angelegt, so resultieren aufgrund der geringen Schichtdicke der natürlichen Oxide Feldstärken in der Größenordnung von einigen MV/cm. Die Aktivierungsenergie wird infolge dieser großen Feldstärken soweit erniedrigt, dass eine Ionenwanderung in Richtung des elektrischen Feldes möglich wird.

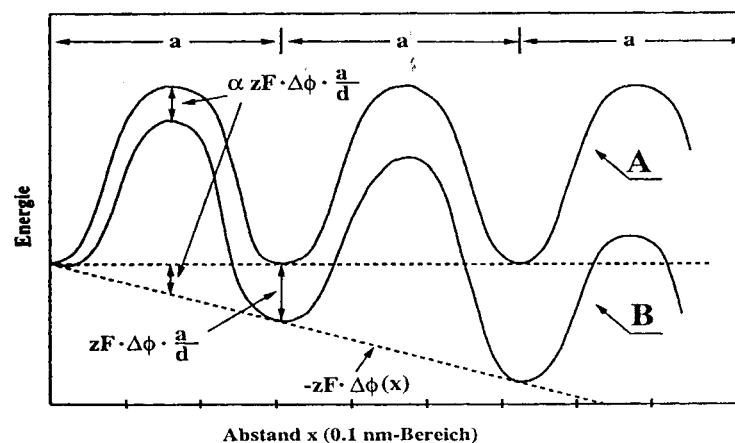


Abbildung 2.2-1: Aktivierungsenergie für die Ionenmigration nach Cabrera und Mott A: Teilchenenergie ohne elektrisches Feld, B: Teilchenenergie mit elektrischem Feld

Im klassischen Hochfeldmodell ergibt sich eine exponentielle Abhängigkeit des Ionenstroms von der Feldstärke, hierbei sind i_0 und β systemspezifische Konstanten.

$$i = a v \nu \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha a z F E}{RT}\right) = i_0 \exp(\beta E) \quad \text{Gleichung 2.2-1}$$

a : Sprungabstand, z : Ladungszahl, W : Aktivierungsenergie, E : Feldstärke, α : Durchtrittsfaktor, ν : Frequenz, F : Faraday-Konstante, ν : Konzentration der mobilen Ionen [Ccm^{-3}], β : Hochfeldfaktor

Die Gesamtstromdichte setzt sich im allgemeinen aus mehreren Teilstromdichten zusammen, ($i = i_{ox} + i_C + i_{O_2} + i_{corr} + i_T$). Hierbei bezeichnet i_{ox} die Oxidationsstromdichte, i_C die kapazitive Stromdichte, i_{O_2} die Stromdichte der Sauerstoffentwicklung, i_{corr} die Korrosionsstromdichte und i_T die Tunnelstromdichte. Als erste Näherung kann in den meisten Fällen $i = i_{ox}$ angenommen werden. Die zeitliche Änderung der Oxidschichtdicke $d_{ox}(t)$ ergibt sich dann aus dem Hochfeldgesetz zusammen mit dem Faraday'schen Gesetz zu:

$$\frac{dd_{ox}}{dt} = \frac{M}{z F \rho} i \quad \text{Gleichung 2.2-2}$$

ρ : Dichte, M : Molgewicht

Diese Differentialgleichung kann jedoch nicht algebraisch gelöst werden. Cabrera und Mott [Cab49] haben eine numerische Lösung vorgestellt, die als reziprok-logarithmisches Wachstumsgesetz bekannt ist:

$$\frac{1}{d_{ox}} = konst. - \frac{RT}{\alpha a z F \Delta\phi_{ox}} \cdot \ln t \quad \text{Gleichung 2.2-3}$$

$\Delta\phi_{ox}$: Galvanipotential, das in der Oxidschicht abfällt

Aus dem Hochfeldmodell folgt eine lineare Abhängigkeit der Oxidschichtdicke d_{ox} vom Oxidationspotential U_{ox} mit dem Proportionalitätsfaktor k , dem sog. Schichtbildungsfaktor:

$$d_{ox} = k \cdot \Delta\varphi_{ox} = k \cdot \Delta U_{ox} - \sum_i \Delta\varphi_i \quad \text{Gleichung 2.2-4}$$

ΔU_{ox} : angelegtes Potential

2.3 Der Tunneleffekt

Nach der klassischen Mechanik kann ein Teilchen, das auf eine Barriere trifft, diese nicht durchdringen, wenn seine Energie geringer ist als die der Barriere. Ist die Barriere jedoch hinreichend dünn, so besteht nach der Quantenmechanik eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Barriere durchdringen kann (Abbildung 2.3-1).

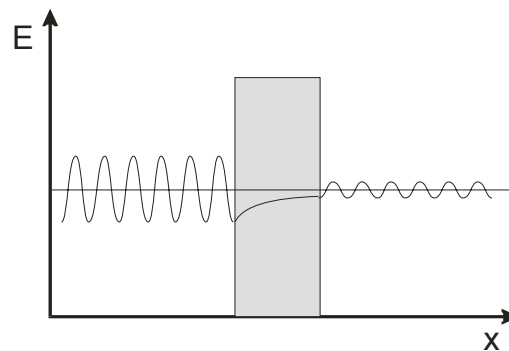


Abbildung 2.3-1: Illustration des Tunneleffektes durch eine Potentialbarriere zwischen zwei leitfähigen Gebieten und Darstellung der Wellenfunktionen Ψ der Elektronen in den beiden Gebieten und in der verbotenen Zone innerhalb der Potentialbarriere

Nach der Quantenmechanik kann jedes Teilchen durch eine Wellengleichung beschrieben werden. Diese Wellengleichung muss bestimmte Eigenschaften erfüllen, die im ersten Axiom der Quantenmechanik definiert werden:

- ein quantenmechanisches System wird durch eine Funktion Ψ beschrieben, die von den Koordinaten aller Teilchen und der Zeit abhängt.

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \qquad \text{Gleichung 2.3-1}$$

Ψ ist stetig und eindeutig. Die Wahrscheinlichkeit W , das Teilchen im Volumenelement $dx dy dz$ an der Stelle xyz zu finden, ist gegeben durch:

$$W(x, y, z, t) dx dy dz = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \qquad \text{Gleichung 2.3-2}$$

Demzufolge ist die Wellenfunktion eines Teilchen im Innern der Potentialbarriere (dessen Energie nicht unendlich hoch ist) von Null verschieden. Die Wellenfunktion des Teilchens fällt innerhalb der Barriere exponentiell ab. Wenn die Barriere hinreichend dünn ist, hört der exponentielle Abfall der Wellenfunktion auf, bevor die Funktion auf Null abgesunken ist, und die Wellenfunktion beginnt wieder zu oszillieren. Dieses Durchdringen von im klassischen Sinne verbotenen Bereichen nennt man „Tunneleffekt“. Mit der Schrödinger-Gleichung kann man die Tunnelwahrscheinlichkeit und ihre Abhängigkeit von der Masse des Elektrons berechnen (zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung).

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \qquad \text{Gleichung 2.3-3}$$

E : Energie des Teilchens \hat{H} : Hamilton-Operator

Bei der Berechnung des Tunneleffektes muss ein Hamilton-Operator angesetzt werden, der den Potentialverlauf und die Geometrie des behandelten Systems richtig beschreibt.

Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung berechnet Simmons et al. [Sim63] den zeitunabhängigen Tunnelstrom zwischen zwei planaren Elektroden eines Kondensators. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass

- die Elektronen sich als freies Elektronengas beschreiben lassen (Sommerfeld)
- die Elektroden unendlich ausgedehnt sind (1dimensional)
- eine trapezoidale Tunnelbarriere vorliegt
- der Tunnelprozess elastisch ist
- kein thermischer Strom fließt

Mit diesen Vereinfachungen und der WKB-Näherung [Boh51] ergibt sich für die Tunnelwahrscheinlichkeit.

$$W_T(E_x) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_0^x \sqrt{2m \cdot (V(x) - E_x)} dx\right\} \quad \text{Gleichung 2.3-4}$$

$W_T(E_x)$: Tunnelwahrscheinlichkeit für ein Elektron mit der Energie E_x $V(x)$: Potentialbarriere bei x
 E_x : Energie der Elektronen in x-Richtung

Für die Stromdichte i ($i=N_{eff} \cdot e$) ergibt sich unter Berücksichtigung der Fermi-Dirac-Verteilung folgender Zusammenhang

$$i = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \int_0^{E_m} W_T(E_x) \left\{ \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV)] dE_x \right\} dE_x \quad \text{Gleichung 2.3-5}$$

Bei Berücksichtigung eines trapezoidalen Verlaufs der Barriere gilt:

$$i = \frac{e^2 \sqrt{2m}}{a h^2} \sqrt{\Phi} \cdot U_{Bias} \cdot \exp\left(-\frac{4a\pi}{h} \sqrt{2m\Phi}\right) \quad \text{Gleichung 2.3-6}$$

Φ : Mittlere Höhe der Tunnelbarriere a : Tunnelstrecke U_{Bias} : Tunnelspannung

Für die Tunnelwahrscheinlichkeit W_T kann folgende Gleichung formuliert werden, die in der logarithmierten Form als Gamov-Formel bekannt ist. Sie ist nur gültig für kleine Tunnelspannungen.

$$\ln\left(\frac{i}{i_{a=0}}\right) = \ln W_T = -\frac{2a\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad \text{Gleichung 2.3-7}$$

2.4 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie bestimmt die Veränderung des Polarisationszustandes eines von einer Oberfläche reflektierten, linear polarisierten Lichtstrahls. Aus dieser Veränderung lassen sich Informationen über die Eigenschaften des reflektierenden Systems gewinnen. Zu den Standardanwendungen der Ellipsometrie zählen:

- Ermittlung optischer Konstanten
- Schichtdickenbestimmung dünner Filme und Adsorptionsschichten
- Verfolgung dynamischer Prozesse

Zu den neuen Entwicklungen der Ellipsometrie zählen:

- Charakterisierung optisch anisotroper Systeme
- Elektrochemische in-situ Messungen

Der zeitunabhängige Teil des oszillierenden elektrischen Feldvektors \mathbf{E} einer transversalen elektromagnetischen Welle kann durch die orthogonalen Komponenten senkrecht (E_s) und parallel (E_p) zur Einfallsebene definiert werden. Die durch die Ellipsometrie zugänglichen physikalischen Größen Ψ und Δ beschreiben das Amplitudenverhältnis und die Phasendifferenz der elektrischen Feldvektorkomponenten (Abbildung 2.4-1).

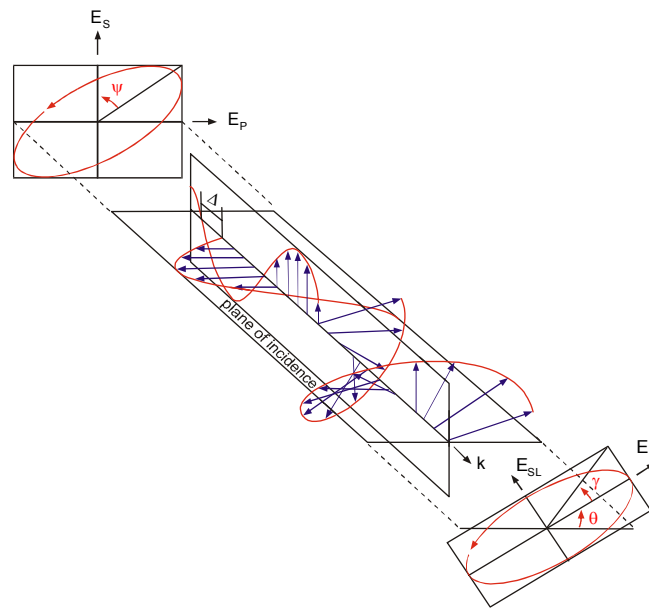


Abbildung 2.4-1: Polarisationsellipse des Lichtes und physikalische Parameter Ψ , Δ

$$\tan \Psi = \frac{|\vec{E}_p|}{|\vec{E}_s|}$$

Gleichung 2.4-1

$$\Delta = \delta_p - \delta_s$$

Gleichung 2.4-2

Alle Änderungen von Ψ und Δ bei der Reflexion werden durch die optischen Eigenschaften des reflektierenden Materials bestimmt, die durch den komplexen Brechungsindex \tilde{n} vollständig beschrieben werden.

$$\tilde{n} = n - ik = n(1 - i\kappa)$$

Gleichung 2.4-3

n : Brechungsindex, κ : Absorptionskoeffizient, k : Imaginärteil

Zur Interpretation der ellipsometrischen Messwerte bildet man ausgehend von den Fresnel'schen Gleichungen die Beziehung:

$$\frac{E_p}{E_s} = \frac{-\cos(\alpha + \beta)}{\cos(\alpha - \beta)} = -\frac{1 - \tan \alpha \tan \beta}{1 + \tan \alpha \tan \beta}, \quad \text{Gleichung 2.4-4}$$

α, β : Snellius-Winkel

Man ersetzt E_p/E_s durch die Messgrößen $\tan \Psi \exp(i\Delta)$ und löst nach $\tan \alpha \tan \beta$ auf. Es ergibt sich:

$$\tan \alpha \tan \beta = \frac{1 + \sin 2\Psi \cos \Delta}{\cos 2\Psi - i \sin 2\Psi \sin \Delta} \quad \text{Gleichung 2.4-5}$$

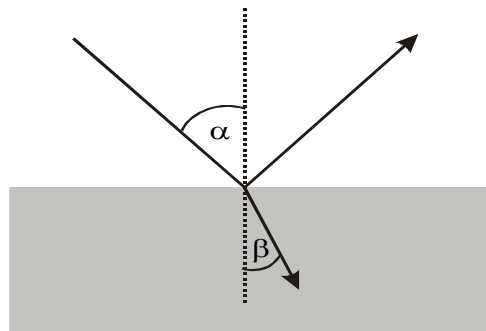


Abbildung 2.4-2: Snellius-Winkel α, β

Indem man mit Hilfe des Snellius'schen Brechungsgesetzes den Winkel β eliminiert und zur reziproken Form der erhaltenen Gleichung übergeht, kann man nach dem Quadrieren Real- und Imaginärteil A und B trennen.

$$A = n^2(1 - \kappa^2) = \tan^2 \alpha \sin^2 \alpha \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} + \sin^2 \alpha \quad \text{Gleichung 2.4-6}$$

$$B = 2n^2 \kappa = \frac{\tan^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \quad \text{Gleichung 2.4-7}$$

Diese Gleichungen können für gegebene Messwerte α , Ψ und Δ numerisch ausgewertet werden, d. h. die optischen Konstanten n und κ können bestimmt werden.

Die ellipsometrische Messung der Schichtdicke d von Deckschichten gelingt, wenn die Deckschicht formal als Störung behandelt wird und die dadurch bedingte Veränderung der Messwerte Ψ , Δ im Vergleich zu einer deckschichtfreien Oberfläche durch eine Potenzreihe erfasst wird. Als Endgleichung, die wieder numerisch gelöst werden kann, ergibt sich:

$$\tan \Psi \exp i\Delta = \tan(\gamma_2 d) \cdot \exp i\left(\frac{\pi}{2} + \gamma_1 d\right) \quad \text{Gleichung 2.4-8}$$

γ_1, γ_2 : Drude-Koeffizienten

2.5 Oberflächenanalytik

2.5.1 AFM

Das Rasterkraftmikroskop wurde erstmals von Binnig et al. 1986 vorgestellt. Mit dieser Methode können sehr kleine Kräfte von 10^{-13} - 10^{-4} N gemessen und eine laterale Auflösung von $\Delta x = 10^{-10}$ m erreicht werden. Das AFM ist im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop (STM, Scanning Tunneling Microscope) nicht sensibel für die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche, sondern man erhält mit dem Rasterkraftmikroskop ein Bild konstanter Kraftgradienten, die nach Güntherodt [Gün92] unter bestimmten Voraussetzungen als Topographieinformation interpretiert werden dürfen.

2.5.1.1 Contact Mode

Die Wechselwirkung zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat kann näherungsweise mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials beschrieben werden, das die potentielle Energie zwischen zwei polarisierbaren Gasmolekülen in Abhängigkeit vom Abstand x berechnet [Col96].

$$V_{pot}(r) = \frac{\alpha}{x^{12}} - \frac{\beta}{x^6}$$

Gleichung 2.5-1

α/x^{12} : Abstoßungspotential β/x^6 : Van-der-Waals-Potential α, β : Konstanten

Die Kraft zwischen Spitze und Probe ergibt sich aus der ersten Ableitung des Potentials nach dem Abstand x :

$$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$$

Gleichung 2.5-2

Beim *Contact Mode* wird der Cantilever auf das Substrat aufgedrückt. Über ein Regelsystem wird die dadurch bedingte Verbiegung δ_c des Cantilevers während des Rasterns konstant gehalten.

2.5.1.2 Non Contact Mode

Der *Non Contact Mode* wurde von Martin et al. vorgestellt [Mar87]. Der Cantilever wird dabei mit seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt und über die Probe gerastert. Wenn der Cantilever weit weg von der Oberfläche ist, also keine Wechselwirkungskräfte wirken, gilt folgende Bewegungsgleichung:

$$m \frac{d^2 \delta_c(t)}{dt^2} + \gamma \frac{d \delta_c(t)}{dt} + k_c \delta_c(t) = F_0 \exp(i\omega t)$$

Gleichung 2.5-3

γ : Dämpfungskoeffizient, m : Masse, ω : Frequenz, k_c : Federkonstante des Cantilever, δ_c : Auslenkung des Cantilevers aus der Ruhelage, F_0 : Anregungskraft

Aus dieser Gleichung kann die freie Schwingungsamplitude als Funktion der Anregungsfrequenz berechnet werden:

$$A(\omega) = \delta_c(t) \exp[-i(\omega t + \phi)] = \frac{F_0 \cdot \omega_0 / \omega}{\gamma \omega_0 \sqrt{1 + Q_0^2 (\omega / \omega_0 - \omega_0 / \omega)^2}} \quad \text{Gleichung 2.5-4}$$

A: Schwingungsamplitude, **ω_0 :** Resonanzfrequenz, **Q_0 :** Qualitätsfaktor, **ϕ :** Phasenverschiebung

Wird der Cantilever an die Oberfläche angenähert, kommt es, bedingt durch die Oberflächenkräfte, zu einer Dämpfung der Schwingung. Im *Non Contact Mode* wird auf eine konstante Schwingungsamplitude geregelt.

Zu den Oberflächenkräften zählen:

- Coulomb-Kräfte
- Van-der-Waals-Kräfte
- Meniskuskräfte
- Doppelschichtkräfte
- Solvatationskräfte

2.5.1.3 Kraft-Abstands-Spektroskopie

Die Auftragung der Spitze-Substrat-Wechselwirkungskraft gegen den Abstand Spitze-Substrat wird als Kraft-Abstands-Spektrum bezeichnet [Cap99]. Um ein solches Spektrum zu erhalten, wird die Spitze entlang der Oberflächennormalen bewegt und das Deflection-Signal wird aufgezeichnet. Die Kraft zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat kann mit dem Hooke'schen Gesetz annäherungsweise berechnet werden.

$$F = -k_c \delta_c \quad \text{Gleichung 2.5-5}$$

k_c : Federkonstante, **δ_c :** Auslenkung aus der Ruhelage

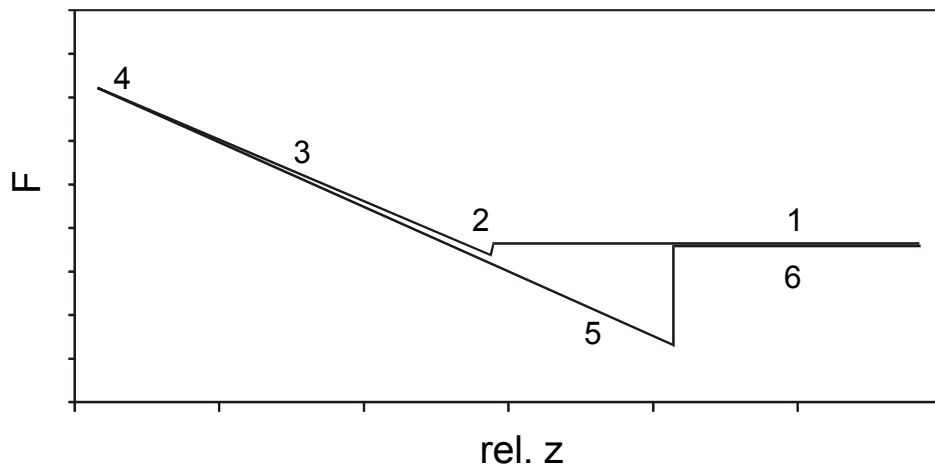


Abbildung 2.5-1: exemplarisches Kraft-Abstands-Spektrum (1) Ausgangspunkt oberhalb der Oberfläche (2) Jump to Contact (3) Verbiegung des Cantilevers gemäß des Hooke'schen Federgesetzes (4) Umkehrpunkt (5) Hysterese durch Adhäsionskräfte (6) Ausgangsposition

Der Abstand, der in einem Kraft-Abstands-Spektrum aufgetragen wird, ist nicht der aktuelle Abstand zwischen Spitze und Substrat, sondern der Abstand Z zwischen dem Substrat und der Ruheposition des Cantilever. Der Unterschied liegt darin, dass im zweiten Fall die Deformation des Cantilevers und des Substrats mit berücksichtigt wird (Abbildung 2.5-2).

$$D = Z - (\delta_c + \delta_s)$$

Gleichung 2.5-6

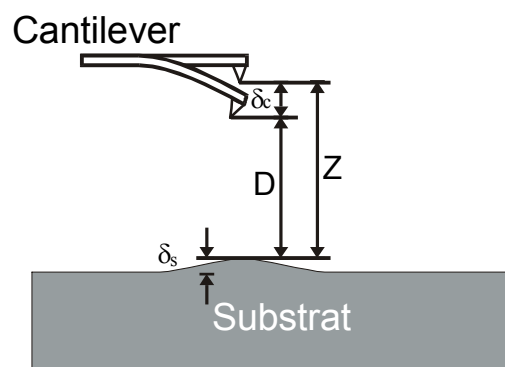


Abbildung 2.5-2: D ist der aktuelle Abstand zwischen Substrat und Cantilever, Z ist der Abstand zwischen Substrat und Ruheposition des Cantilever

Aus den Kraft-Abstands-Spektren können mit großer Ortsauflösung Daten über Adhäsionskräfte gewonnen werden, deren Kenntnis für das Verständnis atomarer oder molekularer Vorgänge wichtig ist.

2.5.2 ESCA, REM

Die Abkürzung ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) umfasst die beiden Methoden XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) und AES/SAM (Auger Electron Spectroscopy). Die theoretischen Grundlagen der elektronenspektroskopischen Methoden ESCA und REM (Scanning Electron Microscopy) und ihre Anwendung zur Charakterisierung von Oberflächen sind bereits in vorangegangenen Arbeiten ausführlich diskutiert worden und sollen hier nicht mehr im Detail behandelt werden. Die notwendigen experimentellen Parameter sind in Kapitel 3 zusammengefasst. Für weiterführende Informationen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Sea79, Hir95, Rei99].

3 Experimentelles

3.1 Materialien und Chemikalien

3.1.1 Silizium

Silizium gehört zu den wichtigsten Halbleitern, daher sind die Eigenschaften sehr gut untersucht und gut dokumentiert [Sch91]. Tabelle 3.1-1 gibt einen Überblick über die physikalischen Eigenschaften des Siliziums und des Siliziumdioxids.

Silizium ist ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von $E_g = 1,12 \text{ eV}$. Siliziumdioxid ist ein Isolator mit einer Bandlücke von $E_g = 8,7 \text{ eV}$. Das Bandschema des Systems p-Si/SiO₂/Elektrolyt ist in Abbildung 3.1-1 dargestellt [Jun00].

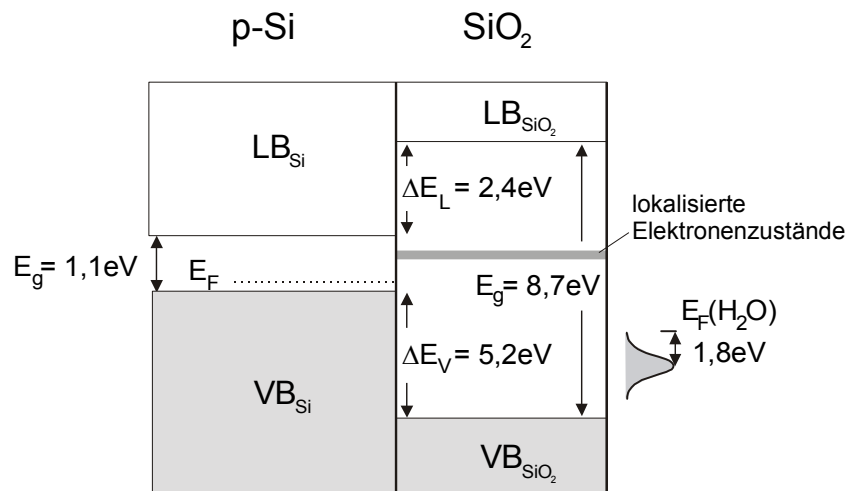


Abbildung 3.1-1: Bandschema des Systems p-Si/SiO₂/Elektrolyt für den Flachbandfall. Bandabstände nach [Jun00]

Abbildung 3.1-2 zeigt das Pourbaix-Diagramm für das System Si/H₂O bei 25°C (SiO₂ in der Modifikation Quarz). Das Diagramm wurde aufgrund thermodynamischer Daten erstellt und berücksichtigt keinerlei kinetische Aspekte [Muy63]. Zusätzlich sind die elektronischen Daten des Si und des SiO₂ nach [Jun00] mit eingetragen. Der graue hinterlegte Bereich kennzeichnet den pH-Bereich, der in der Nanozelle zugänglich ist.

Tabelle 3.1-1: Physikalische Systemdaten des Siliziums und des SiO₂ [Sch91]

	Physikalische Daten	Si	SiO ₂
Kristall- eigenschaften	Atomdichte (cm ⁻³)	5,0 · 10 ²²	2,2 · 10 ²²
	Atomgewicht (g/mol)	28,09	60,08
	Kristallstruktur	Diamant	α-Quarz
	Dichte (g/cm ³)	2,328	2,6
	Gitterkonstante (nm)	0,543095	A: 4,9 C: 5,4
	Schmelzpunkt (K)	1688	1883
	Interatomarer Abstand in <111> Richtung (nm)	0,2352	
	Moldichte (mol/cm ³)	0,0829	0,0366
	Bildungsenthalpie (kJ/mol)	0	-911,55
	Atomdichte (100)	6,8 · 10 ¹⁴	
	Atomdichte (111)	8,4 · 10 ¹⁴	
thermische Eigenschaften	therm. Ausdehnungskoeffizient Δl/l·T (°C ⁻¹)	2,6·10 ⁶	5·10 ⁻⁷
	therm. Leitfähigkeit (W/cmK)	1,5	
	spezifische Wärme (J/gK)	0,713	
	Wärmeleitfähigkeit bei 300K (W/cmK)	1,48	0,0146
	therm. Diffusionskoeffizient (cm ² /s)	0,9	
elektrische Eigenschaften	Bandlücke (eV) bei 300 K	1,126	8,7
	Intrinsische Ladungsträgerkonzentration (cm ⁻³)	1,45·10 ¹⁰	
	Intrinsischer spezifischer el. Widerstand (Ωcm)	2,3·10 ⁵	10 ¹⁴ -10 ¹⁶
	Effekt. Zustandsdichte im Leitungsband (cm ⁻³)	2,8·10 ¹⁹	
	Effekt. Zustandsdichte im Valenzband N _v (cm ⁻³)	1,04·10 ¹⁹	
	Elektronenaffinität χ (V)	4,05	
	Durchbruchfeldstärke (V/cm)	3·10 ⁵	
	Lebensdauer der Minoritätsladungsträger (s)	2,5·10 ⁻³	
	Flachbandpotential (V(SHE), pH=0)	p-Si: 0,70 n-Si: 0,02	
	Austrittsarbeit (eV)	4,1	
	Dielektrizitätskonstante	11,9	3,9
Isoelektrischer Punkt in 10 M HF (V(SHE))	-0,028		

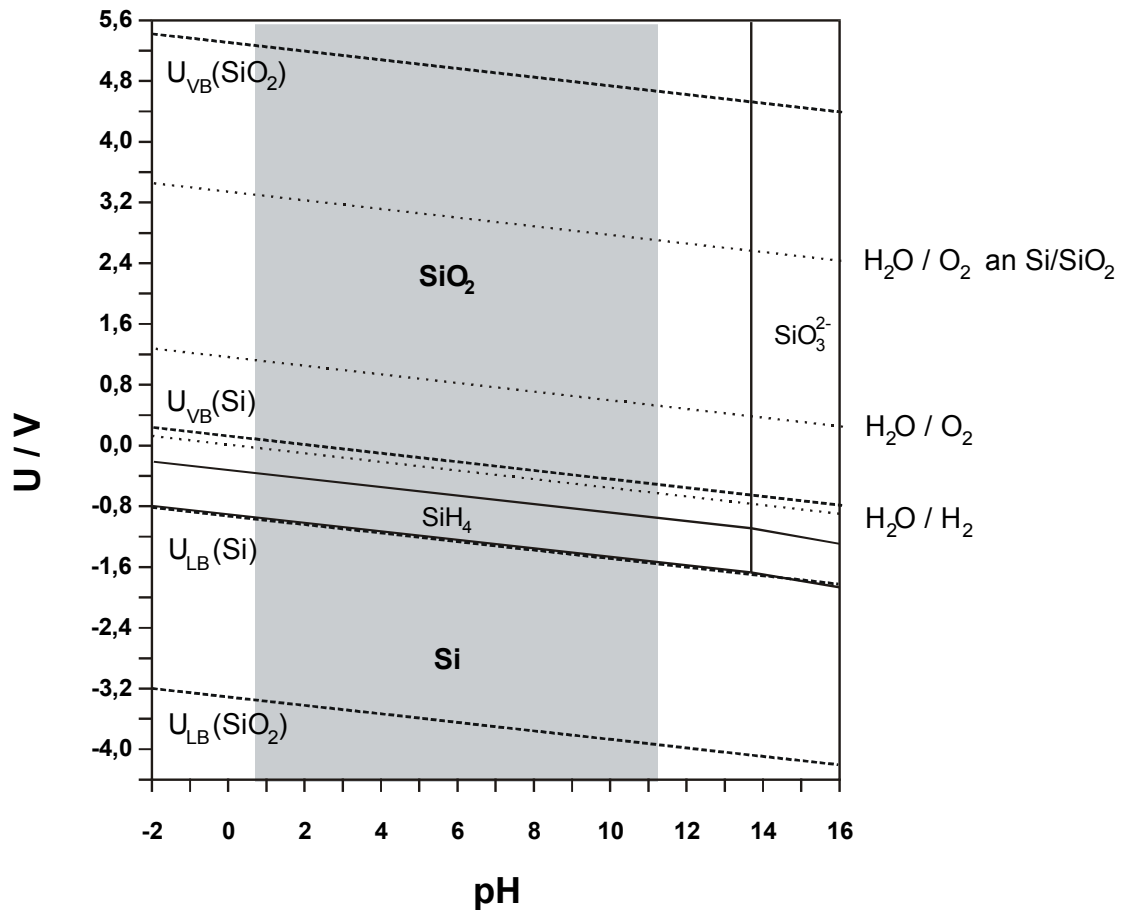


Abbildung 3.1-2: Pourbaix-Diagramm für das System Si/H₂O bei 25°C (SiO₂ in der Modifikation Quarz), der grau hinterlegte Bereich ist in der Nanozelle zugänglich

3.1.2 Si-Wafer

Als Probenmaterial für die Nanostrukturierungen und die elektrochemischen Messungen an makroskopischen Proben wurden unstrukturierte, einkristalline Si-Wafer verwendet, deren Spezifikationen in Tabelle 3.1-2 zusammengefasst sind.

Die Si-Wafer wurden entlang der kristallographischen Achsen angeritzt und in quadratische Stücke mit einer Kantenlänge von ca. 1 · 1 cm gebrochen.

Tabelle 3.1-2: Verwendete Substrate

	p-Si		n-Si	
Hersteller	Wacker	Wacker	Aurel	Aurel
Dotierung	Bor	Bor	Phosphor	Phosphor
Orientierung	(100)	(111)	(100)	(111)
Durchmesser	4''	4''	4''	4''
Dicke	625 ± 25 µm	625 ± 25 µm	525 ± 25 µm	525 ± 25 µm
Fehlorientierung	0° ± 0,2°	0° ± 0,2°	0° ± 0,2°	0° ± 0,2°
spez. Widerstand	1-10 Ωcm 0,01-0,02 Ωcm	2-11 Ωcm	0,01-0,02 Ωcm	0,01-0,02 Ωcm

Die Probenreinigung erfolgte nach der in Tabelle 3.1-3 angegebenen RCA-Prozedur, wobei analysenreine Chemikalien (p.a.) verwendet wurden. Nach der Präparation sind die Wafer H-terminiert.

Tabelle 3.1-3: RCA-Oberflächenpräparationsprozedur

Vorgang	Dauer	Chemikalien	Temperatur/°C
Ultraschall	je 15 min.	Aceton, Ethanol, H ₂ O	20
Oxidieren	15 min.	H ₂ O: H ₂ O ₂ :NH ₃ 5:1:1	80
Ätzen	1 min.	HF 48 %	20
Oxidieren	15 min.	H ₂ O: H ₂ O ₂ :HCl 5:1:1	80
Ätzen	1 min.	HF 48 %	20
Ätzen	3 min.	NH ₄ F 48 %	20
Spülen	1-2 min.	tridest. H ₂ O	20
Trocknen	1-2 min.	N ₂ (5.0) Gasstrom	20

3.1.3 Mikrostrukturierte Si-Wafer

Für die Versuche mit multiplen Prozessschritten wurden mikrostrukturierte Si-Wafer verwendet, die vom FZ Jülich zur Verfügung gestellt wurden. Bei diesen Proben handelt es sich ebenfalls um einkristalline Si-Wafer, die durch lithographische Verfahren mikrostrukturiert wurden. Näheres über die Mikrostrukturen ist der Dissertation von G. Buss zu entnehmen [Bus00].

Für die mikrostrukturierten Si-Wafer ist die RCA-Methode nicht anwendbar, da die langen Ätzzeiten die Mikrostrukturen auflösen. Die Verweilzeiten in den Flusssäurelösungen wurden deshalb soweit verkürzt, dass gerade noch eine H-Terminierung erreicht aber die Auflösung der Mikrostrukturen verhindert wird. Die einzelnen Präparationsschritte sind in Tabelle 3.1-4 zusammengefasst.

Tabelle 3.1-4: Reinigungsprozedur der mikrostrukturierten Siliziumwafer

Vorgang	Dauer	Chemikalien	Temperatur/°C
Ultraschallbad	15 min	Aceton, Ethanol, H ₂ O	20
Ätzen	5 s	HF 5%	20
Spülen	1-2 min	dest. H ₂ O	20
Trocknen	1-2 min	N ₂ (5.0) Gasstrom	20

3.1.4 Probenkontaktierung

Nach der Oberflächenpräparation werden die H-terminierten Siliziumwafer unverzüglich in die jeweilige Messapparatur eingebaut. Ein Ohm'scher Kontakt wird durch Kontaktierung mit GaIn-Eutektikum erreicht. Die elektrische Ableitung erfolgt über eine goldbedampfte Stahlplatte.

3.1.5 AFM-Cantilever

Für die elektrochemische Nanostrukturierung in der Nanozelle sind leitfähige Cantilever notwendig, die eine große Langzeitstabilität aufweisen. Es wurden verschiedene Cantilever ausprobiert, die sich sowohl im Spitzenmaterial und -beschichtung als auch in der Federkon-

stante unterscheiden. Technische Daten der Cantilever und die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der Langlebigkeit sind in Tabelle 3.1-5 zusammengefasst.

Tabelle 3.1-5: Angaben über die verwendeten Cantilever

Hersteller	Typ	k_c [N/m]	f [kHz]	Coating	ρ [Ωcm]	r_{Tip} [nm]	τ_{Tip} [d]
Nanosensors	CONT	0,2	13	-	20	30	1
Nanosensors	FM	2,2	75	-	20	20	1
Nanosensors	DT-FMR	2,5	77	C	0,1-0,2	100	14
Nanosensors	CDT-FM	2,8	78	C(B)/Al	0,1-0,2	100	14
Nanosensors	DCT-FM	2,2	75	C ⁺ (B)/Al	0,01-0,002	100	14
μMash	CSC21	0,1	12	W ₂ C	0,001	30	5
μMash	CSC17	0,2	12	W ₂ C	0,001	30	5

Die Cantilever, die sich am besten für die Nanostrukturierung eignen und anfangs verwendet wurden, Typ DC-FM, werden nicht mehr produziert. Stattdessen wurde das Nachfolgemodell, Typ DCT-FM, benutzt, das ebenfalls von der Fa. Nanosensors Olaf Wolters (Darmstadt, Deutschland) hergestellt wird (Tabelle 3.1-5). Die Cantilever haben einen mittleren Spitzenradius von $r_{\text{Tip}} \approx 100$ nm (Abbildung 3.1-3) und eine etwa 100 nm dicke polykristalline Diamantbeschichtung, die die Spitze besonders hart und widerstandsfähig macht. Durch eine Bordotierung wird die Diamantbeschichtung leitfähig; der spezifische Widerstand beträgt 0,1-0,2 Ωcm , der Gesamtwiderstand des leitfähigen Cantilevers wird vom Hersteller mit $R_{\text{Tip}} = 50$ k Ω angegeben. Zusätzlich ist die Rückseite zur Steigerung der Reflektivität noch mit einer Aluminiumschicht beschichtet. Die elektrochemischen Eigenschaften bordotierter Diamantschichten werden in Kapitel 3.1.5.1 behandelt.

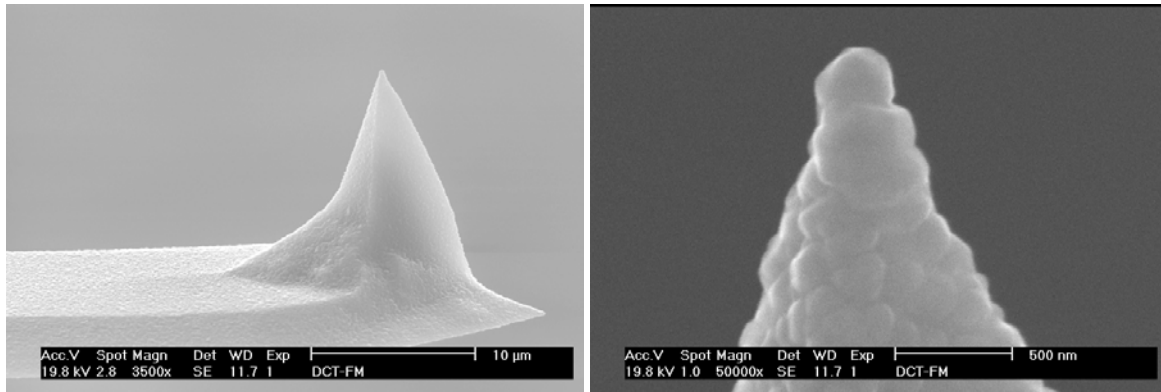


Abbildung 3.1-3: DCT-FM-Cantilever, diamantbeschichteter, bordotierter Siliziumcantilever

Spitzen mit kleiner Federkonstante haben eine geringere Lebensdauer. Spitzen aus weichem Spitzenmaterial zeigen bezüglich der Strukturbreite eine geringere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (Tabelle 3.1-5). Dies ist darauf zurückzuführen, dass während der Oxidation große Scher- und Reibungskräfte auf den Cantilever einwirken, die eine Deformation der Spitzengeometrie oder sogar eine Zerstörung der Spitze bewirken. Abbildung 3.1-4 zeigt eine REM-Aufnahme eines Cantilevers des Typs FM, die einen Tag zur Strukturierung genutzt wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Spitzenradius r_{Tip} infolge einer mechanischen Abnutzung um den Faktor 12,5, von $r_{\text{Tip}} = 20 \text{ nm}$ auf 250 nm vergrößert wurde.

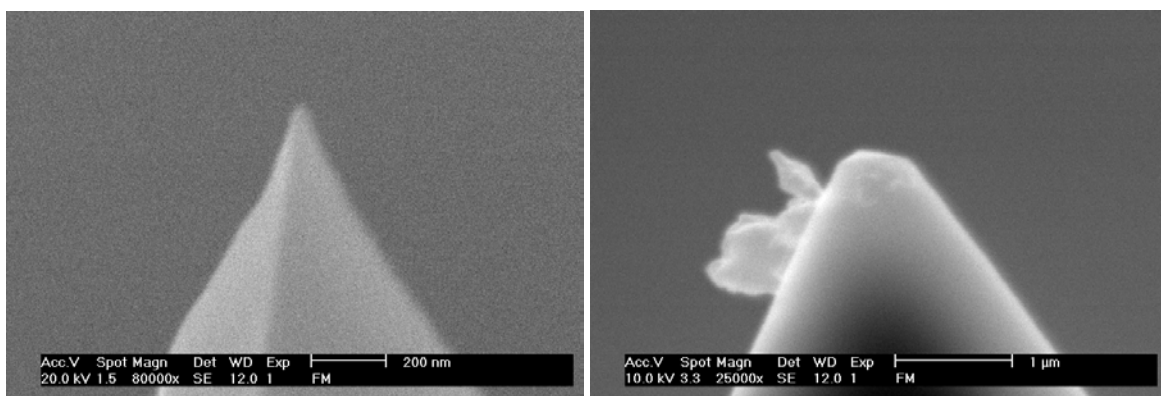


Abbildung 3.1-4: FM Cantilever, links: neuer Cantilever rechts: 1 Tag gebrachter Cantilever

Im Gegensatz dazu treten Abnutzungserscheinungen bei den diamantbeschichteten Cantilevern (Typ DCT-FM, DT-FM, CDT-FM, alle Fa. Nanosensors) erst nach 14 Tagen ständigen Gebrauchs auf. Die dadurch verursachte Vergrößerung des Spitzenradius um das

1,5fache, von $r_{\text{Tip}} = 100 \text{ nm}$ auf 150 nm , ist deutlich kleiner als bei den Siliziumspitzen Typ FM (Abbildung 3.1-5). Dies wird auf die größere Härte der leitfähigen Schicht zurückgeführt, vergleiche die Mohshärten: Diamant: 10, Silizium: 7.

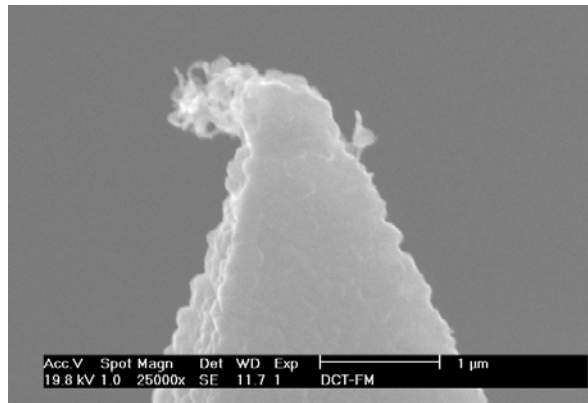


Abbildung 3.1-5: DCT-FM-Cantilever nach 14 Tagen ständigen Gebrauchs, eine Abnutzung des Cantilevers ist deutlich zu erkennen, aber die Vergrößerung des Spitzenradius ist deutlich kleiner als bei den Siliziumspitzen Typ FM

Die W_2C beschichteten Cantilever der Fa. Mikromash zeigen eine ähnliche Performance wie die diamantbeschichteten Cantilever der Fa. Nanosensors Olaf Wolters. Sie haben allerdings den Vorteil, dass sie, aufgrund ihrer hochsymmetrischen Spitzenform, die gleichmäßigeren Nanostrukturen erzeugen (Abbildung 3.1-6). Mit einer Mohshärte von 9 sind die Carbidschichten weicher, was sich in einer geringeren Haltbarkeit bemerkbar macht.

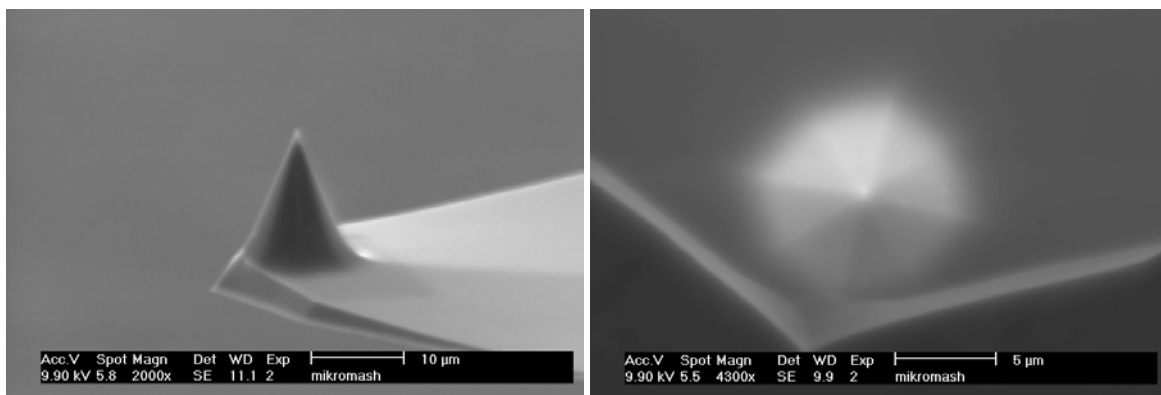


Abbildung 3.1-6: SCS 21, W_2C -beschichteter Cantilever

3.1.5.1 Elektrochemie an bordotierten Diamantschichten, BDD¹

Abbildung 3.1-7 zeigt Zyklovoltammogramme an Pt und an bordotierten und dadurch leitfähigen Diamantschichten. Die Messungen wurden in 0,5 M Na₂SO₄-Lösung (pH 7) durchgeführt. Die Überspannung für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, die Werte zwischen $0,6 \text{ V} < \eta < 2 \text{ V}$ annimmt, ist sehr groß und zeigt eine Schichtdickenabhängigkeit, deren Ursache nicht bekannt ist. Es wird allerdings vermutet, dass sie durch inhomogene Dotierungsprofile begründet ist.

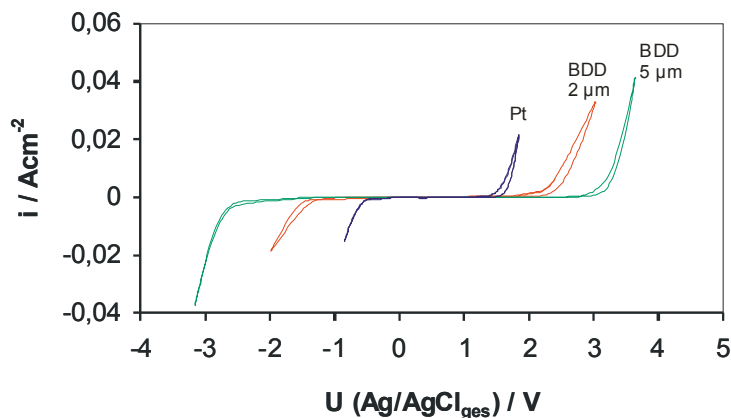


Abbildung 3.1-7¹: Zyklovoltammogramme an Pt und bordotierten Diamantschichten BDD, Elektrolyt: 0,5 M Na₂SO₄, Vorschub 100 mV/s

3.1.6 Elektrolyte

Zur Herstellung der Elektrolyte und Bezugselektroden wurden analysenreine Chemikalien (p.a.) und bidestilliertes Wasser verwendet, das zuvor mit einem Millipore-Ionentauschersystem deionisiert wurde. Die Leitfähigkeit des so deionisierten Wassers lag typischerweise bei $\kappa = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$.

¹ K. Jüttner, E. Abdelmula, 5th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Marilleva, Italy 17-22 June 2001

3.2 Methoden

3.2.1 Elektrochemie

Die elektrochemische Oxidation an makroskopischen Proben wurde mit der Tropfenzelle in der 3-Elektrodenanordnung gemessen. Die analysierte Fläche wird von einer Glaskapillare, die auf das Substrat aufgesetzt wird, begrenzt. Der Durchmesser der Glaskapillare beträgt typischerweise 100 μm .

Das Kernstück der elektrochemischen Standardmessapparatur ist ein Potentiostat mit einer Impedanzwandlersonde. Mit dieser Sonde wird das Referenzpotential direkt an der Bezugselektrode abgegriffen und sofort impedanzgewandelt. Hiernach ist das Signal weitgehend unempfindlich gegenüber äußeren Störeinflüssen. Der Hauptverstärker regelt dann die Spannung zwischen Mess- und Gegenelektrode solange, bis an der Referenzelektrode das Sollpotential gemessen wird. Ein Spannungsaddierer mit insgesamt 7 Eingängen liefert das einzustellende Potential. An den einzelnen Eingängen können verschiedene Signale anliegen, z.B. Gleichspannungs- oder Dreieckssignale für Ruhepotentialmessungen und Zyklovoltammetrie, Wechselfspannungen für Impedanz- und Kapazitätsmessungen (mit fester Anregungsfrequenz $f = 1 \text{ kHz}$) oder Spannungspulse zur Messung von Stromtransienten.

Technische Daten:

Potentiostat	Anstiegszeit $> 10^6 \text{ V/s}$, Ausgangsstrom 1 A Spannung $\pm 10 \text{ V}$
Dreiecksgenerator	frei wählbare Vorschubgeschwindigkeit
Pulsgenerator	Anstiegszeit $> 10^6 \text{ V/s}$
Logarithmischer Taktgeber	Bandbreite $10^{-3} \text{ Hz} - 10^6 \text{ Hz}$
Strommesssystem „Facon“	Messwiderstände formal $5 \Omega - 30,5 \text{ G}\Omega$, automatische Messbereichsumschaltung (Schaltzeit $< 1 \mu\text{s}$), extern zuschaltbarer 50 Hz-Filter
Lock-In-Verstärker	HMS-Elektronik/ Dynatrac 502

Für die elektrochemische Oxidation in der Nanozelle wurde eine elektrochemische Standardmessapparatur verwendet, bei der das Strommesssystem durch ein empfindlicheres, kommerzielles ausgetauscht wurde (Keithley 427 Current Amplifier). Mit diesem Gerät ohne Diesese automatische Messbereichsumschaltung konnten Ströme $i > 10 \text{ fA}$ gemessen werden, (Abbildung 3.2-1).

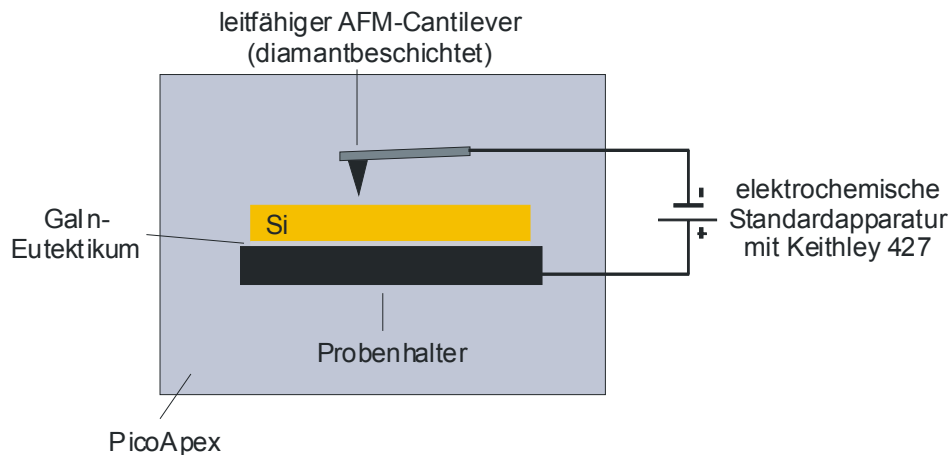


Abbildung 3.2-1: Schematischer Versuchsaufbau für die spitzeninduzierte Nanostrukturierung

Für die makroskopischen Messungen an dem System Si/SiO₂/Elektrolyt in der Dreielektrodenanordnung wird folgendes Ersatzschaltbild angenommen.

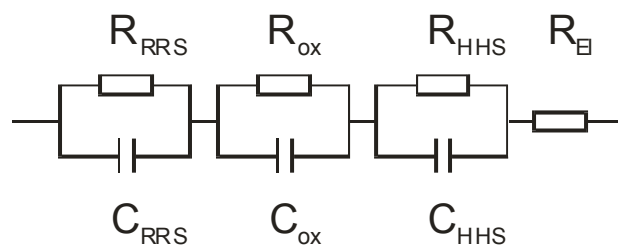


Abbildung 3.2-2: Ersatzschaltbild für das System Si/SiO₂/Elektrolyt. RRS: Raumladungsrandschicht des Halbleiters, die Indices bezeichnen: ox: Oxidschicht, HHS: Helmholtzschicht im Elektrolyten, El: Elektrolyt

Für die Nanozelle muss das Ersatzschaltbild aufgrund der Zweielektrodenanordnung modifiziert werden, da hier die Widerstandspolarisationen des Elektrolyten und der Gegenelektrode

einen signifikanten Einfluss auf die Messungen haben (Abbildung 3.2-3). Die laterale Schichtdickenabhängigkeit des Oxids ist in dem Ersatzschaltbild nicht berücksichtigt. Dafür müssten noch weitere RC-Glieder parallel zu RC_{ox} angenommen werden.

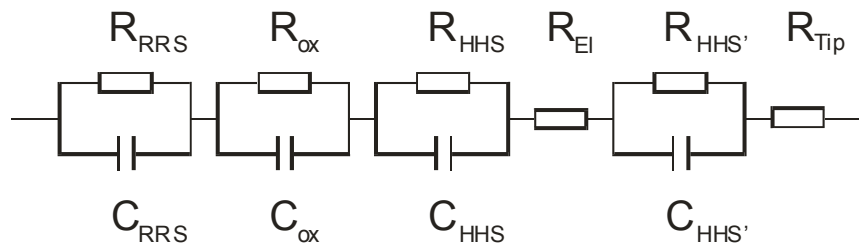


Abbildung 3.2-3: Ersatzschaltbild für das System Si/SiO₂/Elektrolyt in der Nanozelle. RRS: Raumladungsrandschicht des Halbleiters, die Indices bezeichnen: ox: Oxidschicht, HHS: Helmholtzschicht im Elektrolyten, EI: Elektrolyt

3.2.2 Rastersondenmikroskope

Insgesamt standen drei Rastersondenmikroskope zur Verfügung:

1. Topometrix Discoverer TMX 2000
2. MI SPM-Controller mit MI PicoSPM Messkopf
 - Accoustic Mode
 - MAC Mode
 - Optical Access video tip/sample viewing system
 - Signal Access Module
3. DI Nanoscope E Controller mit MI PicoSPM Messkopf
 - Optical Access video tip/sample viewing system
 - Signal Access Module
 - Pulsmodulation (Eigenentwicklung)

3.2.2.1 Optical Access video tip/sample viewing system

Die optische Kontrolle, das sog. „Optical Access video tip/sample viewing system“, ist bei multiplen Strukturierungsprozessen für die Positionierung des Cantilevers und damit für die Ortskorrelation zum Wiederfinden erzeugter Strukturen unbedingt erforderlich (s.u. Kapitel 3.2.3).

3.2.2.2 Pulsmodulation für den DI Nanoscope E Controller

Eine reproduzierbare Messung von Stromtransienten ist im *Contact Mode* nicht möglich, weil aufgrund des geringen Abstands von Gegen- und Arbeitselektrode ein Kurzschluss auftritt, der die Einstellung des Potentials unmöglich macht.

Deshalb wurde der Nanoscope E Controller durch eine elektronische Schaltung erweitert, die es ermöglicht, Wechselspannungen ($f = 1-10 \text{ kHz}$, $U = 4,3 \text{ V}$) auf den z-Piezo zu addieren. Diese bewirkt, dass die Spitze periodisch von der Oberfläche zurückgezogen wird, wodurch der mittlere Abstand von Gegen- und Arbeitselektrode vergrößert und damit der Kurzschluss vermieden wird. Die Amplitude der Cantileverschwingung muss dabei so gewählt werden, dass der Wasserfilm infolge der Anregung nicht abreißt. Wird eine Wechselspannungsfrequenz gewählt, die deutlich von der Resonanzfrequenz des Cantilevers verschieden ist, wird eine Resonanzschwingung des Cantilevers vermieden und die Schwingungsamplitude kann durch die Wechselspannung vorgegeben und kontrolliert werden. Bei den verwendeten Spannungen $U = 4,3 \text{ V}$ wird die Spitze etwa 8 nm zurückgezogen, wobei die oben genannten Bedingungen eingehalten werden.

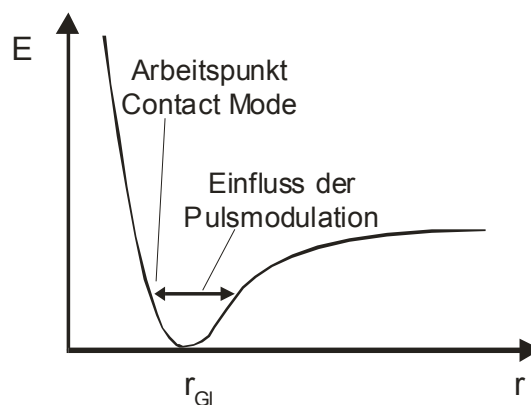


Abbildung 3.2-4: Lennard-Jones-Potential, Illustration des Arbeitspunktes im Contact Mode und des Einflusses der Spannung, die auf den z-Piezo addiert wird

3.2.3 Relokalisierung von Nanostrukturen

Für eine erfolgreiche, komplexe Nanostrukturierung in mehreren Prozessschritten bedarf es zum Wiederfinden erzeugter Nanostrukturen einer einfachen und schnellen Ortskorrelation.

Unter Mikroskopkontrolle mit Hilfe der optischen Anbindung des Rastermikroskops (Optical Access video tip/sample viewing system) kann der AFM-Cantilever mit $\pm 10 \mu\text{m}$ Genauigkeit auf den mikroskopisch vorstrukturierten Si-Wafern positioniert werden. Das ermöglicht die gezielte Ansteuerung der Mikrostrukturen, in denen Nanostrukturen erzeugt oder - nach verschiedenen technologischen Prozessschritten - wiedergefunden und abgebildet werden können (Abbildung 3.2-5).

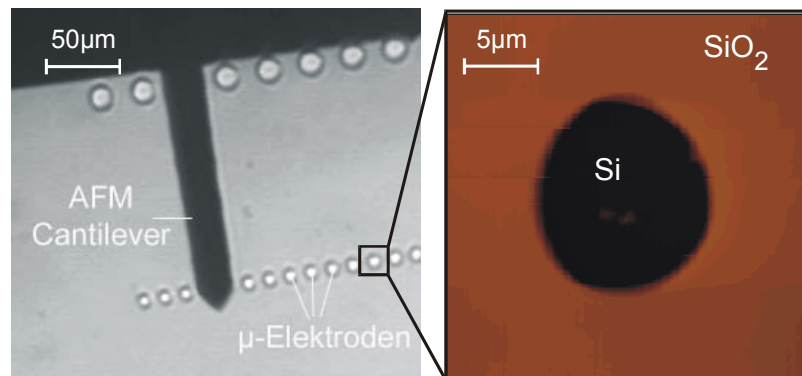


Abbildung 3.2-5: Relokalisierung von Nanostrukturen durch Vorstrukturierung, links: mikrostrukturierte Si-Wafer - Bild der optischen Anbindung - rechts: AFM-Bild einer Mikrostruktur, in der Nanostrukturen erzeugt werden

3.2.4 Ellipsometer

Die spektroskopisch, ellipsometrischen Messungen wurden mit einem kommerziellen MAI²-Spektral-Reflexionsellipsometer SE 800 der Fa. Sentech Instruments GmbH durchgeführt. Dieses automatische Ellipsometer hat einen maximalen Spektralbereich von 250-860 nm (Xe-Hochdrucklampe) mit einer Auflösung von $\Delta\lambda = 0,3 \text{ nm}$. Die Messgenauigkeit beträgt $\pm 0,001^\circ$. Die Polarisationsebene des linear polarisierten Einfallsstrahls ist um 45° zur Einfallsebene geneigt ($E_p = E_s$). Über einen vorgeschalteten Retarder ($\lambda/4$ Plättchen) werden

² MAI: Multiple Angle of Incidence

direkt die vorzeichenrichtigen Δ -Werte bestimmt. Der maximale Spotdurchmesser, der 5mm beträgt, kann mit Hilfe der Mikroskoplinsen auf 120 μm verkleinert werden, ohne dass sich die Messgenauigkeit verschlechtert. Das Messprinzip des Gerätes arbeitet nach dem Step-Scan-Prinzip, einer Variante der Rotating-Analyzer-Methode (RAE). Während der Analysator schrittweise gedreht wird, wird die Intensität gemessen. Durch eine Fouriertransformation des Detektorsignals werden anschließend die ellipsometrischen Messgrößen Ψ und Δ errechnet. Der Detektor besteht aus einem Photodiodenarray mit vorgeschaltetem Beugungsgitter, so dass gleichzeitig bei allen Wellenlängen gemessen werden kann.

Zusätzlich ist das Ellipsometer mit einem drehbaren Mappingtisch ausgerüstet, bei dem der Rotationswinkel α mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$ variiert werden kann. Der Mappingtisch hat einen Verfahrweg von $10 \cdot 10 \text{ cm}$ mit einer minimalen Schrittweite von $1 \mu\text{m}$.

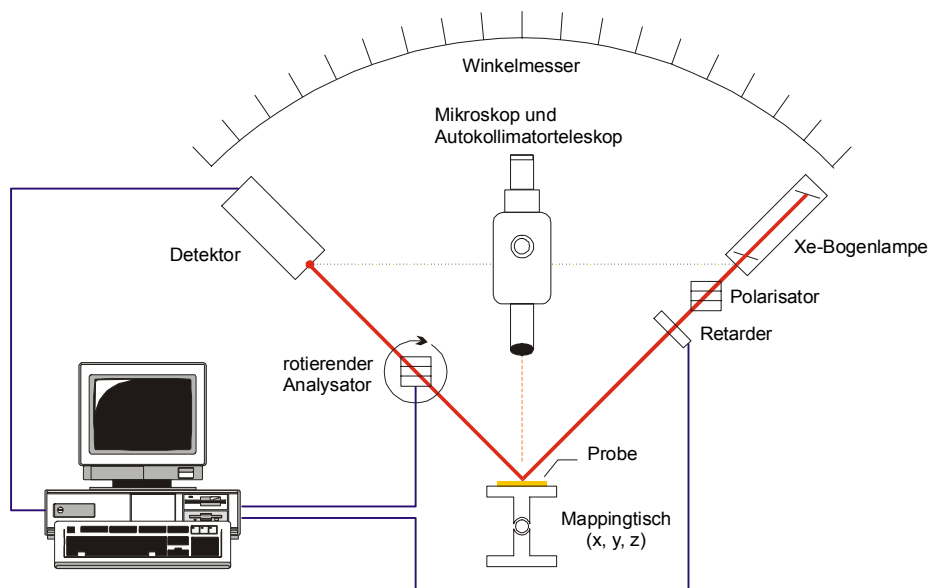


Abbildung 3.2-6: Aufbau des verwendeten Ellipsometers

Die ellipsometrische Messung der Oxidschichtdicken des Siliziums erfolgt ex-situ. Nach der Aufnahme der ellipsometrischen Parameter Ψ und Δ über den gesamten zur Verfügung stehenden optischen Bereich, werden die Schichtdicken durch eine Ausgleichsrechnung ermittelt, der das Eindeckschichtmodell Si/SiO₂/Luft zugrunde liegt. Die optischen Parameter des Si werden durch ein Oszillator-Modell, die des SiO₂ durch eine Cauchy-Reihe beschrieben. Für Luft werden die optischen Parameter des Vakuums angenommen ($n = 1, k = 0$).

3.2.5 Elektronenmikroskop

Für die Charakterisierung der AFM-Cantilever und der Si/SiO₂-Mikrostrukturen steht ein kommerzielles Elektronenmikroskop XL 30 ESEM der Fa. Philips zur Verfügung, das zusätzlich mit einem EDX-System Phoenix Pro der Fa. EDAX ausgerüstet ist.

3.2.6 ESCA

Zur UHV-Analytik steht ein modifiziertes ESCALAB 5 (Fa. VG Instruments) zur Verfügung. Die Anlage besteht in der ausgelieferten Form aus drei Kammern: einer Schleusenkammer zur schnellen Probeneinbringung, einer Präparationskammer mit zwei Ionenquellen und der Analysenkammer. Als Analysemethoden werden Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und Scanning-Auger-Mikroskopie (SAM) eingesetzt. Die Detektion der emittierten Elektronen erfolgt über einen Kugelanalysator mit Channeltron. Der Basisdruck während der oberflächenanalytischen Untersuchungen liegt in der Analysenkammer im Bereich von $5 \cdot 10^{-8}$ Pa; in der Präparationskammer herrscht ein Druck von 10^{-6} Pa. Die Steuerung des Spektrometers und die Messdatenerfassung werden mit Hilfe einer am Institut erstellten Software [Hir95] auf PC-Basis durchgeführt.

Zusätzlich zu dieser Ausstattung ist eine weitere hochvakuumtaugliche Kammer (Transferzelle) an die Probenschleuse angeflanscht. Diese Anordnung ermöglicht elektrochemische Präparationen und die anschließende Analyse unter Ausschluss von Luftsauerstoff. Details zum apparativen Aufbau finden sich in [Hau82, Wol92], die Transferzelle ist bei [Sie92] näher beschrieben.

3.2.7 Einstellen des Wasserpartialdrucks

Zum Arbeiten in definierter Atmosphäre wurde für das PicoSPM eine Atmosphärenkammer mit geringem Volumen konstruiert. Damit ist ein schnelles Einstellen des gewünschten Wasserpartialdrucks ($RF = p/p_s$) möglich.

Zur Einstellung wird Reinststickstoff (5.0) durch eine gesättigte wässrige Lösung eines anorganischen Salzes geleitet. Über der gesättigten Lösung stellt sich wegen der Dampfdruckerniedrigung der in Tabelle 3.2-1 angegebene verminderte Wasserpartialdruck ein. Völlige

Wasserfreiheit der Atmosphäre, $RF = 0 \%$, kann auf diese Weise nicht erreicht werden, da wegen Undichtigkeiten der Apparatur und der Wasserdesorption von den Gefäßwänden und der Diffusion durch Kunststoffdichtungen Spuren von H_2O und O_2 nachgeliefert werden. Der minimal einstellbare Wasserpartialdruck wird zu $RF_{\min} \approx 3 \%$ abgeschätzt. Durch Variation des Wasserpartialdrucks kann die Dicke der Wasseradsorptionsschichten, die mit der BET-Isotherme berechnet werden kann, auf Spitze und Substrat beeinflusst werden. Die Dicke der Wasseradsorbatschichten bestimmt die Größe des zwischen Spitze und Substrat entstehenden Wasserfilms.

Eine Variation des pH-Wertes in der Nanozelle im Bereich von $0,8 < pH < 11,8$ gelingt durch Anfeuchten des Stickstoffs in leicht flüchtigen Elektrolyten, z.B. NH_3_{aq} oder HCl_{aq} . Der pH-Wert lässt sich jedoch schlecht kontrollieren. Dies haben makroskopische Vergleichsexperimente gezeigt (s. Kapitel 4.2.1). Weiterhin ist die Apparatur nicht gasdicht, so dass das Gerät in den Abzug gestellt werden muss, um eine Kontamination des Labors zu vermeiden.

Tabelle 3.2-1: Übersicht über die verwendeten gesättigten Salzlösungen, die zur Einstellung eines definierten Wasserpartialdrucks benutzt wurden (Angaben bei 25°C)

Salz	RF / %	$p(H_2O)$ / kPa
$N_2 (5.0)^3$	3	0,10
LiCl	12	0,39
$MgCl_2$	33	1,06
K_2SO_4	43	1,38
$Mg(NO_3)_2$	53	1,70
NaCl	75	2,41
H_2O	100	3,21

³ Der angegebene Wert entspricht demjenigen, der sich in der Messzelle aufgrund von Undichtigkeiten einstellt

3.3 Fehlerbetrachtung

Die Zuverlässigkeit der im Ergebnisteil dokumentierten Werte wird durch die Genauigkeit der zur Bestimmung verwendeten Methoden und die Genauigkeit der experimentellen Versuchsparameter bestimmt. Tabelle 3.3-1 gibt einen Überblick sowohl über die verwendeten Methoden und deren Fehler als auch über die Fehler der wichtigsten experimentellen Parameter.

Die Angaben zu den Abweichungen der Si-Waferspezifikation bezüglich Dicke, Fehlorientierung und spez. Widerstand finden sich in Kapitel 3.1.2. Die Toleranzen der AFM-Cantilever bezüglich Haltbarkeit, Spitzenradius, spez. Widerstand, Resonanzfrequenz und Kraftkonstante wurden in Kapitel 3.1.5 diskutiert.

Tabelle 3.3-1: Fehlerbetrachtung

Methode	Parameter	Wertebereich	abs. Fehler	rel. Fehler
AFM	AFM-Spitzenradius	200 nm	± 20 nm	± 10 %
	z (ox) ⁴	0-10 nm	± 0,4 nm	
	x (ox) ¹	0-500 nm	± 1 nm	
	FDS, z-Hysterese	50-400 nm	± 5 nm	
ESCA	XPS	0-1000 eV	± 0,1 eV	
	AES, SAM	0-1000 eV	± 0,2 eV	
	REM ⁵	200 nm	± 5 nm	
Ellipsometrie	d (ox) ⁶	0-10 nm	± 0,1 nm	
Elektrochemie	Potentiostat	0-10 V		± 0,5 %
	Strommesssystem	µA		± 1 % (Facon)
		fA		± 5 % (Keithley)
	Kapazitäten	µF		± 10 %
Parameter	Temperatur	298 K	± 3 K	± 1 %
	rel. Wasserpartialdruck	0-100 %	± 3 %	

⁴ Eine eingehende Betrachtung der zufälligen Fehler beim AFM findet sich in der Diplomarbeit von R. Krumm, Düsseldorf 1997

⁵ persönliche Mitteilung von Dr. O. Genz

⁶ persönliche Mitteilung von Dr. A. Michaelis

3.4 Sicherheit und Entsorgung

Bei der Arbeit mit den in Tabelle 3.4-1 erwähnten Chemikalien wurden die Risiken- und Sicherheitsratschläge der R&S-Sätze berücksichtigt. Soweit erforderlich wurden die Chemikalien im Abzug gehandhabt. Sowohl über die allgemeinen Sicherheits- und Brandschutzmaßnahmen wie Handhabung und Standorte von Feuerlöschern und Notduschen und über das Verhalten im Brandfall als auch über den Strahlenschutz fand eine jährliche Belehrung durch den Sicherheitsbeauftragten der Universität bzw. des Instituts statt. Die Einhaltung der Richtlinien wurde bei regelmäßigen Laborbesichtigungen überprüft.

Tabelle 3.4-1: Sicherheits- und Gefahrenhinweise für die verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Formel	Symbol	Gefahrenhinweise	Sicherheitshinweise
Flusssäure 48%	HF	T ⁺ , C	R: 26/27/28-35	S: 7/9-26-36/37-45
Schwefelsäure 96%	H ₂ SO ₄	C	R: 35	S: 26-30-45
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	F	R: 11	S: 7-16-33
Aceton	C ₃ H ₆ O	F	R: 11	S: 9-16-23-33
Natriumhydroxid	NaOH	C	R: 35	S: 2-26-37/39
Ammoniak	NH ₃ aq	C, N	R: 34-50	S: 26-36/37/39-45-61
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	C, O	R: 8-34	S: 3-28-36/39-45
Magnesiumnitrat	Mg(NO ₃)	O	R: 8	S: 24/25
Lithiumchlorid	LiCl	X _n	R: 22-36/38	-

Gefahrensymbole:

- C ätzend
- F leicht entzündlich
- O brandfördernd
- T giftig
- T⁺ sehr giftig
- N umweltgefährlich

Gefahrenhinweise:

- R8 Feuerefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R11 Leichtentzündlich
- R26/27/28 Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut
- R22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R34 Verursacht Verätzungen
- R35 Verursacht schwere Verätzungen
- R36/38 Reizt die Augen und die Haut

Sicherheitshinweise:

- S2 Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
- S3 Kühl aufbewahren
- S7 Behälter dicht geschlossen halten
- S7/9 Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S9 Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren
- S16 Von Zündquellen fernhalten, nicht rauchen
- S23 Dampf nicht einatmen
- S24/25 Berührung mit der Haut und den Augen vermeiden
- S26 Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser spülen, sofort Arzt konsultieren
- S28 Bei Berührung mit der Haut sofort mit viel Wasser abwaschen
- S30 Niemals Wasser hinzugießen
- S33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen
- S36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen
- S36/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille tragen
- S37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille tragen
- S45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen
- S61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden

4 Ergebnisse

4.1 Oxidation von Silizium

Die Oxidbildung auf Silizium weist starke Parallelen zu den sogenannten Ventilmetallen auf. Das gebildete Siliziumoxid ist isolierend und schützt das darunter gelegene Substrat vor weiterer Oxidation. Aufgrund der halbleitenden Eigenschaften des Siliziums sind jedoch die elektronischen Vorgänge wesentlich komplizierter. Zusätzlich zu der komplexen elektronischen Situation kommt es bei der Oxidation von Silizium (Reaktion 4.1-1) zu Nebenreaktionen, von denen die Sauerstoffentwicklung die dominierende ist (Reaktion 4.1-2). Weiterhin findet noch die Wasserstoffentwicklung als Gegenreaktion (Reaktion 4.1-3) und die stromlose Rekombination der bei der Oxidation gebildeten H^+ und OH^- -Ionen (Reaktion 4.1-4) statt. Die Korrosion (Reaktion 4.1-5) kann wegen der geringen Löslichkeit der dabei gebildeten Kieselsäure vernachlässigt werden.

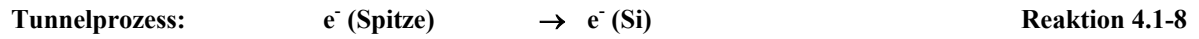
Aus der Reaktion 4.1-1 wird ersichtlich, dass die elektrochemische Oxidation eine substratverbrauchende Reaktion ist. Dies ist besonders für die Diskussion der lokalen Oxidation wichtig.

Übersicht 4.1-1: Teilreaktionen der makroskopischen, elektrochemischen Oxidation von Silizium

Anode (Silizium):	$Si + 2 H_2O + 4 h^+ \rightarrow SiO_2 + 4 H^+$	Reaktion 4.1-1
	$2 H_2O + 4 h^+ \rightarrow O_2 \uparrow + 4 H^+$	Reaktion 4.1-2
Katode:	$4 H_2O \rightarrow 2 H_2 \uparrow + 4 OH^- + 4 h^+$	Reaktion 4.1-3
Elektrolyt:	$4 H^+ + 4 OH^- \rightarrow 2 H_2O$	Reaktion 4.1-4
Korrosion	$SiO_2 + 4 H_2O \rightarrow H_2Si(OH)_6_{aq}$	Reaktion 4.1-5
Faraday'scher Strom:	$Si + 2 H_2O \rightarrow SiO_2 + 2 H_2 \uparrow$	$\Delta G = -330 \text{ kJ/mol}$ Reaktion 4.1-6
		$U_0 = -0,857 \text{ V}$
	$2 H_2O \rightarrow 2 H_2 \uparrow + O_2 \uparrow$	Reaktion 4.1-7

In der Nanozelle treten zusätzliche Komplikationen auf, die durch den besonderen Aufbau begründet sind. Bei der Betrachtung der Teilreaktionen der lokalen Oxidation in der Nano-

zelle muss aufgrund des geringen Abstandes von Gegenelektrode und Arbeitselektrode ein nicht Faraday'scher, rein elektronischer Tunnelprozess von der Spitze zum Substrat mit berücksichtigt werden (Reaktion 4.1-8).



Die während der Oxidation registrierte Stromdichte setzt sich demzufolge aus mehreren Teilstromdichten zusammen. Es gilt Gleichung 4.1-1, wobei die Tunnelstromdichte i_T nur für den Fall der Oxidation in der Nanozelle berücksichtigt werden muss:

$$i_{ges} = i_{ox} + i_{o_2} + i_C + i_{corr} + i_T \qquad \text{Gleichung 4.1-1}$$

i_{ox} : Oxidationsstromdichte i_{O_2} : Stromdichte der Sauerstoffentwicklung i_C : Kapazitive Ströme
 i_{corr} : Korrosionsstromdichte i_T : Tunnelstromdichte

Kapazitive Ströme i_C und Korrosionsströme i_{corr} sind hier im allgemeinen zu vernachlässigen, da die entsprechenden Ladungen im Vergleich zu den Faraday'schen Strömen nur wenige Promille betragen. Dies gilt auch für die Oxidation in der Nanozelle. Wenn die Tunnelströme i_T aufgrund des aufwachsenden und isolierenden Oxides zu längeren Zeiten zum Erliegen gekommen sind, ist der Gesamtstrom i_{ges} bei makroskopischer und nanoskopischer Oxidation in sehr guter Näherung gleich der Summe des Oxidationsstroms i_{ox} und des Stroms für die Sauerstoffentwicklung i_{O_2} . Es gilt dann Gleichung 4.1-2:

$$i_{ges} \approx i_{ox} + i_{o_2} \qquad \text{Gleichung 4.1-2}$$

4.2 Lokalisierung der elektrochemischen Oxidation

Eine Lokalisierung der elektrochemischen Oxidation ist nur möglich, wenn der Widerstand der gebildeten Phase R(ox) klein ist im Vergleich zum Widerstand des Elektrolyten R(El, x). Andernfalls ist der Gesamtwiderstand (R(ox) + R(El)) über den Elektrolyten und

die neugebildete Phase größer als der Widerstand über eine längere Strecke durch den Elektrolyten $R(\text{El}, x)$ ohne die Isolation durch die neue Phase (Abbildung 4.2-1). Gemäß der zweiten Kirchhoff'schen Regel sucht sich der Strom und die damit einhergehende Phasenbildung immer den Weg des geringsten Widerstandes, in diesem Fall also über den Elektrolyten. Die Phasenbildung wird sich folglich auch lateral und nicht nur normal fortsetzen so, wie es beabsichtigt ist.

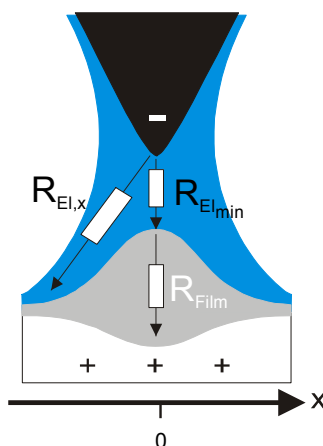


Abbildung 4.2-1: Illustration der Widerstände, die bei der Betrachtung zur Lokalisierung der Oxidation sowohl in der Nanozelle als auch unter semiinfiniten Bedingungen berücksichtigt werden müssen

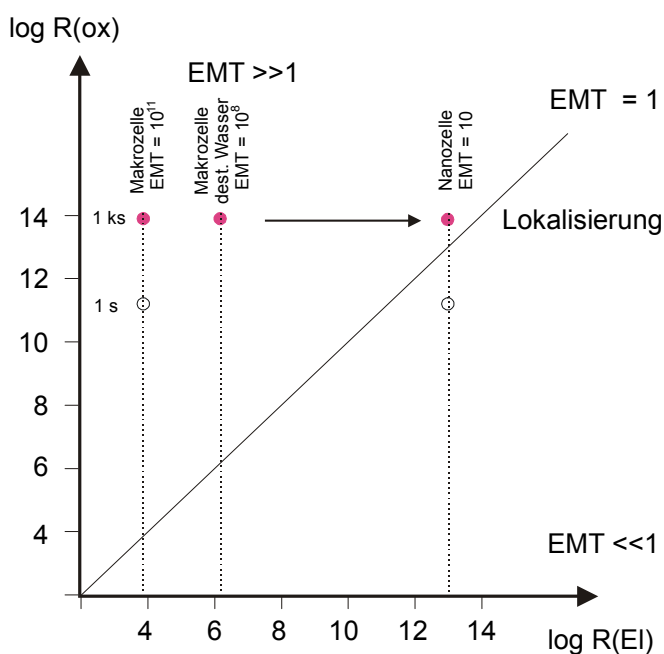


Abbildung 4.2-2: Einfluss der EMT-Zahl auf die Lokalisierung der Strukturierung

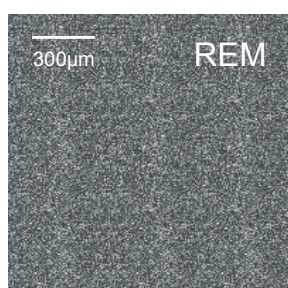
Das Problem entspricht der von Wagner behandelten Lokalisierung von Reaktionen. Nach Wagner tritt eine inhomogene Beschichtung auf, wenn der Polarisationswiderstand wesentlich kleiner wird als der Elektrolytwiderstand. Statt des Polarisationswiderstandes muss hier der Oxidwiderstand betrachtet werden, somit ergibt sich die EMT-Zahl [Sch01] (Gleichung 4.2-1). Eine Lokalisierung der Phasenbildung ist nur möglich, wenn die EMT-Zahl kleiner als eins ist, dies ist im EMT-Diagramm (Abbildung 4.2-2) rechts von der Diagonalen mit der Steigung $s = 1$ der Fall.

$$EMT = \frac{R(ox)}{R(El)} \qquad \text{Gleichung 4.2-1}$$

Für Metall/Metall/Elektrolyt Systeme (MME) ist das zu erreichen, wenn der Durchtrittswiderstand im Vergleich zum Elektrolytwiderstand klein ist. Das ist aufgrund der extrem guten Leitfähigkeit der Metalle auch noch in verdünnten Metallsalzlösungen zu realisieren. Im Halbleiter/Isolator/Elektrolyt System (SIE) kommt man im EMT-Diagramm nur bei höchsten Elektrolytwiderständen in den Bereich von $EMT < 1$, in dem eine Lokalisierung der Phasenbildung möglich ist. Dies wird durch den großen Widerstand der Isolatoren erzwungen (vgl. $\rho(\text{SiO}_2) = 10^{14} - 10^{16} \Omega\text{cm}$). Leitfähigkeitswasser oder ein Wasserkondensat, das in der spezifischen Leitfähigkeit den Eigenschaften des Leitfähigkeitswassers sehr nahe kommt, sollte für die Nanostrukturierung die besten Ergebnisse liefern. Zusätzlich sorgt in der Nanozelle noch der geringe Querschnitt des Elektrolyten für eine Erhöhung des Widerstandes. Dies ist notwendig, um in den Bereich $EMT < 1$ zu kommen, weil bereits die Eigendissoziation des Wasser zu einer für die Lokalisierung der Oxidbildung zu großen Leitfähigkeit führt.

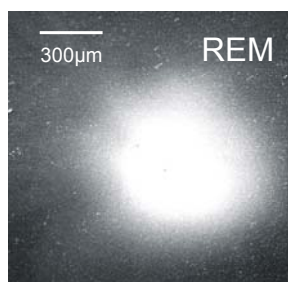
Eine Bestätigung dieser Überlegungen liefert das in Abbildung 4.2-3 demonstrierte Experiment. Hier wurden mit einer Mikroelektrode mit einem Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ unter Verwendung verschiedener Elektrolyte lokale Oxidationen durchgeführt. Dazu wurde die Mikroelektrode ca. $1 \mu\text{m}$ vor der Arbeitselektrode positioniert und eine potentiostatische Oxidation bei $U(\text{SHE}) = 10 \text{ V}$ für $t = 1 \text{ s}$ durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass in gut leitenden Elektrolyten, zum Beispiel verdünnte Schwefelsäure ($c = 10^{-3} \text{ mol/l}$), eine Lokalisierung nicht möglich ist (oberes REM-Bild in Abbildung 4.2-3), die komplette Oberfläche ist mit einer gleichmäßigen Oxidschicht bedeckt. In tridestilliertem Wasser kommt es bereits

zu einer erkennbaren Lokalisierung. Die erzeugte Oxidstruktur hat eine laterale Ausdehnung von ca. 600 μm , d. h., dass auch der hohe Widerstand des destillierten Wassers ein beträchtliches laterales Wachstum zulässt. Für eine bessere Lokalisierung muss der Widerstand weiter erhöht werden. Dies ist jedoch nicht mehr aufgrund einer Reduzierung des Elektrolytgehaltes realisierbar, weil der durch die Eigendissoziation des Wassers gegeben ist. Die einzige Möglichkeit besteht darin, den Widerstand durch eine Verringerung des Querschnitts der Elektrolytphase zu erhöhen. Dies lässt sich nur in der elektrochemischen Nanozelle verwirklichen. Mit der Nanozelle ist eine Lokalisierung der elektrochemischen Oxidation auf den Nanometerbereich realisierbar (AFM-Bild in Abbildung 4.2-3).



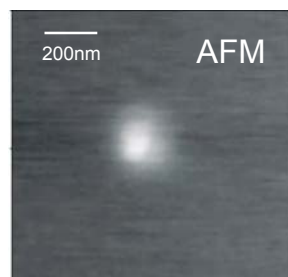
Völlige Delokalisierung der Oxidation
in der Makrozelle

$U(\text{Ox}) = 10\text{V}$
 $t = 1\text{s}$
 $v = 0 \text{ nm/s}$
 $T = 25^\circ\text{C}$
 Elektrolyt: $1\text{mmol H}_2\text{SO}_4$



Delokalisierung der Oxidation
in der Makrozelle

$U(\text{Ox}) = 10\text{V}$
 $t = 1\text{s}$
 $v = 0 \text{ nm/s}$
 $T = 25^\circ\text{C}$
 Elektrolyt: Tridest. H_2O



Punktoxidation in der Nanozelle

$U(\text{Ox}) = 10\text{V}$
 $t = 1\text{s}$
 $v = 0 \text{ nm/s}$
 $T = 25^\circ\text{C}$
 Elektrolyt: Wasserkondensat

Abbildung 4.2-3: Delokalisierung der Oxidation, oben: Makrozelle mit 10 μm Gegenelektrode in $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Mitte: Makrozelle mit 10 μm Gegenelektrode in tridest. H_2O unten: in der Nanozelle

Die elektrochemische Nanozelle besteht aus einer leitfähigen AFM-Spitze als Gegenelektrode und dem Substrat als Arbeitselektrode. Bei der Annäherung bildet sich aus den

Wasseradsorptionsschichten ein Wasserfilm, der das Elektrolytvolumen bildet. Dieses Experiment demonstriert eindrucksvoll, was durch das EMT-Konzept bei einer Abschätzung der Leitfähigkeiten abgeleitet werden kann:

**Die Erzeugung von isolierenden Oxidnanostrukturen
ist nur in der Nanozelle möglich.**

4.2.1 Variation der Elektrolytkonzentration

Bei Oxidationsversuchen in der Nanozelle tritt sofort eine erhebliche Delokalisierung ein, wenn zur Einstellung des Wasserpartialdrucks eine Ammoniaklösung ($c = 25\%$) verwendet wird (Abbildung 4.2-4). Durch die Bildung von Ammoniumhydroxid NH_4OH , verschiebt sich der pH-Wert in den alkalischen Bereich.

Nach zweistündigem Spülen stellt sich bei makroskopischen Vergleichsexperimenten der $\text{pH} = 11,3$ ein, der sich auch bei längerem Spülen nicht mehr ändert. Die pH-Verschiebung tritt im Simulationsgefäß auf, über das ein Stickstoffstrom geleitet wurde. Zum Einstellen des Wasserpartialdrucks des Stickstoffs wurde eine 25%ige Ammoniaklösung verwendet. Wird zum Einstellen des Wasserpartialdrucks statt der Ammoniaklösung eine 36%ige Salzsäurelösung verwendet, so stellt sich in dem Simulationsgefäß der $\text{pH} = 0,8$ ein.

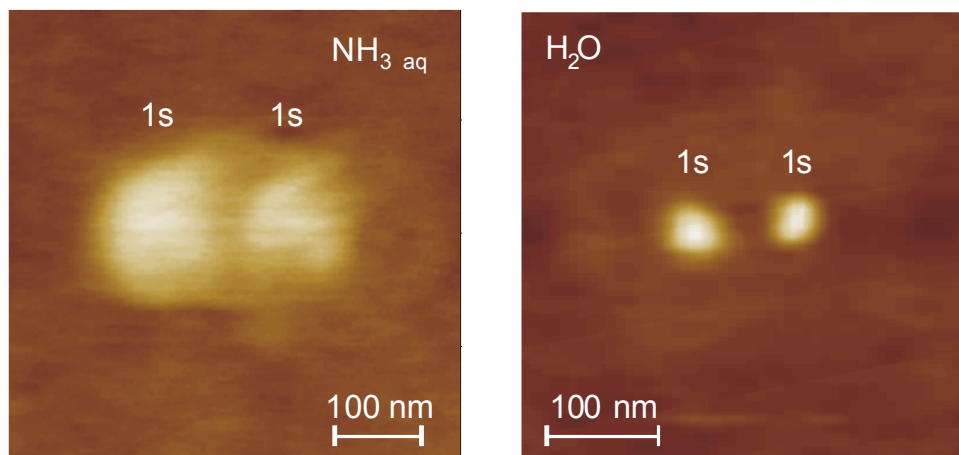


Abbildung 4.2-4: Vergleich der Nanostrukturen links: erzeugt in NH_3 -Atmosphäre $\text{pH} \sim 11,8$ rechts: in H_2O -Atmosphäre $\text{pH} \sim 7$, Bildungsparameter: $\Delta U = 10\text{ V}$, $t = 1\text{ s}$

Durch die Erhöhung des Elektrolytgehaltes und die Erhöhung des pH-Wertes steigt die Leitfähigkeit. In Analogie zu den oben beschriebenen Experimenten und dem EMT-Konzept resultiert daraus, dass eine Nanostrukturierung in der Nanozelle nur noch eingeschränkt möglich ist (Abbildung 4.2-4). Aus diesen Experimenten folgt für die Nanostrukturierung das in Abbildung 4.2-5 demonstrierte Ergebnis:

**Für eine maximale Lokalisierung
muss die lokale Oxidation in dest. H₂O durchgeführt werden**

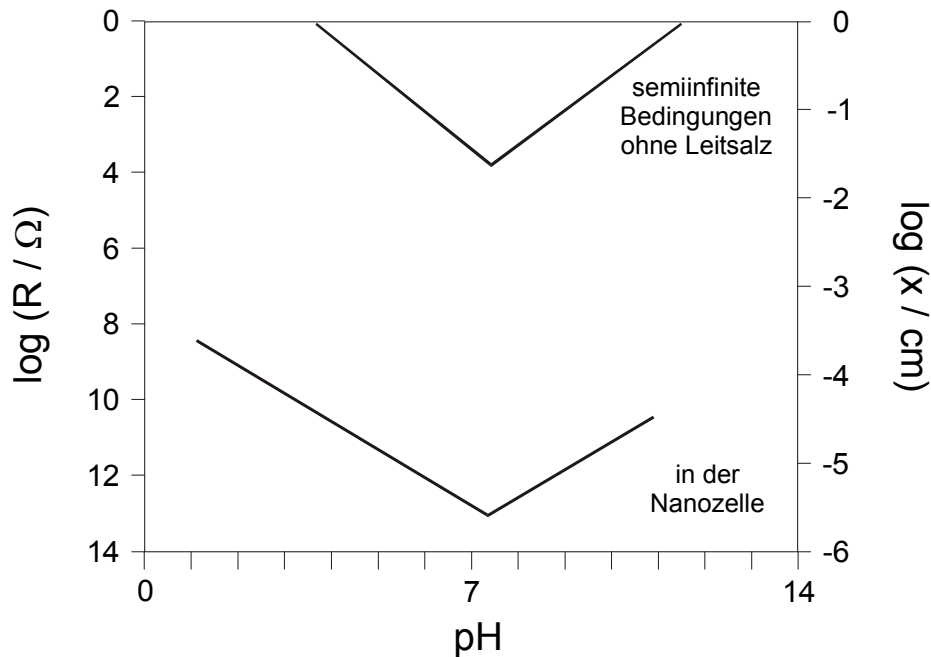


Abbildung 4.2-5: Veränderung des Widerstandes der wässrigen Phase in der semiinfiniten Zelle und in der Nanozelle und die daraus resultierende maximale Lokalisierung der elektrochemischen Oxidation von Silizium in Abhängigkeit vom pH-Wert

4.3 Erzeugung von SiO₂-Nanostrukturen in der Nanozelle

Eine Nanostrukturierung von Silizium kann durch anodische Oxidation in der elektrochemischen Nanozelle realisiert werden (Abbildung 4.2-3). Je nach dem wie die Rastersonde

während der Strukturierung, das heißt während des Anlegens der Spannung, bewegt wird, können 0D-, 1D- und 2D-Strukturen erzeugt werden (Abbildung 4.3-1).

Wird der Potentialbereich auf maximal 10 V beschränkt, so können Schichtdicken, die neben der Potentialabhängigkeit (Kapitel 4.3.3) auch eine Zeitabhängigkeit (Kapitel 4.3.4) zeigen, zwischen $0 \text{ nm} < d(\text{ox}) < 8 \text{ nm}$ erzeugt werden. Die minimal erreichbare laterale Ausdehnung ist von vielen Parametern abhängig (Kapitel 4.3.1). Die kleinsten im Rahmen dieser Arbeit erzeugten oder in der Literatur beschriebenen Oxidstrukturen haben eine Halbwertsbreite von 10 nm. In Abhängigkeit von den Bildungsparametern besteht ein großer Unterschied in der Randschärfe der Oxide (Kapitel 4.3.1 und 4.3.8).

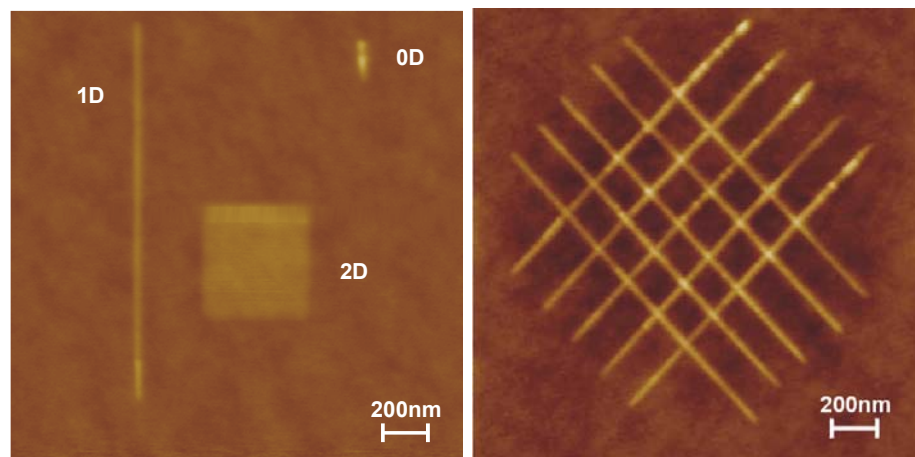


Abbildung 4.3-1: Oxidnanostrukturen, erzeugt in der elektrochemischen Nanozelle auf p-Si (111), RF 3 %, $\Delta U = 8,5 \text{ V}$

4.3.1 Besonderheiten der Nanozelle

Die Oxidation in der Nanozelle weist gegenüber der in der Makrozelle einige Besonderheiten auf. Die Kinetik der Oxidbildung auf Silizium unter semiinfiniten Bedingungen ist eine Funktion der Spannung U , der Zeit t und der Beleuchtungsstärke $h\nu$. Es gilt:

$$k_{\text{SiO}_2} = f(U, t, h\nu)$$

Gleichung 4.3-1

k_{SiO_2} : Geschwindigkeitskonstante der Oxidbildung

Im Vergleich zur makroskopischen Oxidation ist die lokale Oxidation in der Nanozelle wesentlich komplizierter. Dies ist durch die Zweielektrodenanordnung und die kleinen Dimensionen der Zelle begründet. Als zusätzliche Parameter müssen die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten σ , der Wasserpartialdruck in der Gasphase RF , der Innenwiderstand der Gegenelektrode R_{Tip} , die auftretenden Überspannungen an der Gegenelektrode η_{Tip} , der Spitzenradius r_{Tip} und der Ort x berücksichtigt werden.

$$k_{SiO_2,nano} = f(U, t, h\nu, \sigma, RF, x, r_{Tip}, R_{Tip}) \quad \text{Gleichung 4.3-2}$$

σ : spez. Leitfähigkeit des Elektrolyten r_{Tip} : Spitzenradius R_{Tip} : Widerstand der Spitze
 η_{Tip} : Überspannungen an der Spitze x : Ort RF : Relativer Wasserpartialdruck

Die Probleme, die bei der Nanostrukturierung auftreten und im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden, lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Es gibt rein technologische Probleme:

- Wegen der geringen Flächen sind die während der Nanooxidation auftretenden Absolutströme extrem klein. Dies bedingt, dass das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig ist und stark gefiltert werden muss. Dies führt zu einer Limitierung in der Zeitauflösung ($t > 100$ ms)
- Bedingt durch den Aufbau, bei dem die AFM Spitze sowohl Rastersonde als auch Gegenelektrode ist, muss bei der Beurteilung der Reproduzierbarkeit die Stabilität der Cantilever mit berücksichtigt werden
- Bei den multiplen Strukturierungsschritten, muss ein schnelles Auffinden der Nanostrukturen gewährleistet sein, das durch die Anbindung des optisch gerade noch sichtbaren Mikrobereichs an den Nanometerbereich realisiert wird.

Weiterhin müssen grundlegende physikalisch-chemische Besonderheiten der Nanozelle berücksichtigt werden, die bisher in der Literatur gar nicht oder nur unzureichend diskutiert werden:

- Der geringe Abstand zwischen den Elektroden bewirkt, dass die bei der Reaktion an der Anode gebildeten Protonen durch die an der Katode gebildeten OH⁻-Ionen sofort neutralisiert werden. Die stark exotherme, aktivierungslose Rekombinationsreaktion läuft in der nm-dicken Wasserschicht bereits im ps-Bereich ab, was aus den makroskopischen Wanderungsgeschwindigkeiten der H⁺- und der OH⁻-Ionen berechnet werden kann. Eine pH Verschiebung tritt daher nicht auf. Demgegenüber ist in der Makrozelle bei größerem Abstand (0,5 mm oder mehr) eine starke Pufferung notwendig. Die hohe Elektrolytkonzentration in der Makrozelle bringt den Einfluss der diffusen Doppelschicht zum Erliegen. Dagegen ist die starre Helmholtzschicht in der Nanozelle durch das Fehlen eines Leitelektrolyten nicht existent.
- Die Aufklärung der elektrochemischen Teilströme gelingt nur durch Transientenmessungen in der Nanozelle und den Vergleich mit makroskopischen Messungen. Hierdurch werden erstmals die Faraday'schen Stromdichten von den elektronischen Tunnelströmen getrennt und eindeutig zeitaufgelöst quantifiziert (Kapitel 4.3.4).
- Die Geschwindigkeit der Teilreaktionen hängt von der Phasengrenzreaktion und den elektronischen (Sauerstoffentwicklung) bzw. ionischen (Oxidbildung) Transportreaktionen im Oxid und damit von der Feldstärke ab. In der Makrozelle ist die Schichtdicke $d(\text{ox})$ des SiO₂ ortsunabhängig. Wegen der Lokalisierung der Reaktionen in der Nanozelle ist dagegen eine Ortsabhängigkeit $d(x)$ zu berücksichtigen, die sich durch die Kopplung von Potentialabfall im Oxid und Elektrolyt ergibt. Allerdings ist durch das Fehlen eines definierten Elektrolyten die Potential- und Ladungsverteilung in der Zelle unklar. Der laterale Potentialabfall im Elektrolyten ergibt eine prinzipielle Begrenzung im SIE-System. Zur Klärung der Kinetik der Oxidation und der Sauerstoffentwicklung werden elektrochemische Pulsmessungen und AFM-Profilmessungen durchgeführt und erstmals mit denen der integralen semiinfiniten Oxidation korreliert. Daraus ergibt sich die Ermittlung der Teilreaktionen und die Erklärung im Bandmodell. Aus den Profilmessungen werden auch erstmals Aussagen über das laterale Wachstum gemacht (Kapitel 4.3.3 und 4.3.8).

- Das geringe Wasservolumen in der Nanozelle, der kleinsten elektrochemischen Zweielektrodenzelle, stellt die Frage nach dem Wasserhaushalt der Nanozelle. Durch die Beschränkung auf Wasseradsorbatfilme steht nicht genug Wasser für eine kontinuierliche Oxidation zur Verfügung, so dass durch Kondensation Wasser nachgeliefert werden muss. Bei dieser Betrachtung muss sowohl die Dampfdruckerniedrigung durch den konkaven Wassermeniskus als auch das elektrische Feld, das das chemische Potential mitbestimmt, berücksichtigt werden (Kapitel 4.3.7).

4.3.2 Bestimmung der Oxidtiefe

Die Oxidation von Silizium ist, wie aus Reaktion 4.1-1 hervorgeht, eine substratverbrauchende Reaktion. Das bedeutet, dass das gebildete Oxid nicht nur auf der Substratoberfläche aufwächst, sondern auch in das Substrat hinein. Eine Analyse der Potentialabhängigkeit der lokalen Oxidation setzt aber die Kenntnis der Oxidschichtdicke voraus. Es ist deshalb erforderlich, das Verhältnis des Aufwachsens und Hineinwachsens zu kennen. Dies gelingt, indem nach einer lokalen Oxidation die Topographie gemessen wird. Anschließend wird das Oxid selektiv in fluoridhaltiger Lösung geätzt und die Tiefe der Ätzgruben mit dem AFM gemessen (Abbildung 4.3-2, Abbildung 4.3-3). Die Oxidschichtdicke ergibt sich additiv aus der Höhe der Oxidpunkte und der Tiefe der Ätzgruben.

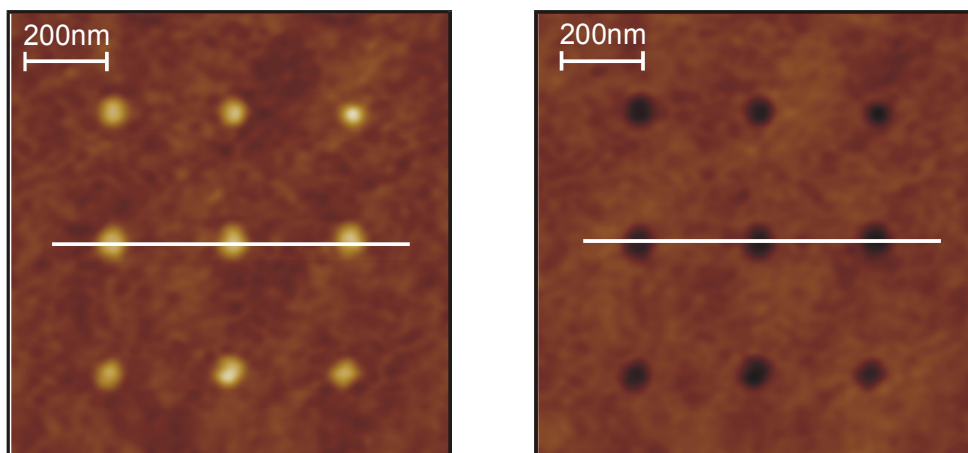


Abbildung 4.3-2: links: AFM-Bild von 9 Oxidpunkten auf p-Si (111), $RF \approx 0,3$, $\Delta U = 10$ V, $t = 1$ s
rechts: AFM-Bild nach dem Ätzen der 9 Oxidpunkte mit 48 % HF $t = 10$ s

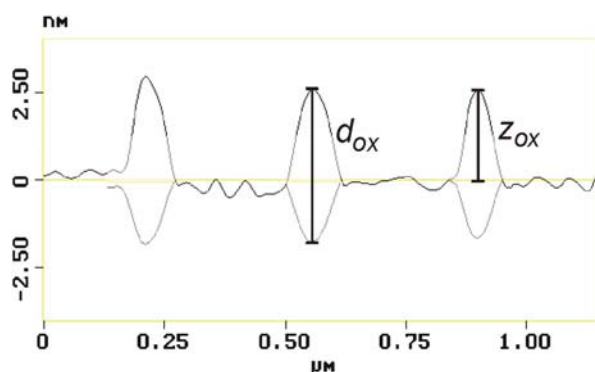


Abbildung 4.3-3: übereinandergelagerte Cross Sections über die AFM-Bilder aus Abbildung 4.3-2

Aus diesen Messungen ergibt sich ein Verhältnis aus Topographie/Schichtdicke des Oxids:

$$\frac{z_{ox}(t)}{d_{ox}(t)} = 0,6$$

Dieses Verhältnis, das sehr gut mit dem von Fontane et al. [Fon98] ermittelten übereinstimmt, bleibt bei allen Potentialen und Wasserpartialdrücken konstant [Mor00], so dass allein aus der Messung der Topographie z_{ox} die tatsächliche Schichtdicke d_{ox} berechnet werden kann.

4.3.3 Potentialabhängigkeit

Abbildung 4.3-4 zeigt das elektrochemische Verhalten von p-Si (111) bei potentiodynamischer, integraler Oxidbildung. Aus den Ladungsmengen, die sich aus den Zyklovoltammogrammen durch Integration ergeben, kann mit dem Faraday'schen Gesetz (Gleichung 4.3-3) der Schichtdickenzuwachs Δd (Q) (Reaktion 4.1-1) nur dann bestimmt werden, wenn die Parallelreaktionen (z.B.: Sauerstoffentwicklung Reaktion 4.1-2) vernachlässigbar sind.

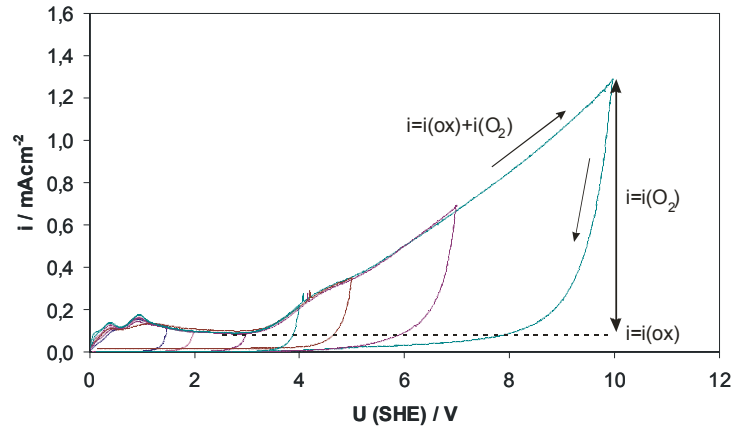


Abbildung 4.3-4: Integrale, potentiodynamische Schichtbildung auf p-Si (111), Vorschub 100mV/s, Elektrolyt: Acetatpuffer pH 5,9

$$d = \frac{QM}{\rho_{SiO_2} z AF}$$

Gleichung 4.3-3

Aus den Kapazitätsmessungen (Abbildung 4.3-5) ergeben sich mit der Kondensatorgleichung (Gleichung 4.3-4) die Schichtdicken d (C); wenn die Dielektrizitätszahl D bekannt ist.

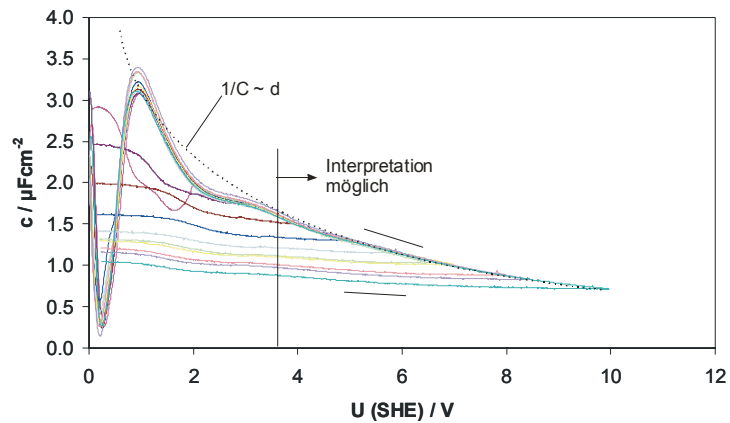


Abbildung 4.3-5: Kapazitäten bei potentiodynamischer Schichtbildung auf p-Si (111), Vorschub 100 mV/s, Elektrolyt: Acetatpuffer pH 5,9

$$C = D_{SiO_2} D_0 \frac{1}{d}$$

Gleichung 4.3-4

Hierbei muss beachtet werden, dass die Gesamtkapazität sich aus mehreren Einzelkapazitäten zusammensetzt (Gleichung 4.3-4). Aus der Kapazitätsgleichung (Gleichung 4.3-5) kann erst dann die Schichtdicke berechnet werden, wenn die Kapazität in guter Näherung nur noch von der Kapazität des Oxides bestimmt wird. Dies ist erst ab U (SHE) = 4 V der Fall, was anhand des hyperbelmäßigen Verlaufs der Kapazitätskurve abgeleitet werden kann.

$$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{RRS}} + \frac{1}{C_{Ox}} + \frac{1}{C_H} \approx \frac{1}{C_{Ox}} \quad \text{Gleichung 4.3-5}$$

Weder die Schichtdickenbestimmung nach Faraday noch aus den Kapazitäten erlaubt eine Analyse über den gesamten Potentialbereich. Wegen dieser Unsicherheiten und der Unkenntnis der Dichte ρ_{SiO_2} bzw. der Dielektrizitätszahl D_{SiO_2} der elektrochemisch gebildeten Oxide wird eine andere Vorgehensweise gewählt. Eine von der Elektrochemie, d.h. von der Sauerstoffentwicklung und der Dielektrizitätszahl D_{SiO_2} völlig unabhängige Methode zur Schichtdickenbestimmung ist die Ellipsometrie.

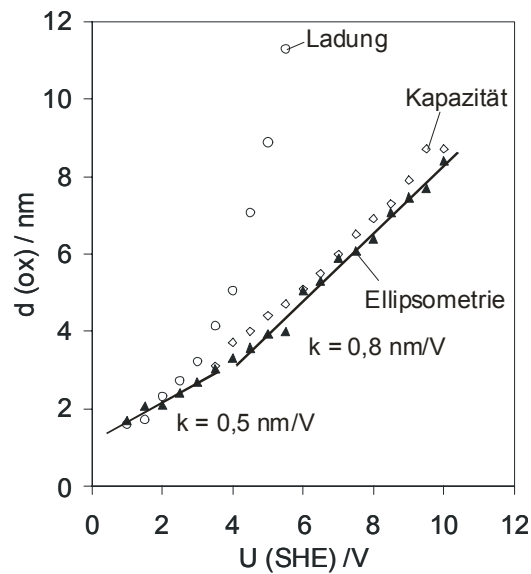


Abbildung 4.3-6: Potentialabhängigkeit der Schichtdicke bei potentiodynamischer Schichtbildung auf p-Si (111), Vorschub 100 mV/s, Elektrolyt: Acetattpuffer pH 5,9 bestimmt mit Ellipsometrie, die Schichtdickenwerte aus der Kapazität wurden mit $D = 7,8$ bzw. aus der Ladung mit $\rho = 2,1$ berechnet

Die mit dieser rein optischen Methode bestimmten Schichtdicken $d(\Delta, \Psi)$ sind in Abbildung 4.3-6 in Abhängigkeit vom Potential U (SHE) eingetragen. Aus diesen Messungen ergeben sich zwei lineare Bereiche des Schichtwachstums mit unterschiedlichen Schichtbildungsfaktoren:

$$\mathbf{k = 0,5 \pm 0,05 \text{ nm/V} \quad U \text{ (SHE)} < 4\text{V}}$$

$$\mathbf{k = 0,8 \pm 0,05 \text{ nm/V} \quad U \text{ (SHE)} > 4\text{V}}$$

Extrapoliert man für den Potentialbereich U (SHE) < 4 V auf $d(\text{ox}) = 0$ nm so ergibt sich ein

$$\mathbf{U_0 = -0,91 \pm 0,05\text{V} \quad (\text{Literatur } U_0 = -0,86 \text{ V}).}$$

Aus der Anpassung des coulometrisch bestimmten Schichtdickenzuwachs (bezogen auf die Nullschichtdicke $d_0(\text{ox})$ vor Beginn der Polarisation) an die ellipsometrischen Messungen für Potentiale U (SHE) < 3 V ergibt sich eine Dichte des elektrochemisch gebildeten Oxides zu

$$\mathbf{\rho_{SiO_2} = 2,1 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3.}$$

Passt man die Steigung der Schichtdicke d (C) aus den Kapazitätsmessungen, die ja auch von der Sauerstoffentwicklung unabhängig sind, an, ergibt sich mit der Dielektrizitätszahl

$$\mathbf{D_{SiO_2} = 7,8 \pm 0,5}$$

eine sehr gute Übereinstimmung mit den ellipsometrisch bestimmten Schichtdicken (s. Abbildung 4.3-6). Die im Vergleich zum thermischen Oxid größere Dielektrizitätszahl ($D_{SiO_2, therm.} = 3,9$) kann durch den amorphen Charakter und eventuell durch das bei elektrochemischen Oxiden eingelagerte Wasser verursacht sein. Der Offset in der Potentialskala zwischen ellipsometrischen und kapazitiven d -Werten ergibt sich durch den Einfluss der in der Makrozele vorhandenen Helmholtzschicht.

Abbildung 4.3-7 zeigt einen Vergleich der potentialabhängigen Schichtdicken auf p-Si (111) bei makroskopischer und nanoskopischer, potentiostatischer Oxidation.

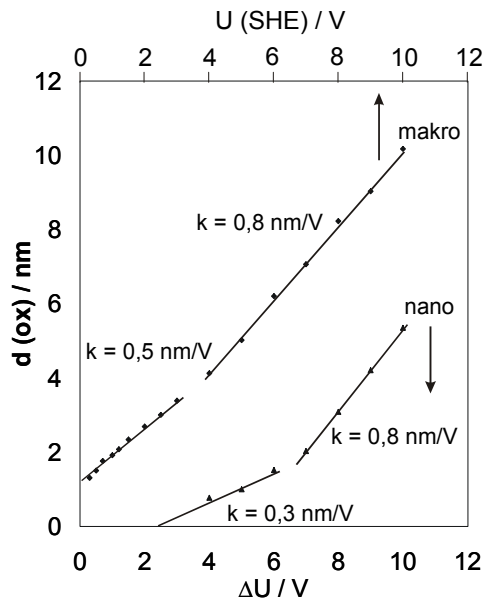


Abbildung 4.3-7: Potentialabhängigkeit der Schichtdicke auf p-Si (111), U (SHE) für makro, ΔU für nano

Wie auch bei den makroskopischen Messungen treten bei der Nanooxidation zwei Bereiche mit unterschiedlichen Schichtbildungsfaktoren auf. Die nanoskopischen Schichtdicken zeigen bei den hier gezeigten Messungen jedoch im Vergleich mit den makroskopischen Messungen einen Potentialoffset von $\Delta U_{\text{Offset}} = 2,9 \text{ V}$. Dieser Offset variiert jedoch stark im Bereich von $2 \text{ V} < \Delta U_{\text{Offset}} < 4 \text{ V}$ und ist abhängig von der jeweils verwendeten AFM-Spitze. Die Steigung ist beim Einsetzen der Oxidation mit $k = 0,3 \text{ V}$ wesentlich kleiner als im makroskopischen Fall. Bei $\Delta U = 7 \text{ V}$ wird eine Änderung des Schichtbildungsfaktors gefunden. Der Schichtbildungsfaktor beträgt hier $k = 0,8 \text{ nm/V}$, dies steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem makroskopischen Wert. Auch die Änderung im Schichtbildungsfaktor zeigt somit den gleichen Potentialoffset von $\Delta U_{\text{Offset}} = 2,9 \text{ V}$. Damit wird deutlich, dass der Grund für diesen Potentialoffset die Zweielektrodenanordnung ist.

Die nanoskopischen Messungen sind in der Zweielektrodenanordnung gemessen, während die makroskopischen Messungen in der üblichen Dreielektrodenanordnung gemessen wurden. Das heißt, dass bei den nanoskopischen Messungen die Widerstandspolarisation, die

sehr große Werte annehmen kann, mit berücksichtigt werden muss. Potentialabfälle treten sowohl auf der Gegenelektrodenseite in der Spitze $\Delta\varphi_{\text{Tip}}$ und an der Phasengrenze Tip/H₂O als auch im Elektrolyten $\Delta\varphi_{\text{El}}$ und an den Phasengrenzen auf der Arbeitselektrodenseite Si/SiO₂ und SiO₂/H₂O auf und verringern die am Siliziumdioxid anliegende Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{\text{SiO}_2}$.

$$\Delta U = \Delta\varphi_{\text{SiO}_2}(t, x) + \Delta\varphi_{\text{RRS}} + \Delta\varphi_{\text{H}} + \Delta\varphi_{\text{El}}(t, x) + \Delta\varphi_{\text{H}}'(t, x) \quad \text{Gleichung 4.3-6}$$

Weil sich die Verhältnisse der Widerstände zeitlich ändern, ist auch der Potentialoffset zeitabhängig. In den Anfangsstadien der Oxidation fällt nur ein sehr geringer Teil des Potentials im Oxid ab, so dass ein geringerer Schichtbildungsfaktor (im Vergleich zu den makroskopischen Messungen) vorgetäuscht wird.

$$\Delta\varphi_{\text{SiO}_2}(t, x) = \Delta U - \Delta U_{\text{offset}}(t, x) = \Delta U - \sum_i \Delta\varphi_i(t, x) \quad \text{Gleichung 4.3-7}$$

Insgesamt ergibt sich für den Potentialabfall in der Nanozelle zu unterschiedlichen Zeiten das in Abbildung 4.3-8 und Abbildung 4.3-9 gezeigte Bild:

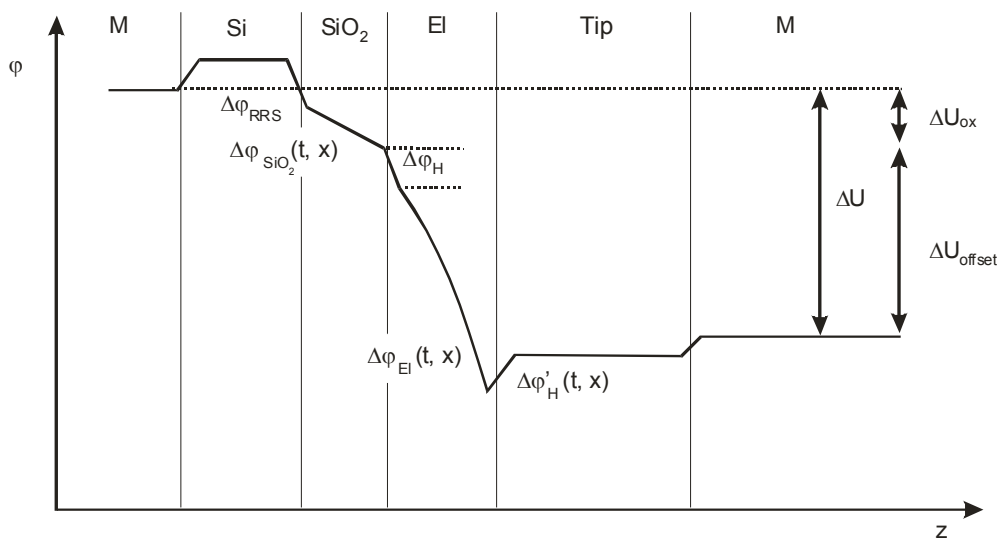


Abbildung 4.3-8: Potentialabfälle für kurze Oxidationszeiten, d.h. für dünne Oxidschichten in der Nanozelle in der Zweielektrodenanordnung, es existieren keine Helmholtzschichten, sondern lediglich diffuse Doppelschichten

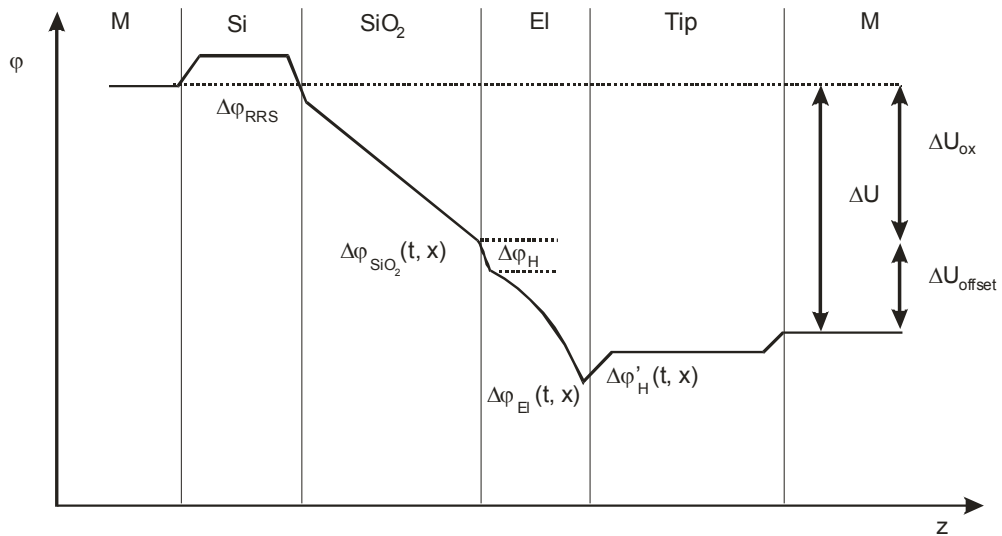


Abbildung 4.3-9: Potentialabfälle für lange Oxidationszeiten, das heißt für dicke Oxidschichten in der Nanozelle in der Zweielektrodenanordnung, es existieren keine Helmholtzschichten, sondern lediglich diffuse Doppelschichten

4.3.3.1 Sauerstoffentwicklung während der Oxidation von Si

Aus den makroskopischen Zyklovoltammogrammen ergibt sich das ableitbare Ergebnis, dass die Sauerstoffentwicklung bei ca. $U(\text{SHE}) = 3 \text{ V}$ einsetzt. Mit dem Potential steigt sie mit einer im Vergleich zu Metallelektroden vernachlässigbaren Steigung b minimal an.

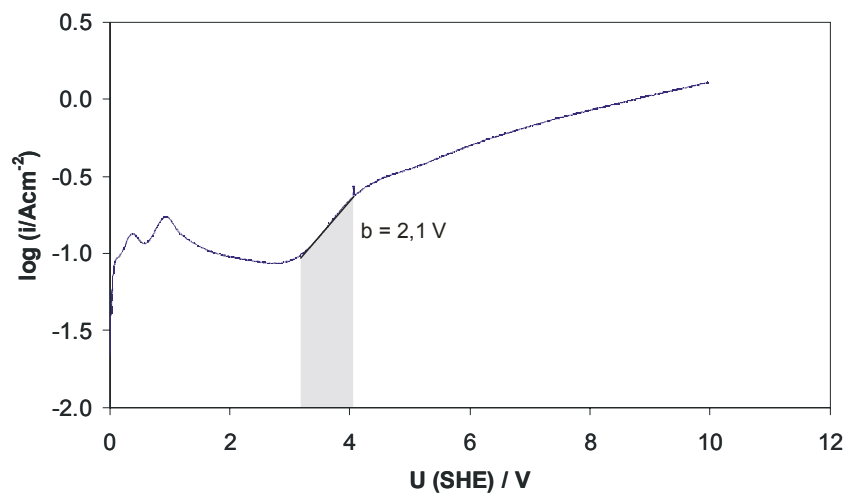


Abbildung 4.3-10: Tafelauftragung der Oxidbildung von Silizium mit überlagelter Sauerstoffentwicklung

Das Einsetzen der Sauerstoffentwicklung bei $U(\text{SHE}) = 3 \text{ V}$ lässt sich im Bandmodell der Elektrode erklären. Bei starker anodischer Polarisierung kommt es im Silizium zu einer metallischen Entartung, das heißt, die Bandverbiegung ist so groß, dass die Bandkante in dem Bereich des Fermi-niveaus des Siliziums zu liegen kommt. Dies hat zur Folge, dass an der Phasengrenze Si/SiO₂ eine große Konzentration Defektelektronen zur Verfügung steht. Voraussetzung für die Sauerstoffentwicklung ist ein Tunnelprozess von Defektelektronen aus dem Valenzband des Siliziums in das des Oxides. Letzteres liegt nach Jungblut et al. [Jun01] um 5,2 eV tiefer. Wegen der Schichtdickenabhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit ist zusätzlich noch eine hohe Feldstärke erforderlich, daher kann dieser Prozess unter Beteiligung einer Phononenkopplung erst einsetzen, wenn $\Delta\varphi_{ox} > 4 \text{ V}$ wird. Dies ist gleichbedeutend mit $E_F(\text{Si}) - E_{VB}(\text{SiO}_2) > 4 \text{ eV}$. Bis $U(\text{SHE}) = 3 \text{ V}$ ($\Delta\varphi_{ox} = U(\text{SHE}) - U_0(\text{Si})$) ist an makroskopischen Proben also $i = i_{ox}$, danach ist $i = i_{ox} + i_{O_2}$.

In der Tafelauftragung (Abbildung 4.3-10) lassen sich oberhalb von $U(\text{SHE}) = 3 \text{ V}$ zwei Bereiche unterscheiden. Im ersten Bereich, $3 \text{ V} < U(\text{SHE}) < 4,2 \text{ V}$, liegt ein konstanter b-Faktor von $b = 2,1 \text{ V}$ vor. In diesem Bereich ist der Tunnelprozess vom Valenzband des SiO₂ in den Elektrolyten geschwindigkeitsbestimmend. Da die Elektronenterme des H₂O höher liegen (vgl. Bandschema, Kapitel 3.1.1), kann dieser Prozess nur mit Phononenkopplung ablaufen (Abbildung 4.3-11). Bei einem Potential von $U(\text{SHE}) = 4 \text{ V}$ ändert sich der Schichtbildungsfaktor. Es darf deshalb angenommen werden, dass sich auch die Eigenschaften des elektrochemisch gebildeten Oxides ändern. Dabei werden Oberflächenzustände gebildet, die dafür verantwortlich sind, dass der Anteil der notwendigen Phononenkopplung immer kleiner wird. Diese kontinuierliche Änderung im Tunnelprozess kann in der Tafelauftragung in der sich kontinuierlich ändernden Tafelsteigung oberhalb von $U(\text{SHE}) = 4,2 \text{ V}$ wiedergefunden werden. Erst wenn die Oberflächenzustände isoenergetisch zu den Termen im Elektrolyten sind, findet man einen b-Faktor $b = \infty$. Dieser Zustand wird hier nicht erreicht.

Im potentiodynamischen Rücklauf sinkt die Stromdichte i_{ges} auf Null ab. An dem dicken Oxid ist das Valenzband des SiO₂ zwar teilweise noch über dem Fermi-niveau des Siliziums, aber die Tunnelstrecke ist zu groß (Abbildung 4.3-11).

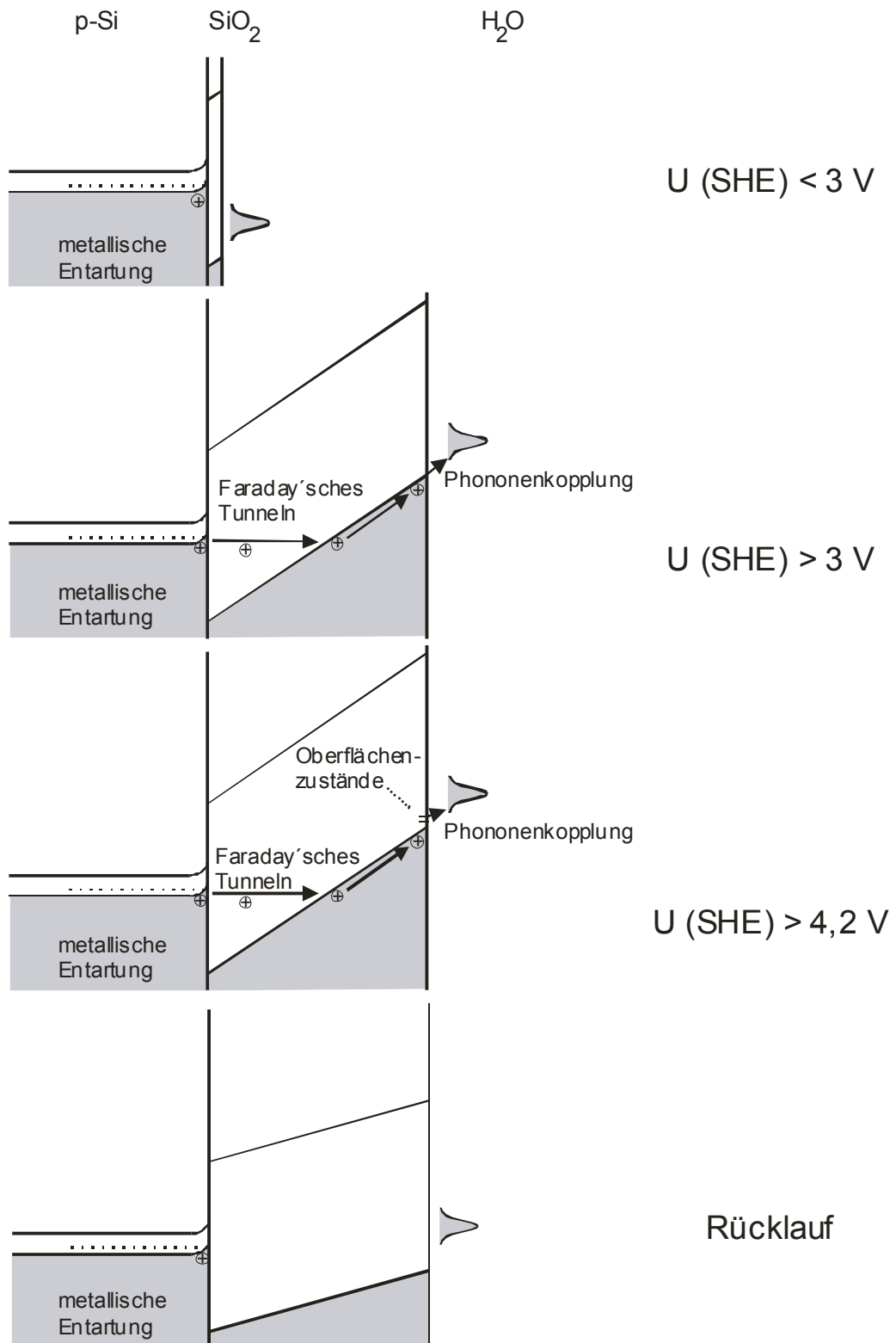


Abbildung 4.3-11: HL-Modell zur Erklärung der Sauerstoffentwicklung während des Hinlaufs bei potentiodynamischer Oxidbildung

4.3.3.2 Stromausbeute der Oxidbildung

Die Stromausbeute η für die Oxidbildung kann durch einen Vergleich der ellipsometrischen Schichtdicken d (*Ellipsometrie*) mit den Schichtdicken $d(q)$ ermittelt werden, die sich nach Faraday aus den geflossenen Ladungen ergeben.

$$\eta = \frac{d(q_{ox})}{d(q)} = \frac{d(\text{Ellipsometrie})}{d(q)} \quad \text{Gleichung 4.3-8}$$

Durch die einsetzende Sauerstoffentwicklung sinkt die Ladungseffizienz für die Oxidbildung ab U (SHE) = 3 V deutlich von 100 % bis auf 18 % bei U (SHE) = 10 V ab (Abbildung 4.3-12). Dies ist besonders für die Oxidation in der Nanozelle wegen des geringen Wasservorrats von entscheidender Bedeutung (vgl. Kapitel 4.3.7).

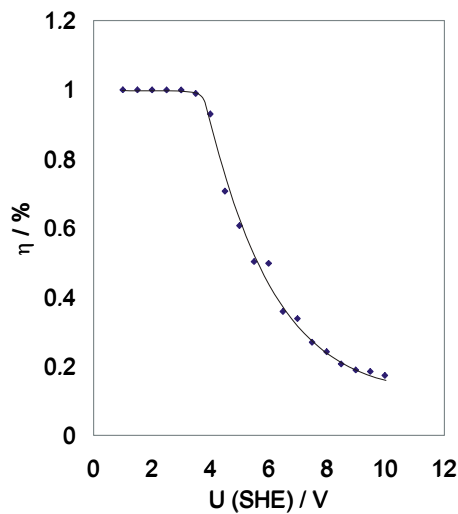


Abbildung 4.3-12: Stromausbeute bei potentiodynamischer Schichtbildung auf p-Si (111), Vorschub 100 mV/s, Elektrolyt: Acetatpuffer pH 5,9

4.3.4 Zeitabhängigkeit

Weitere Informationen über die Oxidbildung werden durch potentiostatische Stromtransientenmessungen erhalten, die ebenfalls eine deutliche Potentialabhängigkeit zeigen. Als

eine Näherung für das zeitabhängige Wachstum ergibt sich aus dem Hochfeldgesetz (Gleichung 4.2-4) folgende Gleichung [Loh93]:

$$\log i = \text{konst.} - \log t$$

Gleichung 4.3-9

Die Ergebnisse der Transientenmessungen zeigt Abbildung 4.3-13. Die makroskopischen Transienten zeigen ab $\log(t) > -2$ näherungsweise den aufgrund Gleichung 4.3-8 erwarteten Verlauf mit der Steigung $s = -1$. Die Zunahme des Stroms mit dem Potential bei $t = \text{konst.}$ ist auf die der Oxidbildung überlagerte Sauerstoffentwicklung zurückzuführen. Die auftretenden Stromdichten der potentiostatischen Messungen stimmen sehr gut mit den potentiostatischen überein (vgl. Abbildung 4.3-4).

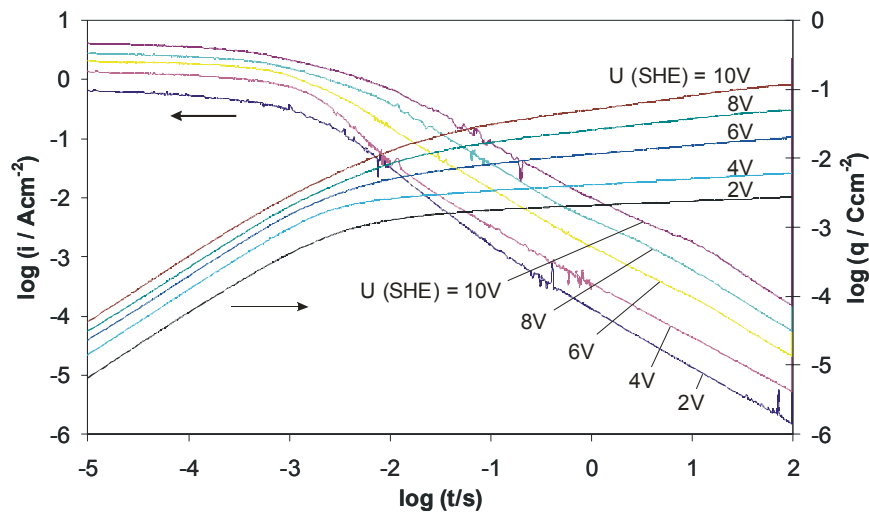


Abbildung 4.3-13: Stromtransienten und Ladungstransienten auf p-Si (111), makroskopisch mit 3-Elektrodenanordnung in Acetatpuffer pH 5,9

Aus diesen Transienten können durch Simulation der Transienten die Hochfeldparameter bestimmt werden:

$$\log(i_0 / \text{Acm}^{-2}) = -13,4 \pm 1$$

$$\beta = 1,06 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm/V}$$

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Nanooxide wurden wie in [Fon98] Oxidpunkte erzeugt. An den ruhenden Cantilever wurde im *Contact Mode* ein Spannungspuls angelegt, dessen Dauer in einem großen Zeitintervall, von Millisekunden- bis Kilosekunden, variiert wurde. Informationen über die Oxidbildungskinetik in der elektrochemischen Nanozelle wurden durch potentiostatische Stromtransientenmessungen erhalten (Abbildung 4.3-14). Die Stromtransienten mussten mit oszillierender AFM-Spitze gemessen werden, um die nötige Reproduzierbarkeit zu erreichen (s. a. Kapitel 3.2.2.2). Das Höhenwachstum wird auch für die Nanooxide nach dem Hochfeldgesetz behandelt. Dieses gilt nur für makroskopisch homogene Schichten und eine homogene Feldverteilung. Wegen der nicht gegebenen Voraussetzungen darf das Ergebnis der Auswertung nicht überinterpretiert werden. Die Oxidschichtdicken des SiO₂ werden aus der Strukturhöhe errechnet, die mit dem AFM bestimmt werden (vgl. Kapitel 4.3.2).

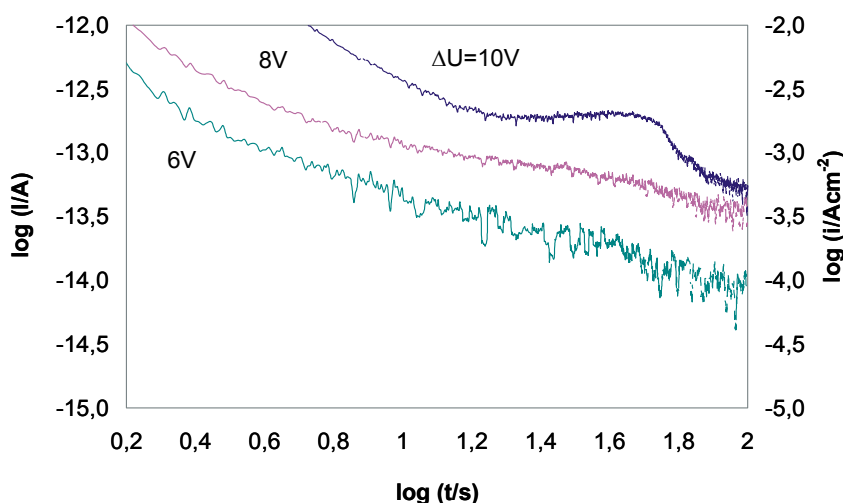


Abbildung 4.3-14: Stromtransienten auf p-Si (111) in der Nanozelle, $RF = 3\%$, linke Achse zeigt die Absolutströme, rechte Achse zeigt die Stromdichten, die aufgrund einer konstanten Elektrodenfläche von $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$ berechnet wurden

Die nanoskopischen Transienten sind ab 30 fA stark verrauscht (z.B. $\Delta U = 6 \text{ V}$, $t > 30 \text{ s}$), zeigen aber ähnliche Stromdichten wie die makroskopischen Transienten. Die Stromdichten wurden unter der Annahme einer konstanten Elektrodenfläche, $A = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2$, berechnet. Die Situation in der Nanozelle ist jedoch viel komplizierter, weil sich während der Oxidation die Oberflächeneigenschaften ändern und die Elektrodenfläche zunimmt, $A = f(t)$, (Abbildung 4.3-15, Abbildung 4.3-16). Die Abweichung der Steigung von dem

erwarteten Wert $s = -1$ für die nanoskopischen Transienten ist auf diese Komplikationen zurückzuführen.

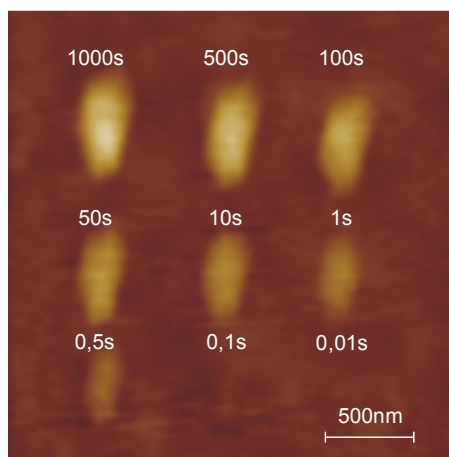


Abbildung 4.3-15: Flächenzunahme bei der zeitabhängigen, potentiostatischen Punktoxidation ($\Delta U = 10 \text{ V}$) von p-Si (111)

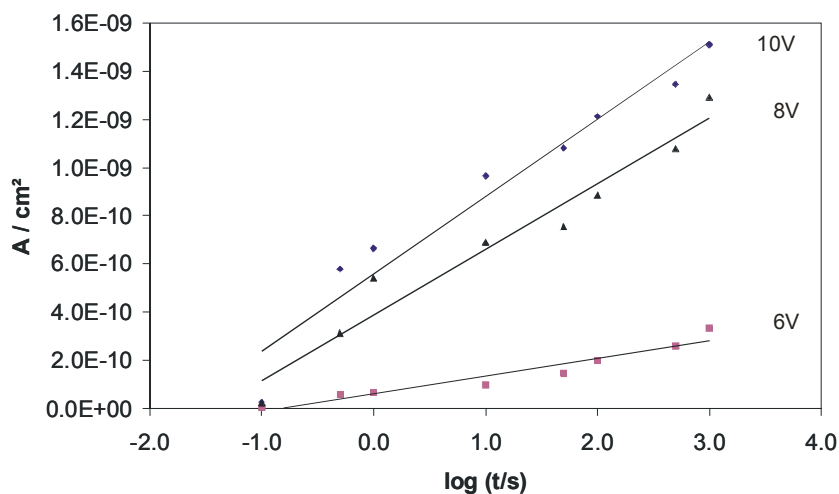


Abbildung 4.3-16: Flächenzunahme bei der zeitabhängigen, potentiostatischen Punktoxidation von p-Si (111)

Die Flächenzunahme während der Oxidation wird mit folgender Gleichung quantitativ beschrieben:

$$A_{ox}(t, \Delta U_{ox}) = 2,68 \cdot 10^{-11} \frac{cm^2}{V} \Delta U_{ox} \log(t) + 6,64 \cdot 10^{-10} cm^2$$

Wird die Stromdichte der nanoskopischen Transienten unter Berücksichtigung der obigen Gleichung mit einer zunehmenden Fläche berechnet (Abbildung 4.3-17), so wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den makroskopischen Transienten für $\log(t/s) > 1$ gefunden. Sowohl die makroskopischen als auch die nanoskopischen Transienten zeigen den erwarteten Verlauf mit der Steigung $s \approx -1$.

Bei kurzen Zeiten ist die Stromdichte der nanoskopischen Transienten im Vergleich zu makroskopischen jedoch immer noch zu groß, d.h. hier treten zusätzliche parasitäre Ströme auf, die ein Charakteristikum der Nanozelle sein müssen. Berechnet man einen theoretischen Stromtransienten aus den gebildeten Stoffmengen, so ergibt sich unter Berücksichtigung einer dynamisch wachsenden Fläche eine sehr gute Übereinstimmung mit den makroskopischen Transienten. Das heißt, die bei kurzen Zeiten zu großen Stromdichten müssen auf parasitäre Ströme zurückgeführt werden, die nicht zur Schichtbildung beitragen. Aus dem Vergleich mit den makroskopischen Messungen ergibt sich, dass es sich nur um elektronische Tunnelströme i_T handeln kann. Bei potentiostatischen Messungen ist die Schichtdicke des SiO_2 zu Anfang noch gering, so dass nicht Faraday'sche Tunnelströme von der Spitze direkt in das Substrat nach Reaktion 4.1-8 möglich sind.

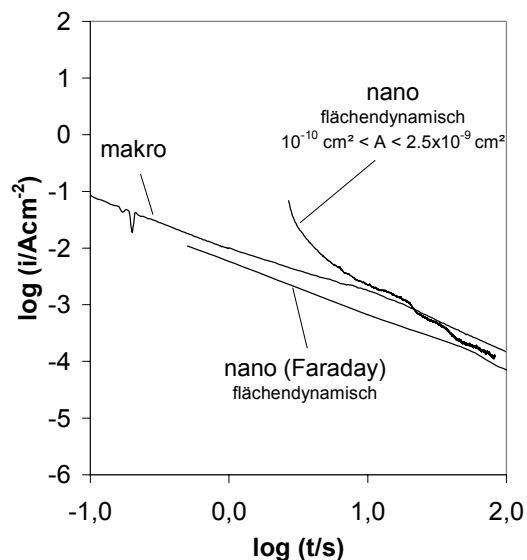


Abbildung 4.3-17: Vergleich makroskopischer und nanoskopischer Transienten aus Abbildung 4.3-13 bzw. Abbildung 4.3-14

Das Verschwinden der elektronischen Tunnelströme zu längeren Zeiten ist jedoch zu erwarten, sobald durch das gebildete SiO₂ der Abstand zwischen Spitze und Silizium größer als 4 nm wird. Dagegen ist das Tunneln von Löchern vom Si-VB zum SiO₂-VB gemäß Abbildung 4.3-18 durchaus möglich, wenn die Bandverbiegung im Oxid ~ 4 V überschreitet. Die Barriere für das Löchertunneln (gegenüber der VB-Kante) bleibt auch beim Oxidwachstum konstant, solange gemäss des Hochfeldgesetzes die Feldstärke im Oxid mit 10^9 V/m konstant bleibt.

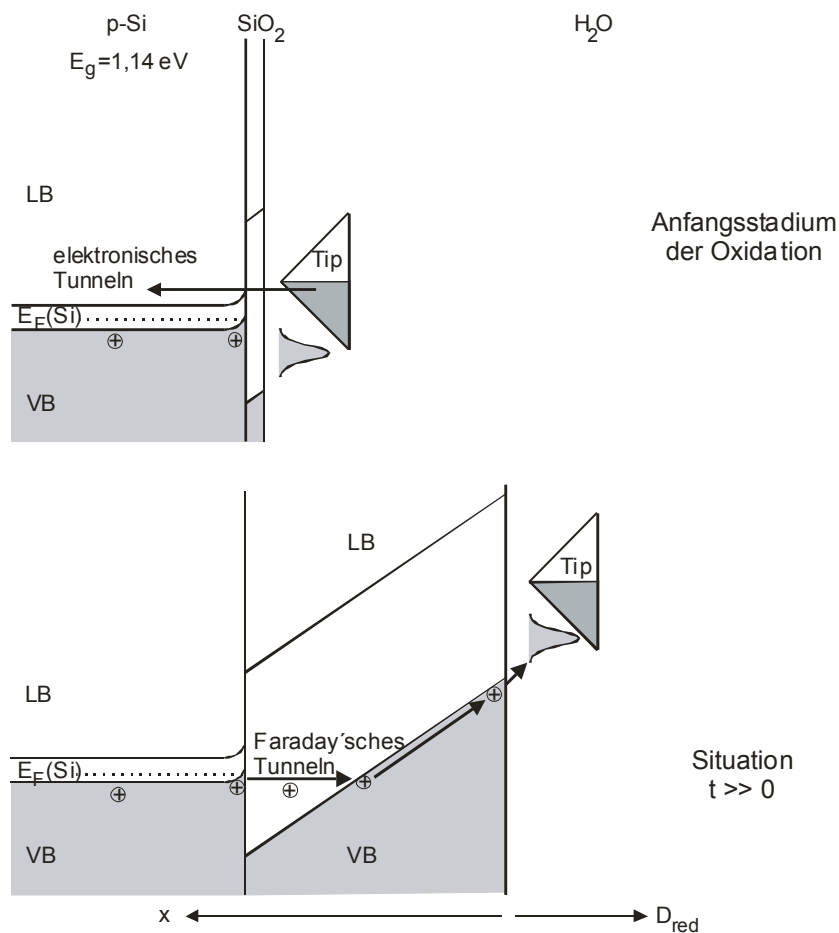


Abbildung 4.3-18: HL-Bandmodell, elektronisches nicht Faraday'sches Tunneln in den Anfangsstadien der Transienten

Das entscheidende Ergebnis der Transientenmessungen besteht darin, dass durch den Vergleich der nach Faraday aus den Oxidvolumen berechneten Transienten und den nanoskopischen Transienten erstmals eindeutig nachgewiesen wurde, dass in der Nanozelle zu

kurzen Zeiten elektronische Tunnelströme direkt von der Spitze ins Substrat auftreten. Zu langen Zeiten sind die Stromdichten der makroskopischen und nanoskopischen Transienten sehr ähnlich. Das berechtigt zu der Schlussfolgerung, dass die elektronischen Tunnelströme bei $t > 10$ s zu vernachlässigen sind. Daher sind hier im SIE-System erstmals Faraday'sche Ströme in nanoskopischen Systemen identifiziert worden.

Auch die tafelanaloge Auftragung der Stromdichten für $t = 10$ s gegen die Spannung zeigt makro- und nanoskopisch ein qualitativ gleiches Bild. Allerdings zeigt sich wieder ein Offset $\Delta U \approx 3$ V zwischen makroskopischen und nanoskopischen Messungen. Der Gesamtstrom setzt sich aus mehreren Teilströmen (Gleichung 4.4-1) zusammen. Diese Ströme können anhand dieser Auftragung identifiziert und der Oxidbildung (Reaktion 4.1-1) bzw. der Sauerstoffentwicklung (Reaktion 4.1-2) zugeordnet werden (Abbildung 4.3-19). Die Tatsache, dass die Steigungen nahezu gleich sind, zeigt ein weiteres Mal, dass die nanoskopischen Oxide analog zu den makroskopischen nach dem Hochfeldgesetz wachsen. Der leichte Anstieg der Tafelgeraden der O_2 -Entwicklung mit dem Potential wurde bereits diskutiert (vgl. Kapitel 4.3.3.1).

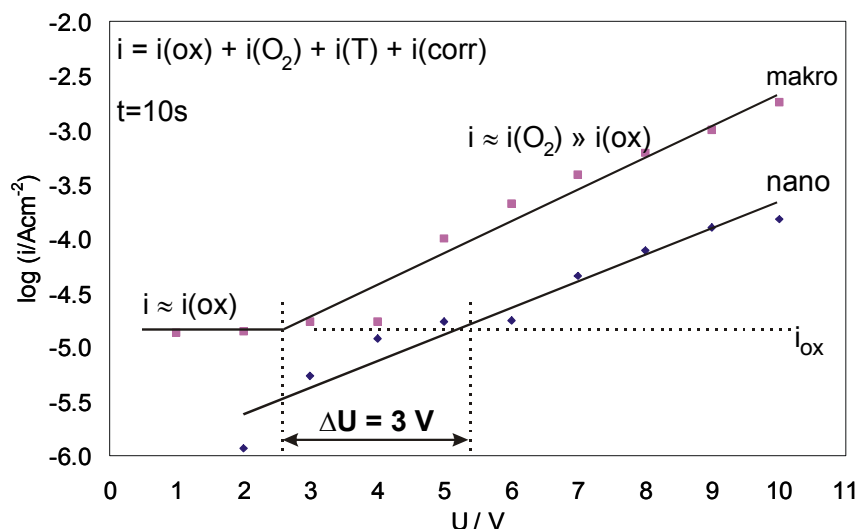


Abbildung 4.3-19: Tafelanaloge Auftragung, Werte aus Abbildung 4.3-13 bzw. Abbildung 4.3-14 für $\log t = 1$, $RF = 3$ %

4.3.4.1 Sprungabstände

Aus den β -Faktoren, die sich aus der Simulation der Transienten bestimmen lassen, lässt sich mit folgender Gleichung der Sprungabstand berechnen:

$$\beta = \frac{\alpha a z F}{RT} \quad \text{Gleichung 4.3-10}$$

α : Symmetriefaktor a : Sprungabstand z : Ladung des wandernden Ions

Der Sprungabstand kann jedoch auch aus der zeitabhängigen Schichtdicke (Abbildung 4.3-20) ermittelt werden. Diese Auswertung basiert auf dem aus dem Hochfeldgesetz ableitbaren reziprok-logarithmischen Wachstumsgesetz:

$$\frac{1}{d_{ox}} = konst. - \frac{RT}{\alpha a z F \Delta U_{ox}} \cdot \ln t \quad \text{Gleichung 4.3-11}$$

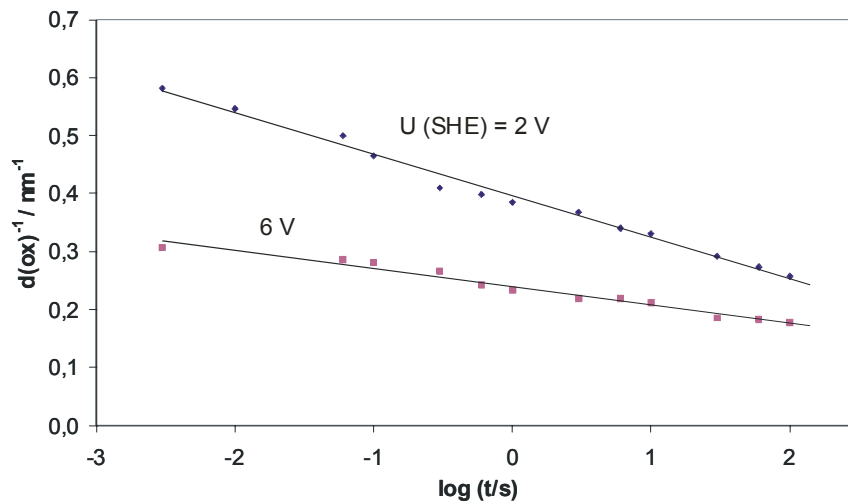


Abbildung 4.3-20: Auftragung der makroskopischen reziproken Schichtdicke gegen den Logarithmus der Zeit zur Bestimmung des Sprungabstandes bei integraler Oxidation nach Gleichung 1.2-7

Die Überföhrungszahl t (O^{2-}) der Sauerstoffionen bei der elektrochemischen Oxidation des Siliziums ist nahezu $t(O^{2-}) = 1$, die Ladung der wandernden O^{2-} -Ionen ist demnach $z = 2$ [Bar93]. Wird für das Potential die Potentialdifferenz zwischen dem angelegten Potential

U (SHE) und dem U_0 des Siliziums verwendet (Abbildung 4.3-20, $\Delta U_{ox} = 2,91$ V bzw. 6,91 V), ergibt sich für die makroskopischen Oxidschichten unter Annahme von $\alpha = 0,5$ und $z = 2$ übereinstimmend mit der Auswertung der β -Faktors ein Sprungabstand von:

$$a = 0,27 \pm 0,02 \text{ nm}$$

Aus der Übereinstimmung der Simulation und der Auswertung des reziprok-logarithmischen Wachstumsgesetzes lässt sich ableiten, dass die Sauerstoffentwicklung zu langen Zeiten keinen Einfluss mehr auf die Form der Transienten hat, was aufgrund der Überlegungen zur Sauerstoffentwicklung (Kapitel 4.3.3.1) auch sinnvoll ist, denn die Feldstärke nimmt im Oxid wegen der wachsenden Oxidschichtdicke im Verlauf des Transienten immer mehr ab.

Aufgrund der in der Nanozelle auftretenden elektronischen Tunnelströme ist eine Simulation der Transienten und somit die Bestimmung der Hochfeldparameter stark fehlerbehaftet, so dass die in Kapitel 4.3.11 für die Nanooxide aus der Simulation ermittelten Werte nur in Bezug auf die Größenordnung interpretiert werden dürfen. Die genaue Ermittlung des Sprungabstandes gelingt aber über die Zeitabhängigkeit des Oxidwachstums. Abbildung 4.3-21 zeigt Linescans über die in Abbildung 4.3-15 gezeigten bei unterschiedlichen Zeiten erzeugten Oxidpunkte.

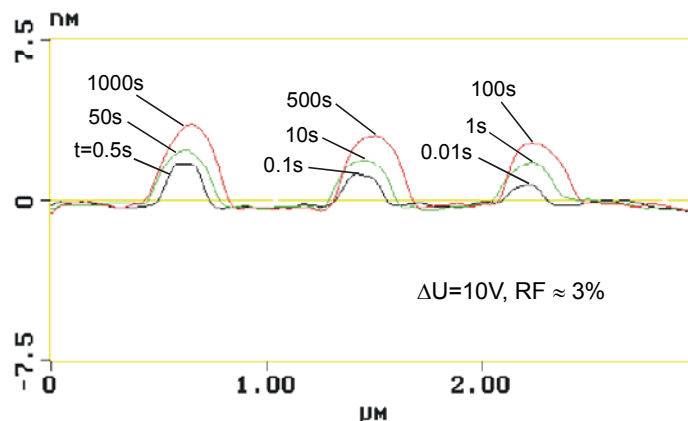


Abbildung 4.3-21: Zeitabhängigkeit der Punktoxidation von p-Si (111) in der Nanozelle, die Linescans (von Abbildung 4.3-15) zeigen sowohl den normalen als auch den lateralen Aspekt

Aus den Topographien gelangt man unter der Berücksichtigung des Verhältnisses $z(\text{ox})/d(\text{ox})$ zu den Schichtdicken, die entsprechend des reziprok-logarithmischen Wachstumsgesetzes in Abbildung 4.3-22 aufgetragen sind. Aus den Steigungen lässt sich der Sprungabstand ermitteln. dabei werden die Potentialdifferenzen auf das $U_0 = -0,91 \text{ V}$ des Siliziums bezogen und der Potentialoffset $U_{\text{offset}} = 3 \text{ V}$ abgezogen. Für ein $\Delta U = 10 \text{ V}$ ergibt sich somit ein $\Delta U_{\text{ox}} = 7,91 \text{ V}$. Damit berechnet sich der Sprungabstand der Nanooxide zu:

$$a = 0,27 \pm 0,1 \text{ nm}$$

Dieser Werte stimmt sehr gut mit dem makroskopischen Wert überein und zeigt ein weiteres Mal, dass das Wachstum der Nanooxide mit dem Hochfeldgesetz beschrieben werden kann.

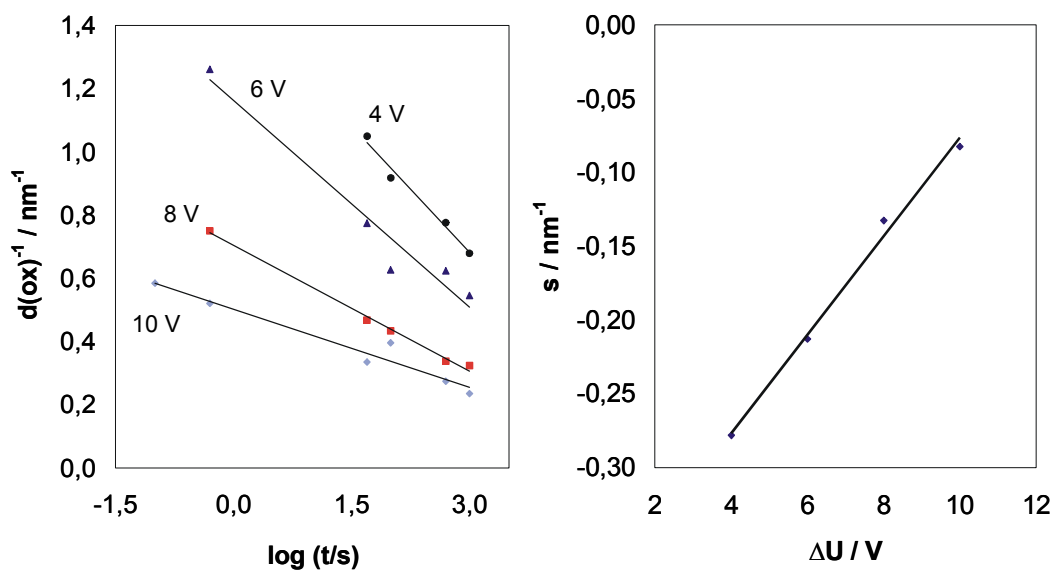


Abbildung 4.3-22: links: Zeitabhängigkeit der Oxidation von p-Si (111) in der Nanozelle, Auftragung gemäß des reziprok-logarithmischen Wachstumsgesetzes rechts: Auftragung der Steigung aus dem linken Diagramm gegen das Oxidationspotential ohne Berücksichtigung des Offsets und des U_0 -Potentials

4.3.5 Lichtabhängigkeit der lokalen Oxidation

Die Untersuchungen zur Lichtabhängigkeit konnten nur qualitativ durchgeführt werden. Dies liegt zum einen daran, dass der Aufbau des AFM wenig Platz lässt, um eine externe Lichtquelle in den Aufbau zu integrieren, zum anderen daran, dass durch Streulicht des AFM-Lasers ohnehin immer eine Beleuchtung der Probe auftritt. Die Leistung des AFM-Lasers wird vom Hersteller mit 1 mW angegeben; dieser Wert konnte bestätigt werden. Messungen des Streulichts ergaben eine Streulichtleistung von immerhin noch 0,6-0,8 mW, je nachdem wie gut der AFM-Laser auf den Cantilever fokussiert war.

Die Messungen unter Beleuchtung wurden mit zusätzlicher Beleuchtung durch eine Lichtquelle mit einer Lichtleistung von 150 W durchgeführt. Wie viel von dem Licht an der Probe ankommt ist aufgrund des verwinkelten Aufbaus nicht bestimmbar.

Den deutlichen Einfluss des Lichtes auf die lokale Oxidbildung des n-Siliziums zeigt Abbildung 4.3-23. Bei dieser Messung wurde eine Oxidbahn mit 10 V generiert. Während der ersten Hälfte der Oxidation ist die Probe nicht zusätzlich beleuchtet worden (obere Bildhälfte), im zweiten Teil fand die Oxidation unter Beleuchtung mit einer Kaltlichtlampe statt (untere Bildhälfte). Sowohl die Breite als auch die Höhe der entstandenen Oxidbahn variieren deutlich unter den verschiedenen Bedingungen, denn wegen des fehlenden elektronischen Gleichgewichts werden auch bei 10 V noch genug Löcher für die Oxidation geliefert.

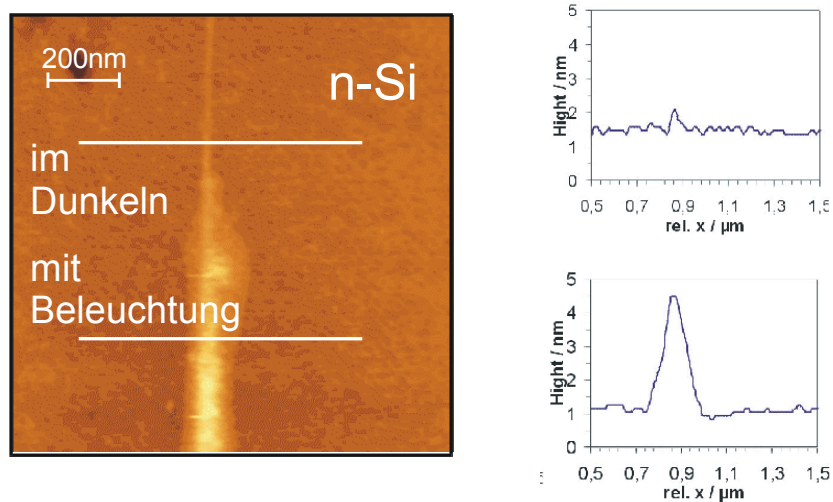


Abbildung 4.3-23: Lichtabhängigkeit der Oxidation n-Si (111), bei n-Si wird die Oxidation im Dunkeln nahezu verhindert

Das Ergebnis entspricht den Vorhersagen der Theorie. Bei der Oxidation im Dunkeln hat die Oxidbahn eine Ausdehnung von 0,5 nm in der Höhe und 63 nm in der Breite erreicht, während sie unter Beleuchtung eine Ausdehnung von 3,4 nm in der Topographie z (ox) und 243 nm in der Breite x (ox) erreichte. An den Linescans ist zu erkennen, dass sich auch das Aspektverhältnis in Abhängigkeit von der Beleuchtung ändert; ohne Beleuchtung liegt das Aspektverhältnis bei $A = 0,008$, mit Beleuchtung vergrößert sich das Aspektverhältnis um mehr als den Faktor zwei auf $A = 0,017$.

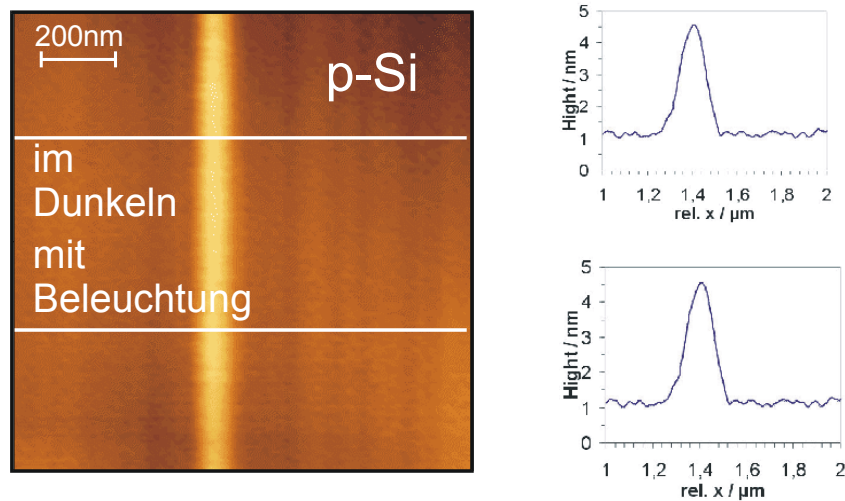


Abbildung 4.3-24: Lichtabhängigkeit der Oxidation p-Si (111), bei p-Si gibt es keinen Einfluss der Beleuchtung auf die Oxidation

Der Einfluss des Lichtes auf die lokale Oxidbildung des p-Siliziums zeigt Abbildung 4.3-24. Bei dieser Messung wurde ebenfalls eine Oxidbahn mit 10 V generiert. Während der ersten Hälfte der Oxidation ist die Probe nicht zusätzlich beleuchtet worden (obere Bildhälfte), im zweiten Teil fand die Oxidation unter Beleuchtung mit einer Kaltlichtlampe statt (untere Bildhälfte). Sowohl die Breite als auch die Höhe der entstandenen Oxidbahn variieren nicht unter den verschiedenen Bedingungen. Das Ergebnis entspricht den Vorhersagen der Theorie. Bei der Oxidation hat die Oxidbahn eine Ausdehnung von 3,4 nm in der Höhe und 243 nm in der Breite erreicht.

4.3.6 Einfluss des Wasserpartialdrucks auf die lokale Oxidbildung

Zur Untersuchung der Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck p wurden Oxidationen bei 10 V, 8 V, 6 V und 4 V bei verschiedenen Wasserpartialdrücken $RF = p/p_s$ durchgeführt. Die Oxidationszeit betrug bei diesen Experimenten $t = 10$ s. Diese Ergebnisse decken sich mit denen von Avouris et al. [Avo97]. Sie beobachteten ein ähnliches Verhalten, allerdings wurde von ihnen nur der Bereich von $RF = 30-80$ % untersucht.

Die Durchschnittshöhe der Oxidstrukturen ist von RF unabhängig. Dies ist zu erwarten, denn das Wachstum wird durch die elektrische Feldstärke initiiert, die direkt unter der Spitze am größten ist, weil der Potentialabfall im Elektrolyten aufgrund des kürzesten Weges am geringsten ist.

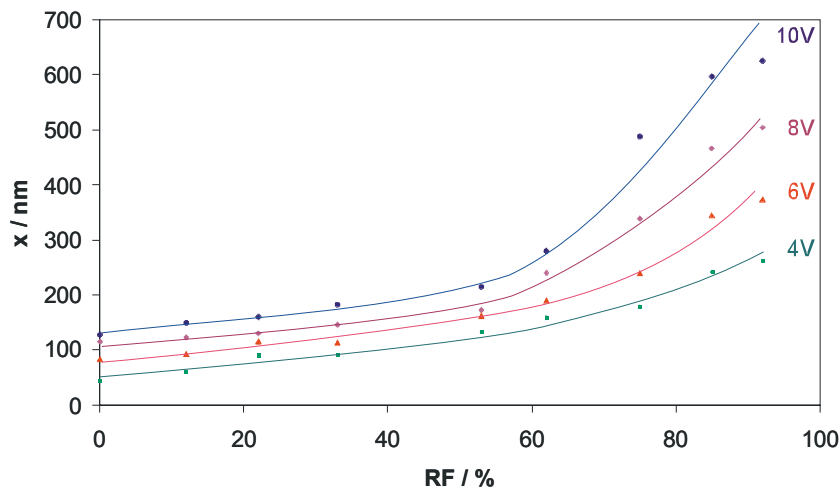


Abbildung 4.3-25: Abhängigkeit der Breite x vom rel. Wasserpartialdruck RF , das Breitenwachstum nimmt oberhalb eines rel. Wasserpartialdrucks von $RF = 50$ % stark zu

Die Strukturbreite zeigt unterhalb von $RF = 50$ % nur eine geringe Abhängigkeit von RF ; auch bei einem Verhältnis $RF \rightarrow 0$ % beträgt die Strukturbreite bei 10 V immer noch ~ 130 nm. Diese Wasseradsorbatschicht bleibt demnach auch in fast trockener Atmosphäre nahezu unverändert und ermöglicht so auch bei einem Verhältnis $RF \approx 3$ % eine geringfügige Oxidation. Völlige Wasserfreiheit der Atmosphäre ist mit der Apparatur wegen der Undichtigkeiten der Atmosphärenkammer, die durch den Messkopf bedingt sind, nicht zu erreichen. Oberhalb von $RF = 50$ % steigt die Strukturbreite deutlich an. Dieses Verhalten wird mit einem in Abhängigkeit vom Wasserpartialdruck wachsenden Wasserfilm erklärt.

Die Dicke der Wasseradsorbatschichten auf der AFM-Spitze und dem Siliziumsubstrat sind gemäß der BET-Isothermen abhängig von dem Wasserpartialdruck p in der Atmosphäre. Eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks führt zur Ausbildung mehrmolekularer Wasseradsorbatschichten. Demzufolge wächst auch der Wasserfilm, der aus den Wasseradsorbatschichten auf der AFM-Spitze und dem Substrat gebildet wird und das Elektrolytreservat für die lokale Oxidation darstellt.

$$\Theta = \frac{p}{p_s - p} \left(\frac{bp_s}{p_s + (b-1)p} \right) \quad \text{Gleichung 4.3-12}$$

p : Gleichgewichtspartialdruck des Adsorptivs bei einer Belegung N , p_s : Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs, $b = \exp\left(\frac{q_1 - q_2}{RT}\right)$, q_1 : Adsorptionseenthalpie (H_2O auf Si: 374 kJ/mol), q_2 : Kondensationseenthalpie (H_2O : 40,66 kJ/mol)

Bei einem Wasserpartialdruck von $\text{RF} = 2\%$ ist bereits eine vollständige Monoschicht ausgebildet ($\Theta = 1$) (Abbildung 4.3-26). Oberhalb von $\text{RF} = 2\%$ nimmt der Bedeckungsgrad Θ exponentiell zu. Bei dieser Auftragung wurden keine Kapillareffekte berücksichtigt.

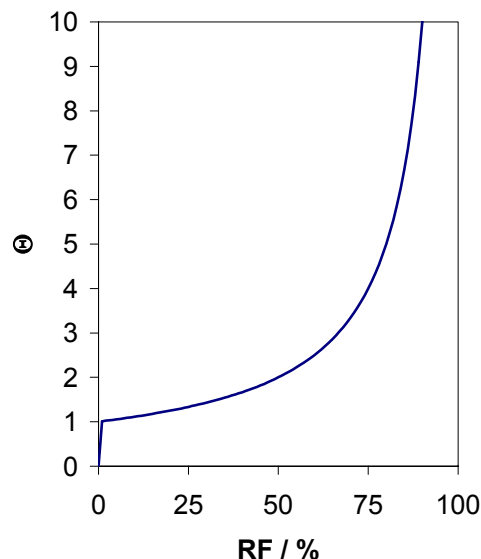


Abbildung 4.3-26: BET-Isotherme von H_2O auf Silizium berechnet nach Gleichung 4.3-12 mit Adsorptionseenthalpie H_2O auf Si: 374 kJ/mol, Kondensationseenthalpie H_2O : 40,66 kJ/mol (Bei dieser Auftragung wurden keine Kapillareffekte berücksichtigt)

Die Betrachtung des Wasserfilm ist jedoch komplizierter, denn der Wasserfilm bildet zwischen Spitze und Substrat einen Wassermeniskus mit konkaver Oberflächengeometrie. Nach der Gibbs-Thompson-Gleichung (Gleichung 4.3-13) reduziert sich dadurch der Sättigungsdampfdruck der flüssigen Phase (Abbildung 4.3-28).

$$p_r = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{r_{\text{Meniskus}} RT}\right)$$

Gleichung 4.3-13

σ : Oberflächenspannung des Wassers, 0,073 N/m V_m : molares Volumen, 0,018 l/mol r_{Meniskus} : Radius des Meniskus p_s : Sättigungsdampfdruck einer ebenen Wasseroberfläche p_r : Sättigungsdampfdruck einer gekrümmten Oberfläche

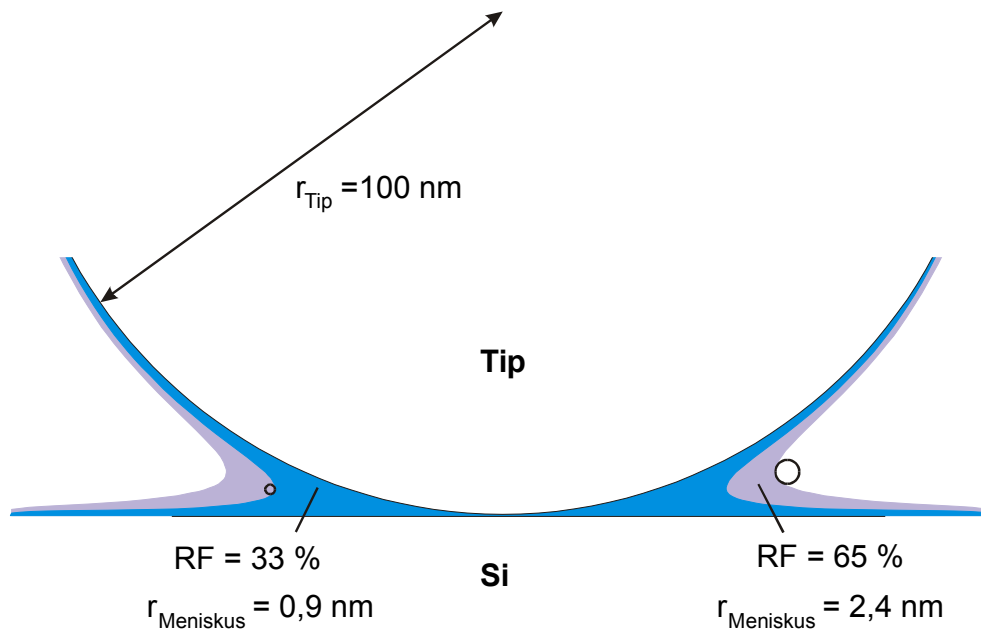


Abbildung 4.3-27: Konkaver Krümmungsradius der Nanozelle bei verschiedenen RF

Aufgrund des Druckunterschiedes zwischen dem Sättigungsdampfdruck p_r des Wassermeniskus und dem aktuellen Wasserpartialdruck p in der Gasphase kommt es zur Kapillarkondensation, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat, bei dem beide Drucke gleich groß sind. Die Kondensationsgeschwindigkeit wird mit folgender Gleichung beschrieben.

$$J = \frac{p - p_r}{\sqrt{2\pi mRT}} = \frac{\Delta p}{\sqrt{2\pi mRT}}$$

Gleichung 4.3-14

Solange bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat wird durch Kapillarkondensation Wasser nachgeliefert. Die Wassermenge, die aus der Gasphase pro Zeiteinheit kondensieren kann, ist dabei sowohl abhängig vom resultierenden Druckunterschied Δp als auch von der Oberfläche des Wasserfilms. Die genaue Berechnung ist jedoch nicht möglich, da die Geometrie des Wasserfilms nicht genau bekannt ist.

Aus diesen Überlegungen resultiert, dass die Größe des Wasserfilms bei kleinen Wasserpartialdrücken (RF < 40 %) nur durch die, durch den Krümmungsradius des Films $r_{Meniskus}$ bedingte Kapillarkondensation bestimmt wird. Bei höheren Wasserpartialdrücken (RF > 40 %) wächst der Wasserfilm deutlich an, weil bereits vor dem Ausbilden des Films eine mehrmolekulare Wasseradsorbatschicht auf der Spitze und dem Substrat vorhanden war (Abbildung 4.3-27).

Tabelle 4.3-1: Wassermengen in der Nanozelle bei RF = 33%, für die BET-Isotherme wurde eine Monolage H₂O angenommen und ein Zellradius x = 45 nm, die Annahmen für die theoretischen Werte und die Kraft-Abstands-spektroskopie sind unten beschrieben

Methode	Wassermenge
BET-Isotherme	0,2 amol
theoretisch berechnet	2,3 amol
Kraft-Abstands-Spektroskopie	8 amol

Vor der Oxidation hat sich ein Gleichgewicht eingestellt. Durch den Wasserverbrauch während der Oxidation, der eine Verkleinerung des Meniskusradius zur Folge hat, wird dieses Gleichgewicht gestört und die Kapillarkondensation setzt wieder ein. Eine Abschätzung nach Abbildung 4.3-27 und Gleichung 4.3-14 ergibt für RF = 33 %, dass in einer Sekunde aufgrund der Kapillarkondensation ca. 86 amol H₂O kondensieren können. Für diese Abschätzung wurden die Annahmen gemacht, die in Tabelle 4.3-2 zusammengefasst sind. Die geringe Kondensationsrate ξ wird durch den geringen

Druckunterschied ($\Delta p = 0,08 \text{ Pa}$) und die kleine Oberfläche. Ein Vergleich mit der für die Oxidation benötigte Wassermenge zeigt, dass zu wenig Wasser für die Oxidation zur Verfügung steht (s.u.). Dies stellt die Frage nach dem Wasserhaushalt der Nanozelle (Kapitel 4.3.7).

Tabelle 4.3-2: Übersicht über die Annahmen zur Berechnung der Kapillarkondensation, ohne el. Feld

Parameter	Werte
p (33 %)	1056 Pa
r_{Meniskus}	0,9 nm
x_{Film}	90 nm
$z_{\text{Film, max}}$	13 nm
V_{Film}	2,3 amol H ₂ O
O_{Film}	$3,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$
$\xi (\text{H}_2\text{O})$ mit $\Delta p = 0,08 \text{ Pa}$	86 amol/s

4.3.7 Wasserhaushalt der Nanozelle

Aus den Kraft-Abstands-Spektren resultiert, dass in der Nanozelle in trockener Atmosphäre (RF = 33 %) maximal etwa 8 amol H₂O sind (dies korreliert sehr gut mit den gemachten Annahmen, Tabelle 4.3-1). Dem stehen bei einer Punktoxidation ($U_{\text{ox}} = 10 \text{ V}$, 1 s) aber etwa 20 amol gebildetes SiO₂ gegenüber, das ergibt sich direkt aus den AFM-Messungen. Aus der elektrochemischen Reaktionsgleichung wird deutlich ($\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2 \uparrow$), dass pro Mol SiO₂ zwei Mol H₂O verbraucht werden. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass bei Spannungen oberhalb von $U (\text{SHE}) = 3 \text{ V}$ die O₂-Entwicklung einsetzt und die Stromausbeute der Oxidation bei $U (\text{SHE}) = 10 \text{ V}$ dramatisch bis auf 18 % abfällt. Daraus ergibt sich, dass für die Punktoxidation insgesamt etwa 150-200 amol H₂O gebraucht werden. Durch die Kapillarkondensation, die sich aufgrund des Krümmungsradius ergibt, können nur 86 amol H₂O aus der Gasphase nachgeliefert werden (s. o.). Die zur Verfügung stehende Wassermenge reicht demnach nicht für eine kontinuierliche Oxidation aus. Da aber eine kontinuierliche Oxidation erfolgt, muss die Kondensation schneller ablaufen, als nach der Gibbs-Thompson-Gleichung berechnet wird.

Nicht berücksichtigt wurde bisher das elektrische Feld, das durch die Erniedrigung des Sättigungsdampfdrucks ebenfalls einen Einfluss auf die Kondensation hat (Abbildung 4.3-28).

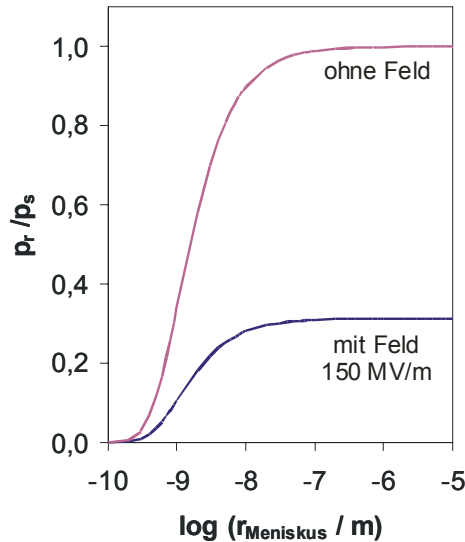


Abbildung 4.3-28: Sättigungsdampfdruck des Wassermeniskus in Abhängigkeit vom Meniskusradius, ohne Feld berechnet nach Gleichung 4.3-13, mit Feld berechnet nach Gleichung 4.3-15

Der Einfluss zeigt sich in den potentialabhängigen Kraft-Abstands-Spektren (Abbildung 4.3-29). Bei diesen Experimenten können Coulomb'sche Wechselwirkungen ausgeschlossen werden (s.u.).

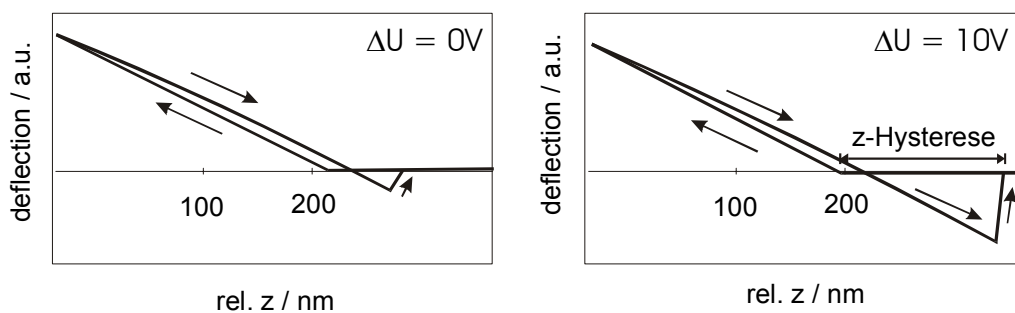


Abbildung 4.3-29: Potentialabhängige Kraft-Abstands-Spektroskopie bei RF = 33 %

Durch eine thermodynamische Betrachtung wird ersichtlich, dass die treibende Kraft für die Beschleunigung der Kondensation eine Übersättigung ist, die durch die starken elektrischen Felder verursacht wird. Die Wasserdipole in der flüssigen Phase richten sich parallel

zur Feldrichtung des elektrischen Feldes aus, daraus resultiert ein zusätzlicher Energiebeitrag zum chemischen Potential μ_{fl} . In der Gasphase steht der Ausrichtung die große Beweglichkeit (Brown'sche Molekularbewegung) entgegen.

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die chemischen Potentiale des Wassers in der Gasphase μ_g und in der flüssigen Phase μ_{fl} gleich. Infolge der Ausrichtung der Wasserdipole parallel zum elektrischen Feldvektor \vec{E} des starken elektrischen Feldes erniedrigt sich das chemische Potential und demzufolge der Sättigungspartialdruck p_s des Wassers. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung 4.3-15 beschrieben und in Abbildung 4.3-30 verdeutlicht. Der Winkel zwischen dem elektrischen Feldvektor \vec{E} und dem Dipolmoment des Wassers m wird hier mit α bezeichnet.

$$\mu_{fl} - m \vec{E} N_L \cos \alpha - \frac{2 \sigma V_m}{r_{Meniskus}} = \mu_g^0 + RT \ln p_r \quad \text{Gleichung 4.3-15}$$

μ_{fl} : chem. Potential der infiniten flüssigen Phase, ohne el. Feld μ_g^0 : chem. Standardpotential in der Gasphase
 m : Dipolmoment des H₂O, $6,17 \cdot 10^{-30}$ Cm α : Winkel zwischen elektrischem Feldvektor und dem Dipolvektor des H₂O

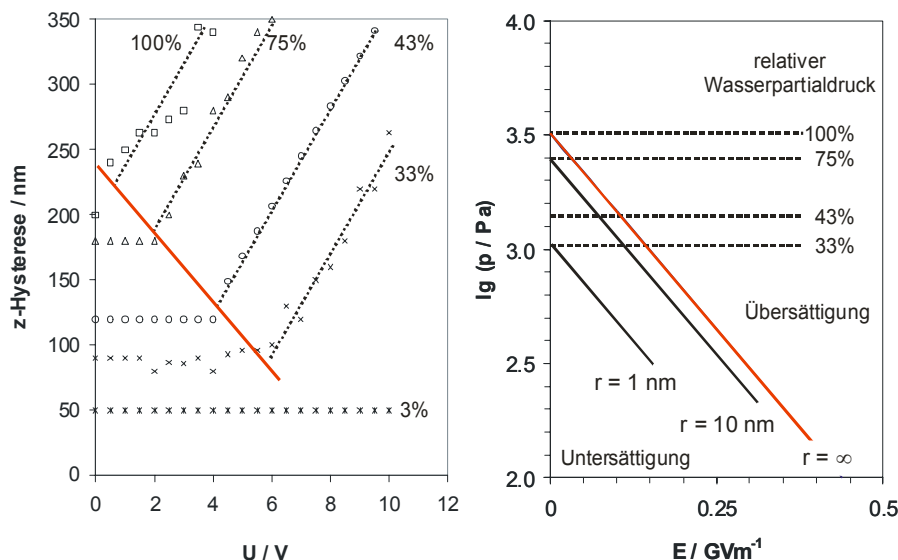


Abbildung 4.3-30: links: Experimentelle Ergebnisse der potentialabhängigen Kraft-Abstands-Spektroskopie in Abhängigkeit des rel. Wasserpartialdrucks rechts: theoretisch berechnete Abhängigkeit des Sättigungspartialdrucks von der elektrischen Feldstärke, berechnet nach Gleichung 4.3-15 mit $m = 6,17 \cdot 10^{-30}$ Cm, $\cos \alpha = 1$, $T = 298$ K

Durch die starken elektrischen Felder wird der Sättigungspartialdruck des Wasserfilms so weit erniedrigt, dass der Bereich der Übersättigung erreicht wird und die feldinduzierte Kapillarkondensation einsetzt (Tabelle 4.3-3). Dadurch wird Wasser aus der Gasphase nachgeliefert und die Wassermenge zwischen Substrat und Spitze wird konstant gehalten. Wird das kondensierte Wasser nicht verbraucht, so vergrößert sich der Wasserfilm und damit auch die adhäsiven Wechselwirkungen.

Tabelle 4.3-3: Übersicht über die Annahmen zur beispielhaften Berechnung der Kapillarkondensation mit anliegendem Feld, $\cos \alpha = 1$

Parameter	Werte mit el. Feld (150 MV/m)
p	1056 Pa
p _r	996 Pa
r _{Meniskus}	0,8 nm
x _{Film}	30 nm
z _{Film, max}	5,3 nm
V _{Film}	0,8 amol H ₂ O
O _{Film}	10 ⁻¹⁵ m ²
ξ (H ₂ O) mit Δp = 60 Pa	3,5 fmol/s

Die Kraft-Abstands-Spektroskopie ist eine dem AFM verwandte Methode, die sowohl die attraktiven als auch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen der Rastersonde und dem Substrat messen kann. Durch potentialabhängige Kraft-Abstands-Spektroskopie kann deshalb der Wasserfilm sichtbar gemacht und der Wasserhaushalt der Nanozelle bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken ($RF = p/p_s$) studiert werden. Die adhäsiven Kräfte, die durch den Wasserfilm hervorgerufen werden, zeigen sich in der z-Hysterese zwischen Hin- und Rücklauf in den Kraft-Abstands-Spektren. Abbildung 4.3-30 zeigt die experimentellen Ergebnisse, die von Silizium erhalten werden, das mit einer 500 nm SiO₂-Schicht bedeckt ist. Die Deckschicht dient dazu, die elektrostatischen Kräfte klein zu halten; weiterhin sorgt die Oxidschicht dafür, dass sich die Probe trotz der anliegenden Potentiale nicht verändert, weder in Bezug auf die Oxidschichtdicke noch in Bezug auf die chemischen Eigenschaften, die Oberfläche bleibt hydrophil.

Ohne anliegendes Potential nimmt die Hysterese, die ein quantitatives Maß für die attraktiven Wechselwirkungen ist, mit steigendem Wasserpartialdruck zu. Dies bedeutet, dass die Dicke des Wasseradsorbats zunimmt, ein aus der Oberflächentechnik bekanntes Phänomen. Bei 3 % RF bleibt die Hysterese konstant, das heißt die Coulomb'schen Kräfte haben keinen Einfluss auf die Kraft-Abstands-Spektren. Bei größeren RF nimmt die Hysterese, ab einem mit zunehmender RF kleiner werdenden Offset, plötzlich zu. Die Steigungen der Hysteresenzuwächse bei verschiedenen RF verlaufen parallel. Beginnt das Potential einen Einfluss auf die Hysterese zu nehmen, kommt es infolge der starken elektrischen Felder zur Übersättigung, d.h. der Sättigungspartialdruck des Wassers wird soweit erniedrigt, dass ein Phasenübergang von gasförmig nach flüssig erzwungen wird. Diese Interpretation wird insbesondere dadurch bestätigt, dass der lineare Verlauf der Sättigungspartialdruckerniedrigung sich auch in den experimentellen Ergebnissen wiederfindet (Abbildung 4.3-30). Ein ähnliches Verhalten zeigt sich, wenn die Oxidschicht weggelassen wird (Abbildung 4.3-31). Bei diesen Experimenten treten viele Komplikationen auf, die die Interpretation der Ergebnisse erschweren.

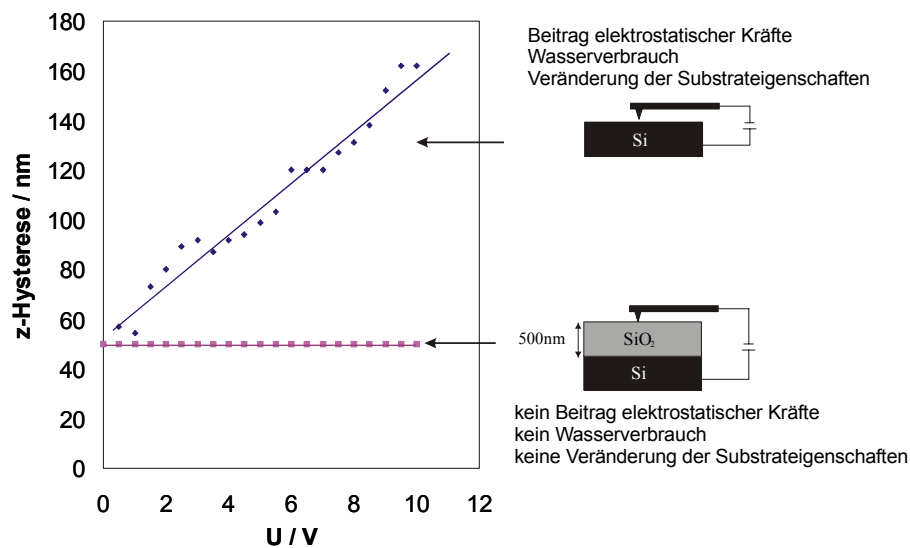


Abbildung 4.3-31: Ergebnisse der potentialabhängigen Hysterese mit und ohne Oxidschicht

Durch die angelegten Potentiale treten Coulomb'sche Wechselwirkungen auf, die nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Weiterhin wird ein Oxidwachstum generiert, das zum einen einen Wasserverbrauch bedeutet, und zum anderen die Eigenschaften von der

hydrophoben H-terminierten Oberfläche in eine hydrophile oxidbedeckte Oberfläche verändert. Diese Veränderung der Oberflächeneigenschaften bewirkt eine Änderung des Benetzungswinkels des Wasserfilms, was sich wiederum auf die Wechselwirkungskräfte zwischen Substrat und Spitze auswirkt. Wegen dieser Komplikationen werden nur die Kraft-Abstands-Spektren mit der 500 nm Oxidschicht quantitativ ausgewertet.

Nimmt man für den Wasserfilm im Augenblick des Abrisses ein doppelkegelförmiges Volumen (Abbildung 4.3-32, als Durchmesser des Doppelkegels wird der Spitzendurchmesser angenommen) und während des Scannens ein semihemisphärisches Volumen an, so kann, weil die beiden Volumen gleich sein müssen, aus den potentialabhängigen Kraft-Abstands-Spektren der theoretische Durchmesser des Wasserfilms während des Scannens berechnet werden.

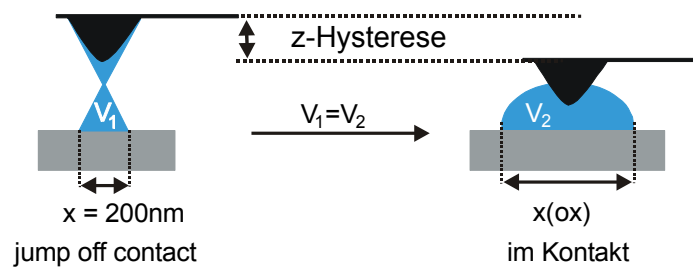


Abbildung 4.3-32: Modellvorstellung zur potentialabhängigen Kraft-Abstands-Spektroskopie [links](#): Meniskus im Moment des Jump off contact [rechts](#): Meniskus während des Scannens im Kontakt mit der Oberfläche

Die experimentellen Strukturdurchmesser und die berechneten Meniskusdurchmesser korrelieren linear miteinander, wobei nur geringe Abweichungen von der erwarteten Steigung $s = 1$ auftreten. Dies liegt daran, dass die angenommenen Geometrien in den Modellrechnungen nur grobe Näherungen der tatsächlichen Geometrien sind. Dennoch zeigen die Experimente eindeutig, dass die laterale Ausdehnung der lokalen Oxidation ausschließlich durch die laterale Ausdehnung des Wasserfilms begrenzt wird.

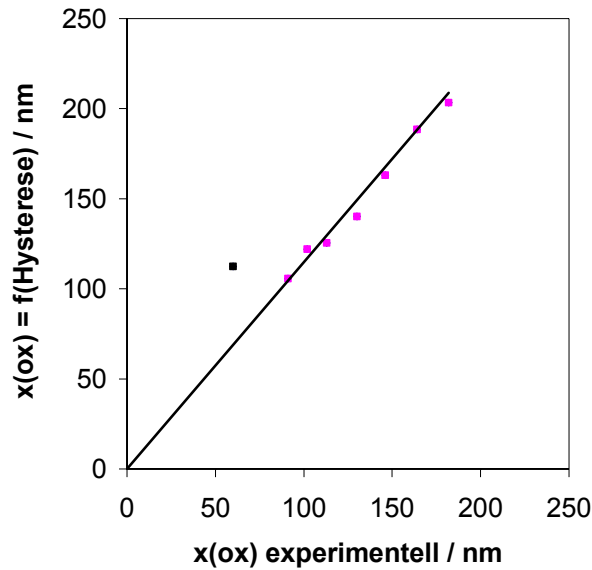


Abbildung 4.3-33: Eineindeutige Korrelation des aus den Ergebnissen der Kraft-Abstands-Spektroskopie theoretisch berechneten Durchmessers ($x(\text{ox})$ theoretisch) der Nanozelle mit den gefundenen Oxidbreiten ($x(\text{ox})$ experimentell)

4.3.8 Laterales Wachstum

Das laterale Wachstum, eine Besonderheit der Nanozelle, lässt eine weitere Charakterisierung des Wasserfilms zu. Die mit der RF wachsende Nanozelle bewirkt ein verstärktes laterales Wachstum. Mit zunehmendem Wasserpartialdruck verbreitert sich die Struktur, während $z(\text{ox})$ nahezu konstant bleibt (Abbildung 4.3-34). Dies ist deshalb verständlich, weil das Wachstum durch das starke elektrische Feld initiiert wird und das maximale Feld direkt unter der Spitze anliegt. Die Ergebnisse von Kapitel 4.3.6 stehen im Einklang mit den Untersuchungen des Einflusses der RF auf das laterale Wachstum.

Aus den Linescans in Abbildung 4.3-34 kann eine wichtige Information über den lateralen Potentialabfall im Elektrolyten erhalten werden. Die laterale Abnahme der Oxiddicke $d(x)$ ergibt in Kombination mit dem Hochfeldmodell einen zum Rand hin abnehmenden Potentialabfall $\Delta\varphi_{\text{ox}}$ im Oxid (Abbildung 4.3-35). Der restliche Potentialabfall verbleibt lateral im Elektrolyt. Daraus lässt sich eine lokale Feldstärke im Elektrolyt ableiten, die mit RF sinkt (Abbildung 4.3-36). Ein steigender Wasserpartialdruck bewirkt ebenfalls ein Ab-

sinken der lokalen, lateralen Feldstärke. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den Kraft-Abstands-Spektren. Die dort beobachtete Vergrößerung des Wasserfilms verringert den Widerstand im Elektrolyten gleichbedeutend mit einem Absinken der Feldstärke, weil zusätzlich auch die laterale Ausdehnung zunimmt.

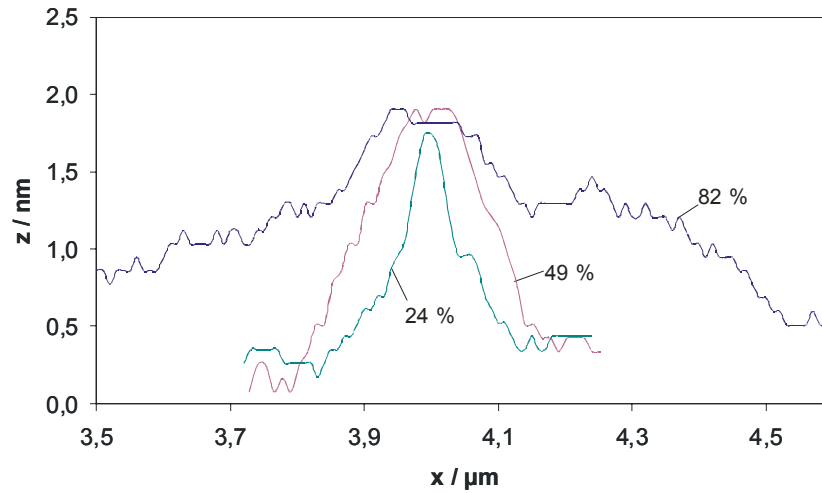


Abbildung 4.3-34: Einfluss des Wasserpartialdrucks auf das laterale Wachstum der Oxidpunkte in der Nanozelle, die Breite nimmt mit dem rel. Wasserpartialdruck zu, während die Höhe nahezu konstant bleibt

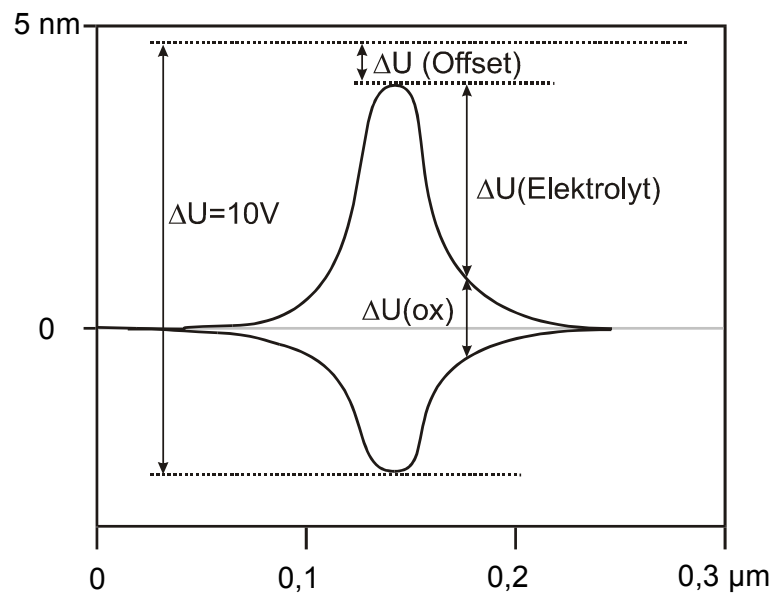


Abbildung 4.3-35: Linescan über ein Oxidpunkt generiert bei $\Delta U = 10\text{V}$, $\text{RF} = 3\%$, $t = 10\text{s}$, Verteilung der Spannungsabfälle in der Nanozelle

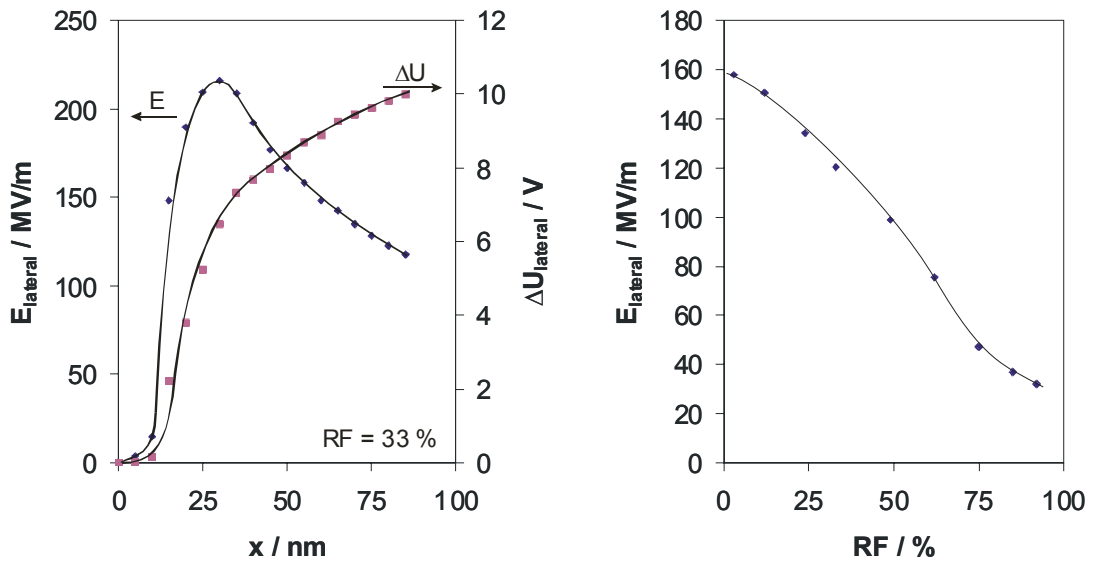


Abbildung 4.3-36: links: laterale Feldstärke und Potentialabfall im Elektrolyten in Abhängigkeit vom Abstand des Oxidzentrums rechts: aus Abbildung 4.3-34 abgeleitete laterale Feldstärke im Elektrolyt, gerichtet von der Spitze zum Rand, in Abhängigkeit vom rel. Wasserpartialdruck

Die lokale Stromstärke während der lokalen Oxidation lässt sich mit den Kontinuitätsgleichungen (Gleichung 4.3-16 bzw. 4.3-17) beschreiben.

$$I_{\text{ges}} = \int_0^{\infty} I_z(x) dx \quad \text{Gleichung 4.3-16}$$

I_{ges} : Gesamtstromstärke

$I_z(x)$: lokale Stromstärke an der Stelle x

$$I(x+dx) = I(x) - \int_0^x I_z(x) dx \quad \text{Gleichung 4.3-17}$$

$i(x=0)$: lokale Stromstärke im Oxidzentrum

x : Abstand vom Oxidmittelpunkt

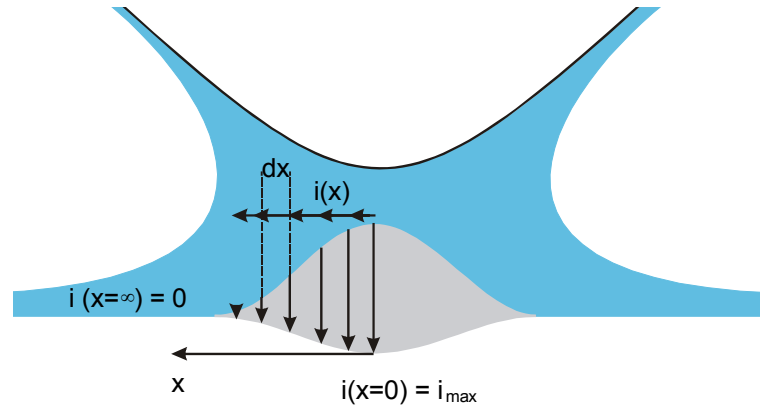


Abbildung 4.3-37: Illustration der lokalen Stromstärke während der lokalen Oxidation

Zusammen mit dem angelegten Potential ($\Delta U = 10 \text{ V}$) und den während der Oxidation zur Schichtbildung beitragenden Strömen ($i_{ox} = 1 \text{ pA} - 10 \text{ fA}$) errechnet sich ein Widerstand von $R = 10^{13} - 10^{15} \Omega$. Berechnet man den Widerstand aus den physikalischen Grundgleichungen 4.3-18, 4.3-19 mit $\kappa = 10^5 \text{ S/cm}$ (im Gegensatz zur Leitfähigkeit von Leitfähigkeitswasser $\kappa_{eigen} = 6,41 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$), so kommt man mit der gezeigten Modellvorstellung auf die gleiche Größenordnung für den lateralen Widerstand (Abbildung 4.3-38). Hier muss eine für tridest. Wasser sehr große spezifische Leitfähigkeit angenommen werden, weil bei dem kleinen Volumen bereits sehr kleine Salzverunreinigungen an der Spitze, die nicht vermieden werden können, ausreichen, um die Leitfähigkeit deutlich zu erhöhen. Zum Beispiel erzeugen bereits $5,8 \cdot 10^{-18} \text{ g}$ ubiquitäres NaCl eine Konzentration von $0,01 \text{ mol/l}$, die bereits eine Leitfähigkeit $\kappa = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ aufweist. Mit der angenommenen Leitfähigkeit berechnet sich der ortsabhängige Widerstand in der flüssigen Phase nach Gleichung 4.3-18 bzw. 4.3-19.

$$\frac{dR}{dx} = \frac{\rho}{2\pi \Delta z x} \quad \text{Gleichung 4.3-18}$$

ρ : spezifischer Widerstand $\rho = 1/\kappa$ x : Abstand vom Oxidzentrum Δz : ortsabhängiger Abstand zwischen Spitze und Substrat

$$R = \frac{\rho}{2\pi \Delta z} \ln \frac{x}{x_0} \quad \text{Gleichung 4.3-19}$$

x_0 : Zentrum des Oxides

Hierbei besteht ein großer Unterschied, ob der Widerstand mit einem veränderlichen Δz berechnet wird oder mit einem konstanten Δz . Die Übereinstimmung der theoretisch mit einem variablen Δz berechneten Zahlenwerte mit denen, die sich aus den gemessenen Strömen ergeben, passt sehr gut mit den geometrischen Gegebenheiten (Abbildung 4.3-37) überein.

Das entscheidende Ergebnis dieser Berechnungen liegt darin, dass nur aufgrund des Hochfeldmodells, der Berücksichtigung der physikalischen Grundgleichungen aus der Elektrizitätslehre für makroskopische Leiter und der Geometrie des Systems sich die Linienform der erhaltenen Oxide nachvollziehen lässt. Dies zeigt ein weiteres Mal höchst eindrucksvoll, dass das Wachstum sowohl normal als auch lateral mit dem Hochfeldmodell quantitativ beschrieben wird, wenn die Spezifika der Nanozelle, Flächendynamik und Ortsabhängigkeit des Elektrolytwiderstandes, im Modell mit berücksichtigt werden.

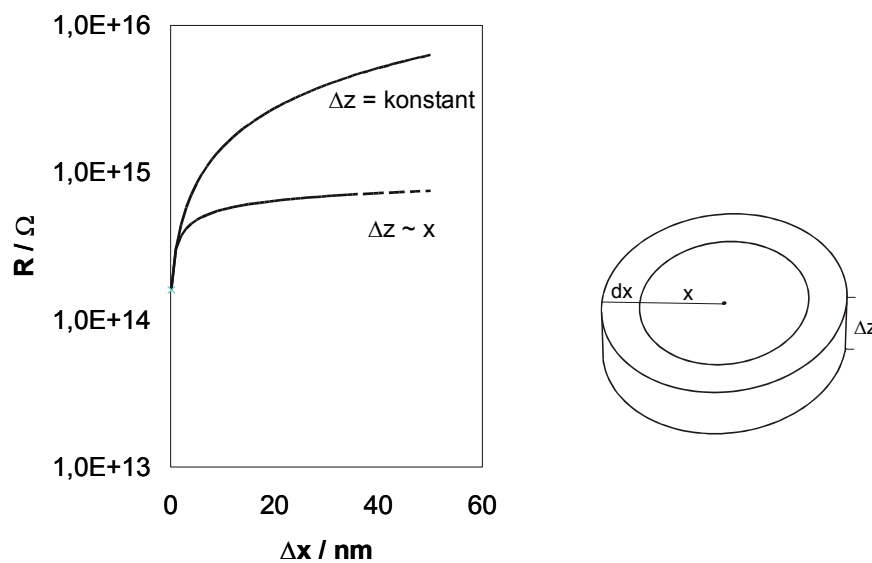


Abbildung 4.3-38: Theoretische Berechnung des lateralen Widerstandes durch den Wasserfilm bei variablen und konstantem Δz nach Gleichung 4.3-19 [links](#): Modell, das der Berechnung zu Grunde liegt

4.3.9 Stöchiometrie der erzeugten Oxide

Eine Stöchiometrieanalyse der erzeugten Nanostrukturen ist aufgrund der geringen Größe schwierig und wurde bisher in der Literatur nicht behandelt. Die hohe Ortsauflösung von wenigen μm wird bei der verwendeten ESCA-Anlage lediglich durch SAM erreicht. SAM ist jedoch nicht sensitiv für die Oxidationsstufen der Elemente. Aufgrund der geringen Schichtdicken der elektrochemisch erzeugten Oxide muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass gegebenenfalls das Substrat noch mitgemessen wird. Dies macht Vergleichsmessungen an makroskopischen Proben erforderlich.

Abbildung 4.3-39 zeigt die XPS-Übersichtsspektren von thermisch und elektrochemisch gebildetem SiO_2 sowie von einer frisch präparierten Si-Oberfläche. Aus den Silizium-Detailspektren (Abbildung 4.3-40) wird ersichtlich, dass im Fall des thermischen Oxides das Silizium nur in der Oxidationsstufe Si^{+4} vorliegt. Bei dem elektrochemisch erzeugten Oxid treten im XPS-Spektrum zwei Peaks auf, die für die Oxidationsstufen Si^{+4} und Si^0 charakteristisch sind. Dies bedeutet, dass aufgrund der geringen Schichtdicke des elektrochemisch erzeugten Oxides, $d(\text{ox}) = 7,8 \text{ nm}$, das Substrat ebenfalls noch einen Beitrag zum Spektrum liefert.

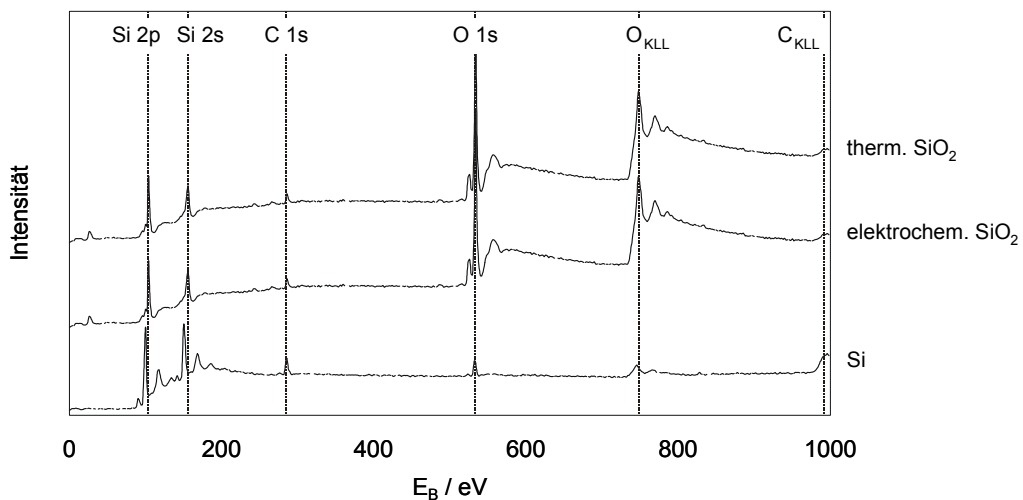


Abbildung 4.3-39: Vergleichende Übersichtsspektren von präpariertem Silizium, elektrochemisch erzeugtem SiO_2 (Dicke: 8 nm) und thermischem SiO_2 (Dicke: 500 nm)

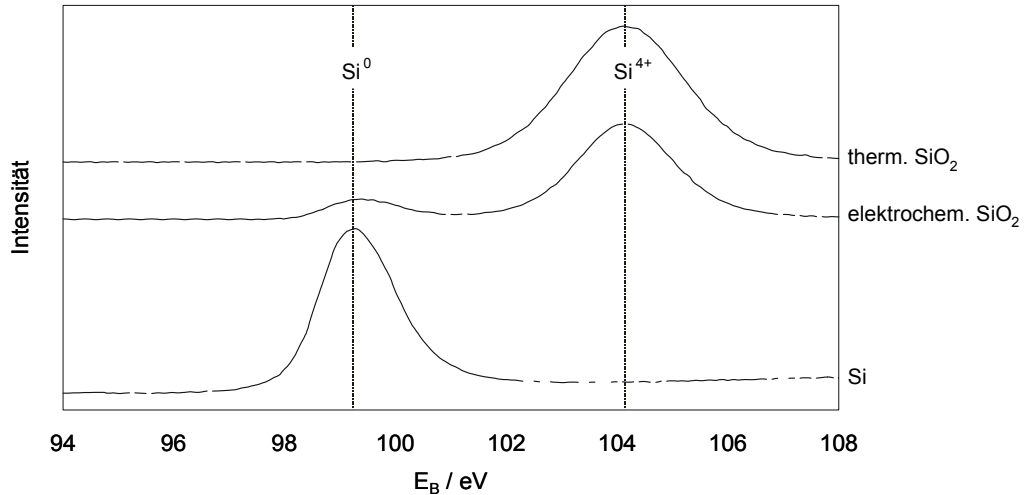


Abbildung 4.3-40: Vergleichende Detailspektren von präpariertem Silizium, elektrochemisch erzeugtem SiO₂ (Dicke: 8 nm) und thermischem SiO₂ (Dicke: 500 nm). Bei dem elektrochemischen SiO₂ hat das unterliegende Si noch einen Anteil am Gesamtspektrum von 20 %

Eine Quantifizierung des Si⁰-Anteils am Gesamtspektrum gelingt durch quantitative Anpassung der Silizium-Peaks [Sea79] (Abbildung 4.3-41).

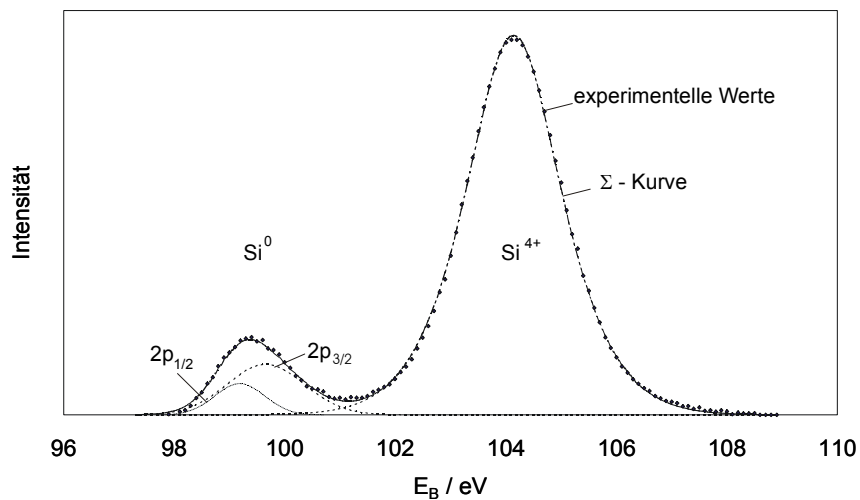


Abbildung 4.3-41: Simulation des Siliziumdetailspektrums der elektrochemisch oxidierten Probe

Aus der quantitativen Ausgleichsrechnung ergibt sich, dass der Anteil von Si⁰ an der Gesamtintensität des Siliziumsignals 19 % beträgt. Die Informationstiefe der XPS-Methode ist

elementspezifisch und hängt zusätzlich von dem Analysenwinkel der ESCA-Anlage ab. Eine Abschätzung gelingt über die mittlere freie Weglänge λ_m der Elektronen. Es gilt:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_m}\right) \quad \text{Gleichung 4.3-20}$$

λ_m : mittlere freie Weglänge der Elektronen, x : systemspezifische Konstante

Die Berechnung der mittleren freien Weglänge λ_m erfolgt mit der empirischen Gleichung, die von Seah et al. aufgestellt wurde [Sea79]; für Silizium ergibt sich λ_m (Si) = 10,2 nm, für Siliziumdioxid λ_m (SiO₂) = 12 nm. Diese Gleichung gilt jedoch strenggenommen nur für die mittlere freie Weglänge eines Elektrons, das durch den Röntgeneffekt von einem Element emittiert wurde und durch eine Schicht des gleichen Materials hindurchgeht. Des Weiteren können aufgrund des empirischen Charakters der Gleichung die erhaltenen Werte lediglich in Bezug auf die Größenordnung interpretiert werden.

$$\lambda_m = \frac{\alpha}{E^2} + \beta\sqrt{aE} \quad \text{Gleichung 4.3-21}$$

α , β , a : systemspezifische Konstanten

Aus der mittleren freien Weglänge und den gerätespezifischen Parametern (Analysewinkel $\zeta = 65^\circ$) berechnet sich somit eine systemspezifische Informationstiefe für das System Si/SiO₂ von $d_{\text{ESCA}} = 8,6$ nm. Bei einer Schichtdicke der Oxidschicht von $d(\text{ox}) = 7$ nm muss also das Si⁰-Signal dem Substrat zugeschrieben werden. Sowohl aus der quantitativen Analyse der Si-Detailspektren als auch aus der theoretischen Berechnung folgt somit ein Anteil an der Gesamtintensität von Si⁰ von ~ 19 %. Aus den Sauerstoff- und Siliziumsignalen ergibt sich unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte (Tabelle 4.3-4) für das thermische Oxid und das elektrochemische Oxid die Stöchiometrie SiO₂.

Tabelle 4.3-4: Verwendete Photoionisationsquerschnitte

Element	Signal	Energiebereich	Photoionisationsquerschnitt
Si	2p	94-109 eV	0,974
O	1s	532-544 eV	3,51

Die Schichten wurden zusätzlich mit SAM untersucht (Abbildung 4.3-43). Unter Berücksichtigung der Photoionisationsquerschnitte und der Ergebnisse der XPS-Untersuchungen in Bezug auf den Anteil des Si^0 ergab sich aus den Peakintensitäten der Derivativspektren auch hier für beide Oxidschichten die Stöchiometrie SiO_2 .

Um die Stöchiometrieanalyse der Nanooxide (trotz ihrer μm -Dimensionen mit mikro bezeichnet, weil sie in der Nanozelle erzeugt wurden) mittels SAM durchzuführen, wurde eine $17 \cdot 17 \mu\text{m}$ große Oxidstruktur mit REM und SAM untersucht. Abbildung 4.3-42 zeigt das SAM-Sauerstoffmapping der modifizierten Oberfläche. Wie bei den makroskopischen Schichten wurde aus den Intensitäten der Derivativspektren (Abbildung 4.3-43) ein stöchiometrisches Verhältnis von Silizium und Sauerstoff berechnet. Dabei wird festgestellt, dass an der unmodifizierten Stelle elementares Silizium vorliegt und dass an der modifizierten Oberfläche SiO_2 vorliegt, wenn auch hier berücksichtigt wird, dass das Siliziumsubstrat noch zu 19 % mitgemessen wurde.

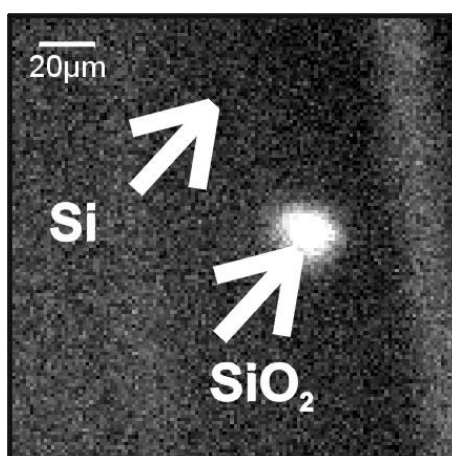


Abbildung 4.3-42: SAM-Sauerstoffmapping einer lokal oxidierten p-Si (111)-Probe

Eine genaue Betrachtung der SAM-Derivativspektren (Abbildung 4.3-43) zeigt, dass neben den Si- und O-Peaks keine weiteren Signale gemessen wurden. Die Oberfläche war also im Rahmen der Methodengenauigkeit sauber. In Tabelle 4.3-5 sind die Ergebnisse der Stöchiometrieanalyse zusammengestellt.

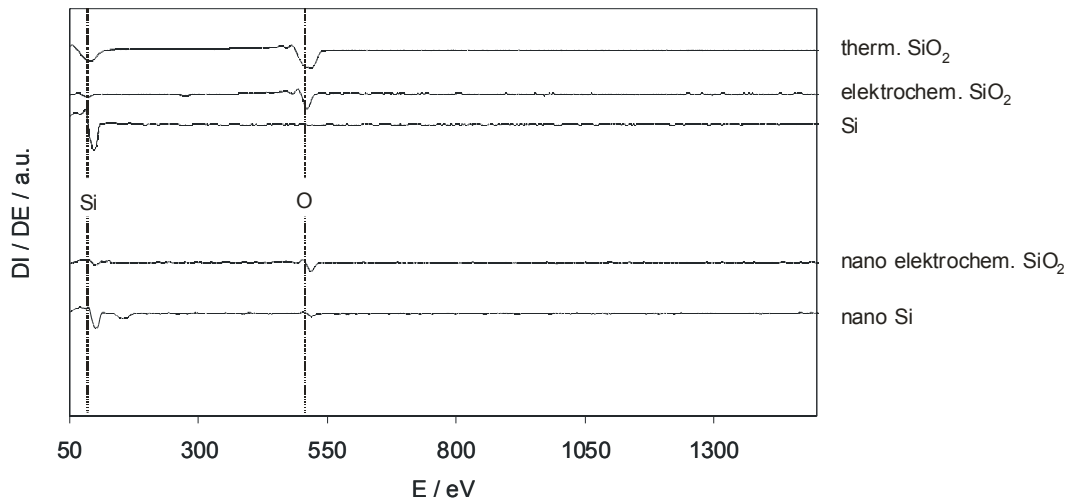


Abbildung 4.3-43: Vergleichende Augerpunktspektren von präpariertem Silizium, elektrochemisch erzeugtem SiO₂ (Dicke: 8 nm) und thermischem SiO₂ (Dicke: 500 nm) sowie von einer nicht modifizierten Si-Oberfläche 4 h nach der Präparation und von einem Nanooxid (vgl. Abbildung 4.3-42)

Tabelle 4.3-5: Überblick über die ermittelten Stöchiometrien

	XPS	Auger	
			korrigiert
Therm. Oxid	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Elektrochem. Oxid	SiO ₂	SiO _{1,7}	SiO ₂
Si	Si	Si	
Elektrochem. Oxid (nano)		SiO _{1,7}	SiO ₂
Si (nano)		Si	Si

4.3.10 Dichtebestimmung der erzeugten Oxide

Die Dichtebestimmung gelingt durch die Volumenbestimmung des gebildeten Oxides und durch die Volumenbestimmung des oxidierten Siliziums (Abbildung 4.3-44). Diese Volumenbestimmung erfolgt durch eine Topographieanalyse. Zunächst wird die unstrukturierte Oberfläche charakterisiert. Nach der lokalen Oxidation wird der Anteil des Oxidvolumens gemessen, der oberhalb der unstrukturierten Oberfläche entsteht. Der Anteil des Oxids, der in das Siliziumsubstrat hineinwächst, wird dadurch bestimmt, dass das gebildete Oxid selektiv geätzt wird und anschließend das Volumen des gebildeten Loches V_{uh} analysiert wird. Das Oxidvolumen ergibt sich dann additiv aus den V_{oh} und V_{uh} . Das Volumen V_{uh} entspricht dabei dem Volumen des für die Oxidation verbrauchten Siliziums. Mit der Dichte des Siliziums ρ_{Si} lässt sich aus dem Volumen V_{uh} somit die Stoffmenge m_{ox} des gebildeten Oxides berechnen. Zusammen mit der bekannten Molmasse des Oxides mit der Stöchiometrie SiO_2 ergibt sich dann die Dichte des elektrochemisch gebildeten Nanooxides zu

$$\rho_{SiO_2} = 2,0 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3.$$

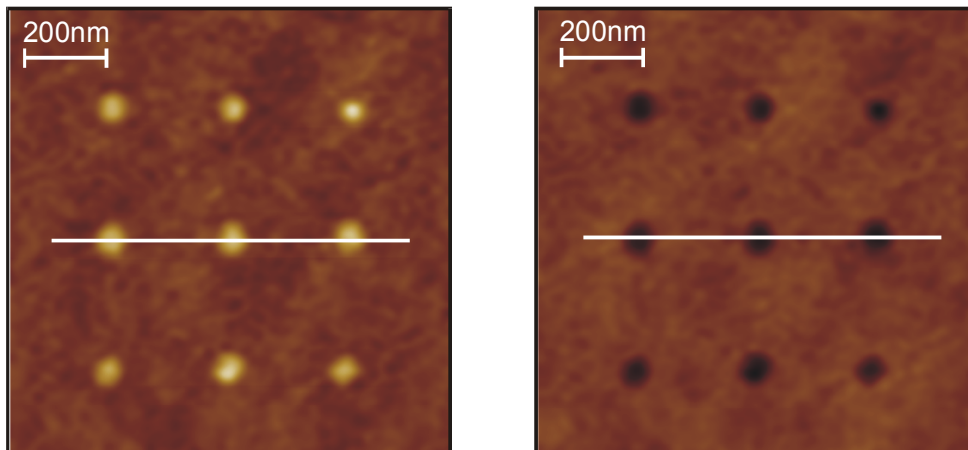


Abbildung 4.3-44: links: AFM-Bild von 9 Oxidpunkten auf p-Si (111), $RF \approx 0,3$, $\Delta U = 10 \text{ V}$, $t = 1 \text{ s}$
rechts: AFM-Bild nach dem Ätzen der 9 Oxidpunkte mit 48 % HF $t = 10 \text{ s}$

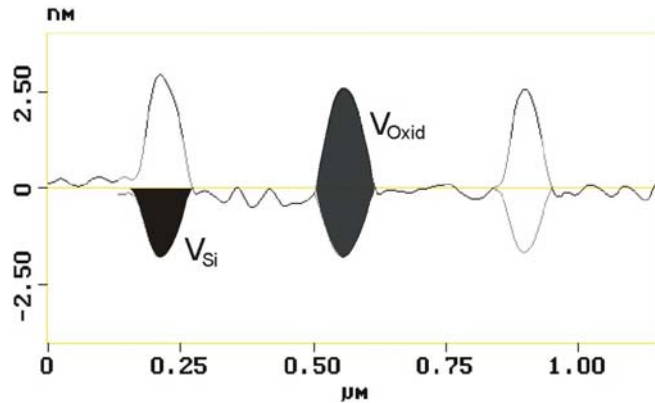


Abbildung 4.3-45: Übereinandergelegte Cross Sections über die AFM-Bilder aus Abbildung 4.3-44, Illustration der Volumen V_{Si} und V_{Oxid} , die zur Berechnung der Dichte der Nanooxide notwendig sind

4.3.11 Eigenschaften des makro- und nanoskopisch erzeugten SiO_2

Zusammenfassend wurden aus den makro- und nanoskopischen Messungen zur Oxidbildung am p-Si (111) die in Tabelle 4.3-6 aufgeführten Eigenschaften für das System Si/ SiO_2 ermittelt.

Tabelle 4.3-6: Zusammenfassung der Ergebnisse

	makro	nano ⁷
Schichtbildungsfaktor k / nm/V	$0,5 \pm 0,05$ für U (SHE) < 4V $0,8 \pm 0,05$ für U (SHE) > 4V	$0,3 \pm 0,1$ für U (SHE) < 4V $0,8 \pm 0,1$ für U (SHE) > 4V
Dielektrizitätszahl D	$7,8 \pm 0,5$	
Dichte ρ / gcm^{-3}	$2,1 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$
Hochfeldfaktor β / cmV^{-1}	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^6$	(10^6)
Austauschstromdichte i / Acm^{-2}	$10^{-13 \pm 1}$	(10^{-13})
Sprungabstand a / nm	$0,27 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,1$
Aktivierungsenergie ⁸ W / eV	$1,2 \pm 0,2$	$(1,2)$
Stöchiometrie	SiO_2	SiO_2

⁷ bei den eingeklammerten Werten kann keine Genauigkeit angegeben werden, weil die auftretenden Fehler nicht abgeschätzt werden können

⁸ berechnet nach Gleichung 2.2-1 mit $\nu = 6,2 \cdot 10^{12}$ Hz und $\nu = 100$ Ccm^{-3} zu

Die Genauigkeit der für die Nanooxide ermittelten Werte ist im Vergleich mit den makroskopischen Werten prinzipiell schlechter. Dies ist durch die Besonderheiten der Nanozelle (Kapitel 4.3.1) begründet, die auf die Messungen folgende Auswirkungen haben:

- Die elektrochemischen Messungen zeigen aufgrund der geringen Ströme ein schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis. Dies führt zu einer im Vergleich zu den Makromessungen stärkeren Schwankung der Mittelwerte, aus denen die in Tabelle 4.3-6 angegebenen Werte direkt oder indirekt berechnet werden.
- Durch geringste Verunreinigungen in der Nanozelle ändert sich die spezifische Leitfähigkeit drastisch, was zu einer Veränderung des Potentialoffsets führt.
- Die geringen Unterschiede bei der lokalen Oxidation, die sich aufgrund der unterschiedlichen Atomdichte (vgl. Tabelle 3.1-1) der kristallographischen Flächen (100) und (111) ergeben, konnten aufgrund der Schwankungen in der Schichtdicke (vgl. Tabelle 3.3-1) bei den AFM-Messungen nicht aufgelöst werden.

Zusätzlich zu diesen Ungenauigkeiten bei den elektrochemischen Messungen treten Fehler durch die Rastersondentechniken auf.

- Die Größe der Nanozelle und damit auch die Fläche, die der Berechnung der Stromdichten zugrunde liegt, ist abhängig vom Spitzenradius. Dieser variiert laut Hersteller zwischen 100-200 nm (DT-FMR); aus eigenen REM-Messungen ist bekannt, dass der AFM-Spitzenradius $r_{\text{Tip}} = 100 \pm 20$ nm beträgt.
- Der Potentialoffset, der stark von der verwendeten Spitze abhängig ist, variiert zwischen $2 \text{ V} < U_{\text{Offset}} < 4 \text{ V}$. Diese großen Schwankungen sind wahrscheinlich auf Konzentrationsschwankungen der Bordotierung der leitfähigen Diamantschicht zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.1.5.1).
- Durch die langen Spülzeiten, die notwendig sind, um den gewünschten Wasserpartialdruck einzustellen, kann eine Oxidation der H-terminierten Si-Oberfläche nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die Stabilität der H-Terminierung wird in der Literatur kontrovers diskutiert und man findet Stabilitätszeiten⁹ zwi-

⁹ persönliche Mitteilung von Prof. Allongue und Prof. Irene

schen $10 \text{ s} < t < 5 \text{ h}$. Durch die Oxidation der Si-Oberfläche würde die erzeugte Oxidschichtdicke zu klein gemessen werden.

- Die Reproduzierbarkeit der mit derselben Spitze erzeugten Oxidhöhen ist mit $\Delta d_{\text{ox}} = \pm 0,4 \text{ nm}$ schlecht. Dies kann mit der Abnutzung und einer damit einhergehenden Veränderung des Dotierungsprofils erklärt werden. Zusätzlich muss bei der Abbildung die Faltung von Spitze und Substrat berücksichtigt werden (s.a. Kapitel 3.3).

5 Zusammenfassung

Die elektrochemische Herstellung isolierender Nanostrukturen wurde am Beispiel des Systems Si/SiO₂/H₂O untersucht. Sie kann in der Nanozelle, der kleinsten elektrochemischen Zweielektrodenzelle, realisiert werden, aber nicht unter semiinfiniten Bedingungen. Die erzeugten, im Profil gaußähnlichen Nanostrukturen hatten eine minimale Halbwertsbreite von 10 nm und eine maximale Höhe von 8 nm, die sich durch die maximale Oxidationsspannung von 10 V ergab, (Kapitel 1.3). Als wichtige Voraussetzung der Nanostrukturierung in multiplen Verfahrensschritten wurde die Ortskorrelation von Mikro- und Nanobereich hergestellt (Kapitel 3.2.3), die reproduzierbare Messung der Stromtransienten im Nanometerbereich zur Klärung der Kinetik gelingt mit oszillierender AFM-Spitze als Gegenelektrode (Kapitel 3.2.2.2 bzw. 4.3.4).

Der Schwerpunkt bei der Nanostrukturierung von Si lag bei der Klärung der Kinetik und des Wasserhaushalts der lokalen Oxidation unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Nanozelle. Als Ergebnis ergibt sich eine quantitative Beschreibung, die weit über den Wissensstand der Literatur hinausgeht. Die spezifischen Aspekte der lokalen Oxidation in der Nanozelle sind in Abbildung 5-1 zusammengefasst.

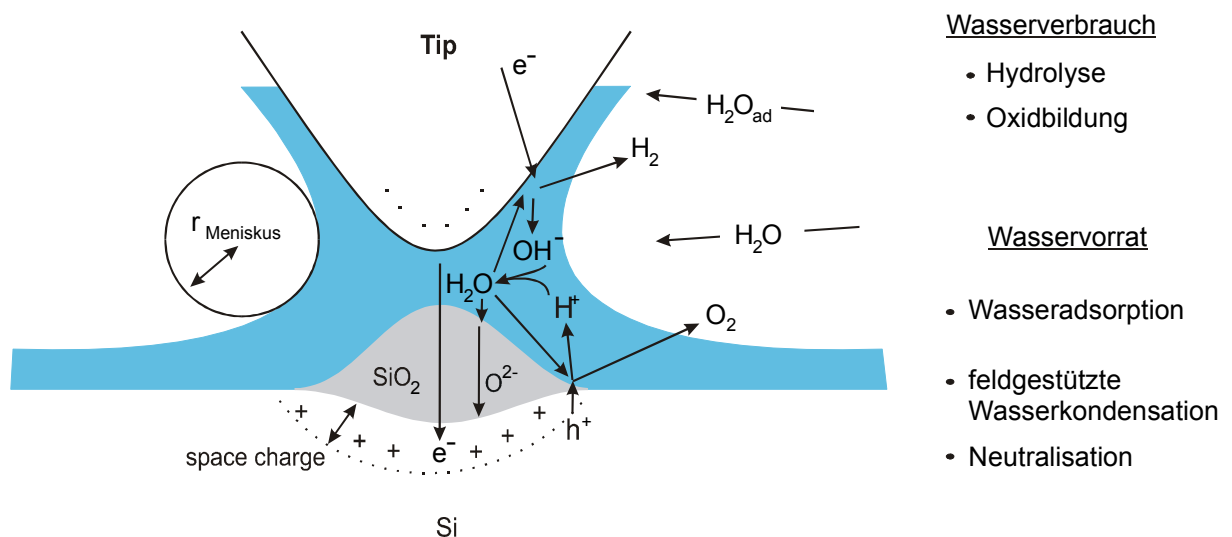


Abbildung 5-1: Modellvorstellung von der Nanozelle bezüglich Wasserbilanz und Ladungsbilanz bei anodischer Polarisation. Positive Ladungsträger befinden sich nur im Silizium (p-Si: in der Anreicherungsrandschicht), negative Ladungsträger befinden sich nur in der Spitze. Der Wasserfilm an Chemi- und Physisorptionsschicht ist ladungsfrei. Der durch Nebenreaktionen erzeugte Sauerstoff und Wasserstoff diffundiert ohne Blasenbildung in den Gasraum

5.1 Besonderheiten der sondeninduzierten Nanostrukturierung

Die Bildung einer isolierenden Nanostruktur in der Nanozelle führt zu zwei speziellen Komplikationen, die in dieser Arbeit erstmals nachgewiesen und diskutiert werden:

1. In den Anfangsstadien der Oxidation findet ein elektronisches Tunneln von der Spitze ins Substrat statt, das die Oxidation nicht beeinflusst. Bei längeren Zeiten ($t > 10$ s) - gleichbedeutend mit relativ dicken Oxiden - wird der Beitrag dieser Tunnelströme zum Gesamtstrom vernachlässigbar klein (Kapitel 4.3.4).
2. Lokale Konzentrationsunterschiede des Anolyten und Katolyten verschwinden wegen der Neutralisationsreaktion, die im ultradünnen Elektrolytfilm sehr schnell ist. Aus diesem Grund wird angenommen, dass eine Helmholtzschicht nicht existent ist.

5.2 Kinetik der lokalen Oxidation

Es wurde gezeigt, dass die Kinetik der lokalen Oxidbildung in der Nanozelle vom Hochfeldmodell quantitativ beschrieben wird (Kapitel 4.3.3 und 4.3.4), wenn die Besonderheiten der Nanozelle berücksichtigt werden. Die Hochfeldparameter sind in Kapitel 4.3.11 zusammengefasst:

1. Selbst bei konstanter Zellspannung führt das Fehlen der Referenzelektrode zu einer zeitabhängigen Potentialdifferenz $\Delta\phi_{\text{ox}}(t)$. Zur Widerstandspolarisation, aus der der beobachtete Potentialoffset von $U_{\text{offset}} = 3$ V resultiert, zählen der Ohm'sche Abfall im Elektrolyten, trotz der geringen Dicke des Wasserfilms, $d_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ nm, ebenso wie die Überspannung an der Gegenelektrode (Kapitel 3.1.5.1 und 4.3.8).
2. Die Stromlinien sind in den Anfangsstadien der Oxidation auf den Bereich unter der AFM-Spitze fokussiert. Der Potentialabfall im aufwachsenden Oxid bedingt jedoch eine zeitabhängige Defokussierung, also die zeitliche Zunahme der Oxidbreite (Kapitel 4.3.3 und 4.3.8).
3. Das 3D, gaußähnliche Profil der Oxidstrukturen wird unter Berücksichtigung der Widerstandspolarisation quantitativ nachvollzogen. Das dreidimensionale Wachstum bedingt die Ortsabhängigkeit der lokalen Stromdichte, die mit dem Abstand vom Strukturmittelpunkt abnimmt.

5.3 Wasserhaushalt

Aus thermodynamischen Gründen kann eine ausgedehnte Wasserschicht nicht vorhanden sein, lediglich wenige Monolagen Wasser dürfen berücksichtigt werden, d.h. $d_{H_2O} < 1$ nm. Die Kapillarkondensation reicht für die Nachlieferung des für die Oxidation notwendigen Wassers nicht aus. Durch spannungsabhängige Kraft-Abstands-Spektroskopie wurde bewiesen, dass der Wasserverbrauch während der lokalen Oxidation in der Nanozelle nur durch feldgestützte Kapillarkondensation kompensiert wird (Kapitel 4.3.6), das heißt, dass die Kapillarkondensation muss durch die großen auftretenden Feldstärken beschleunigt werden. Weiterhin folgt aus den Experimenten zum Wasserhaushalt der hier erstmals bewiesene Zusammenhang, dass der Durchmesser der 0D-Strukturen proportional zum Wasserpartialdruck in der Atmosphäre zunimmt, weil durch die Erhöhung des Wasserpartialdrucks die in der Nanozelle verfügbare Wassermenge ansteigt. Damit ergibt sich gleichzeitig das auch mathematisch abgeleitete Ergebnis, dass die laterale Ausdehnung der Nanozelle die maximale Breite der Oxidstruktur determiniert (Kapitel 4.3.7).

5.4 Konsequenzen für die elektrochemische Nanostrukturierung

Aus dieser Arbeit ergeben sich für die maximale Lokalisierung bei der Erzeugung isolierender Nanostrukturen folgende Konsequenzen:

1. Die Erzeugung isolierender Oxidnanostrukturen ist nur in der Nanozelle möglich
2. Die maximale Lokalisierung wird in dest. H₂O erreicht.
3. Die beste Randschärfe der Strukturen resultiert bei geringsten Wasserpartialdrücken, kürzesten Polarisationszeiten und größten Zellspannungen.
4. Multiple Strukturierungsprozesse, d.h. die Kombination von lokaler Oxidation und anschließender selektiver Ätzung der Strukturen, erlauben die definierte Erzeugung negativer Nanostrukturen.

6 Anhang

6.1 Literaturverzeichnis

- [Avo97] Ph. Avouris, T. Hertel, R. Martel, Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 285
- [Avo98] Ph. Avouris, R. Martel, T. Hertel, R. Sandstrom, Appl. Phys. **A66** (1998) 659
- [Bar92] N. Barniol, F. Pérez-Murano, X. Aymerich, Appl. Phys. Lett. **61** (1992) 462
- [Bar93] J. A. Bardwell, K. B. Clark, D. F. Michell, D. A. Bisailion, G. L. Sproule, B. MacDougall, M. J. Graham, J. Electrochem. Soc. **140** (1993) 2135
- [Bin 82] G. Binnig, H. Rohrer, Hel. Phys. Acta **55** (1982) 726
- [Bin86] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 930
- [Boh51] D. Bohm, Quantum Theory, 2nd edition Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs – New Jersey, 1951
- [Bud96] E. Budevski, G. Staikov, W.J. Lorenz, Electrochemical Phase Formation and Growth, VCH, 1996, Kap. 6
- [Bus00] G. Buss, Dissertation 2000, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [Cab49] N. Cabrera, N. F. Mott, Rep. Prog. Phys. **12** (1949) 163
- [Cam95] P. M. Campell, E. S. Snow, P. J. McMarr, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 1388
- [Cap99] B. Capella, G. Dietler, Surf. Sci. Rep. **34** (1999) 1
- [Col96] R. J. Colton, Procedures in Scannino Probe Microscopy, 3rd editino, John Wiley and Sons, NY 1996
- [Dag90a] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 2001
- [Dag90b] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, J. Bennett, W. Tseng, J. Vac. Sci. Technol. **B9** (1990) 1384
- [Dag92] J. A. Dagata, W. Tseng, J. Bennett, E. A. Dobisz, J. Schneir, H. H. Harary, J. Vac. Sci. Technol. **A10** (1992) 2105
- [Dag98a] J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, K. Matsumoto, H. Yokoyama, J. Appl. Phys. **84** (1998) 6891
- [Dag98b] J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, H. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 271
- [Day93] H. C. Day, D. R. Allee, Appl. Phys. Lett **62** (1993) 2691

- [Fon98] P. A. Fontane, E. Dubois, D. Stiévenard, J. Appl. Phys. **84** (1998) 1776
- [Gar98] R. Garcia, M. Calleja, F. Pérez-Murano, Appl. Phys. Lett. **72** (1998) 2295
- [Gew95] A. A. Gewirth, H. Siegenthaler (Eds.), Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface, NATO ASI Series E: Applied Sciences, Vol. 288, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1995
- [Gün34] A. Güntherschulze, H. Betz, Z. Phys. **92** (1934) 367
- [Gün92] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger (Eds.), Scanning Tunnelling Microscopy I and II, Springer Ser. Surf. Sci., Vols. 20 and 28, Springer, Berlin, Heidelberg, 1992
- [Han60] Handbook of chemistry and physics, 5th edition, The Chemical Rubber Publishing Co, (1960) p.2500
- [Hau82] S. Haupt, Diplomarbeit 1982, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [Hir95] M. K. Hirschfeld, Messdatenerfassung PESOS, Diplomarbeit 1995. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [Jun00] H. Jungblut, H. J. Lewerenz, Appl. Sur. Sci. **168** (2000) 194
- [Kit99] Ch. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik 12.Auflage, Oldenbourg Verlag, München Wien 1999
- [Kol95] D.M. Kolb, R. Ullmann, T. Will in Ext. Abstr. Vol 95-2, Electrochemical Soc., Fall Meeting, Chicago, USA, **1995**, 1390
- [Kol97] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, Science 275 (1997) 1097
- [Kor62] G. Kortüm, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Auflage, VCH, Weinheim 1962
- [Loh93] M. M. Lohrengel, Mat. Sci. Eng. **R 11** (1993) 243
- [Mag96] S. Magonov and M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM – Experimental and Theoretical Aspects, VCH, Weinheim, 1996
- [Mar87] Y. Martin, C. C. Willians, H. K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys. **61** (1987) 4723
- [Mat96] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian, J. S. Harris, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 34
- [Men93] W. Menz, P. Bley: Mikrosystemtechnik für Ingenieure, VCH, 1993
- [Min95] S. C. Minne, H. Soh, Ph. Flueckiger, C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. **66** (1995) 703
- [Mem00] R. Memming, Semiconductor Electrochemistry, 1. Auflage, VCH-Wiley, Weinheim New York 2000

- [Mic95] A. Michaelis, J.W. Schultze, *Thin Solid Films*, **274** (1995) 82
- [Mös73] A. Möschwitzer, K. Lunze, *Halbleiterelektronik*, 1. Auflage, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1973
- [Mor00] K. Morimoto, F. Pérez-Murano, J. A. Dagata, *Appl. Surf. Sci.* **158** (2000) 205
- [Muy63] J. van Muylder, J. Besson, W. Kunz, M. Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques* (M. Pourbaix, Ed.), Gauthier-Villars, Paris 1963
- [Nag90] L.A. Nagahara, T. Thundat, S.M. Lindsay, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990) 270
- [Nyf97] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, *Chem. Rev.* **97** (1997) 1195
- [Per95a] F. Pérez-Murano, A. Abadal, N. Barniol, X. Aymerich, J. Servat, P. Gorostiza, F. Sanz, *J. Appl. Phys.* **78** (1995) 6797
- [Per99] F. Pérez-Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J. A. Dagata, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 199
- [Rei99] Th. Reier, Dissertation 1999, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [Sch91] H. Schaumburg, *Halbleiter*, 2. Auflage, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart 1991
- [Sch95] P. Schmuki, H. Böhni, J. A. Bardwell, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1705
- [Sch01] J. W. Schultze, A. Bressel, *Electrochim. Acta* **47** (2001) 1
- [Sea79] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1** (1979) 2
- [Sie92] B. Siemensmeyer, Dissertation 1992, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
- [Sno93] E. S. Snow, P. M. Campbell, P. J. McMarr, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 749
- [Son94] H. J. Song, M. J. Rack, K. Abugharbieh, S. Y. Lee, V. Khan, D. K. Ferry, D. R. Allee, *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** (1994) 3720
- [Sta99] G. Staikov, W. J. Lorenz, E. Budevski, in: J. Lipkowski and P. N. Ross (Eds.), *Imaging of Surfaces and Interfaces, Frontiers of Electrochemistry*, Vol. 5, Wiley-VCH, Inc., New York, 1999, p. 1
- [Sti97] D. Stievenard, P. A. Fontane, E. Dubois, *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 3272
- [Sug93] H. Sugimura, T. Uccida, N. Kitamura, H. Masuhara, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1288
- [Sug94] H. Sugimura, N. Kitamura, H. Masuhara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 143
- [Sug95] H. Sugimura, N. Nakagiri, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** (1995) 3406

- [Sze81] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sohns, New York 1981
- [Vet61] K. Vetter, Elektrochemische Kinetik, 1. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1961
- [Wol92] M. Wolff, Dissertation 1992, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

6.2 Verzeichnis der verwendeten Symbole und Abkürzungen

\hat{H}	Hamilton-Operator	
a	Sprungabstand	nm
a	Tunnelstrecke	nm
A	Schwingungsamplitude	
A	Fläche	cm ²
AES	Augerelektronenspektroskopie	
AFM	Rasterkraftmikroskopie	
b	b-Faktor	V
BDD	Bordotierte Diamantschicht	
C	Kapazität	F
c	Konzentration	mol/l
CAE	Constant Analyser Energy	
D	Dielektrizitätszahl	
d (ox)	Schichtdicke der Oxidschicht	nm
D ₀	Dielektrizitätskonstante	8,85419 · 10 ¹² C ² /Jm
\vec{E}	Feldstärkevektor	V/m
E	Energie	kJ/mol
e	Elementarladung	1,60219 · 10 ⁻¹⁹ C
E _B	Bindungsenergie	eV
E _F	Fermienergie	eV
E _g	Bandlückenenergie	eV
EMT	EMT-Zahl	
F	Kraft	N

F	Faraday-Konstante	96500 C/mol
F_0	Anregungskraft	N
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,62618 \cdot 10^{-34}$ Js
h	Defektelektron	
HHS	Helmholtzschicht	
I	Stramstärke	A
i	Stromdichte	A/cm ²
J	Kondensationgeschwindigkeit	mol/cm ² s
k	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex	
k	Schichtbildungsfaktor	nm/V
k	Boltzmannkonstante	$1,38066 \cdot 10^{-23}$ J/K
k_c	Federkonstante	N/m
konst.	Konstante	
LB	Leitungsband	
m	Masse	kg
m	Dipolmoment	Cm
M	Molgewicht	g/mol
n	Brechungsindex	
\tilde{n}	Komplexer Brechungsindex, $\tilde{n} = n - ik$	
O	Oberfläche	m ²
p	Druck	Pa
p_r	Dampfdruck einer gekrümmten Oberfläche	Pa
p_s	Sättigungsdampfdruck	Pa
Q	Ladung	C
q	Ladungsdichte	C/cm ²
Q_0	Qualitätsfaktor	
q_1	Adsorptionsenthalpie	kJ/mol
q_2	Kondensationsenthalpie	kJ/mol
r	Krümmungsradius	nm
R	Widerstand	Ω
R	universelle Gaskonstante	8,31441 J/Kmol
RF	Relativer Wasserpartialdruck, $RF = p/p_s$	%
RRS	Raumladungsrandschicht	

R_{Tip}	Gesamtwiderstand des AFM Cantilevers	Ω
s	Steigung	
SAM	Scanning Augerelektronenspektroskopie	
SHE	Standardwasserstoffelektrode	
SIE	Halbleiter/Isolator/Elektrolyt-System	
t	Zeit	s
t	Überführungszahl	
T	Temperatur	K
U	Spannung	V
U_{Bias}	Tunnelspannung	V
V	Potentialbarriere	kJ/mol
VB	Valenzband	
V_m	Molares Volumen	l/mol
W	Aktivierungsenergie	kJ/mol
W_T	Tunnelwahrscheinlichkeit	
x	Breite	nm
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	
z	Ladungszahl	
z	Topographie	nm
Δ, Ψ	Ellipsenwinkel der Polarisation	Grad
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	kJ/mol
Θ	Bedeckungsgrad	
α	Durchtrittsfaktor	
α, β	Snellius-Winkel	Grad
α, β	Konstanten	
α, ψ, φ	Eulerwinkel	Grad
β	Hochfeldfaktor	nm/V
δ_c	Auslenkung des Cantilevers aus der Ruhelage	nm
ϕ	Phasenverschiebung	Grad
γ	Dämpfungskoeffizient	
γ_1, γ_2	Drude-Koeffizienten	
η	Überspannung	V

η	Effizienz	%
φ	Galvanipotential	V
φ	Achsenwinkel Flächennormale/optische Achse	
κ	Absorptionskoeffizient	
κ	Spezifische Leitfähigkeit	S/cm
λ	Wellenlänge	nm
λ_m	Mittlere freie Weglänge	m
μ	chemisches Potential	kJ/mol
ν	Frequenz	Hz
ν	Vorschubgeschwindigkeit	nm/s
ρ	Dichte	g/cm ³
ρ	Spezifischer Widerstand	Ωcm
σ	Oberflächenspannung	N/m
τ	Lebensdauer	d
ν	Konzentration der mobilen Ionen	C/cm ³
ω	Kreisfrequenz	Hz
ω_0	Resonanzfrequenz	Hz
ξ	Kondensationsgeschwindigkeit	mol/s

6.4 Gleichungsliste

$$i = a v \nu \exp\left(\frac{-W}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\alpha a z F E}{RT}\right) = i_0 \exp(\beta E) \quad \text{Gleichung 2.2-1} \dots\dots\dots 6$$

$$\frac{dd_{ox}}{dt} = \frac{M}{z F \rho} i \quad \text{Gleichung 2.2-2} \dots\dots\dots 6$$

$$\frac{1}{d_{ox}} = konst. - \frac{RT}{\alpha a z F \Delta \varphi_{ox}} \cdot \ln t \quad \text{Gleichung 2.2-3} \dots\dots\dots 6$$

$$d_{ox} = k \cdot \Delta \varphi_{ox} = k \cdot \Delta U_{ox} - \sum_i \Delta \varphi_i \quad \text{Gleichung 2.2-4} \dots\dots\dots 7$$

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad \text{Gleichung 2.3-1} \dots\dots\dots 8$$

$$W(x, y, z, t) dx dy dz = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad \text{Gleichung 2.3-2} \dots\dots\dots 8$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Gleichung 2.3-3} \dots\dots\dots 8$$

$$W_T(E_x) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_0^x \sqrt{2m \cdot (V(x) - E_x)} dx\right\} \quad \text{Gleichung 2.3-4} \dots\dots\dots 9$$

$$i = \frac{4\pi m^2 e}{h^3} \int_0^{E_m} W_T(E_x) \left\{ \int_0^\infty [f(E) - f(E + eV)] dE_x \right\} dE_x \quad \text{Gleichung 2.3-5} \dots\dots\dots 9$$

$$i = \frac{e^2 \sqrt{2m}}{a h^2} \sqrt{\Phi} \cdot U_{Bias} \cdot \exp\left(-\frac{4a\pi}{h} \sqrt{2m\Phi}\right) \quad \text{Gleichung 2.3-6} \dots\dots\dots 9$$

$$\ln\left(\frac{i}{i_{a=0}}\right) = \ln W_T = -\frac{2a\sqrt{2m\Phi}}{h} \quad \text{Gleichung 2.3-7} \dots\dots\dots 10$$

$$\tan \Psi = \frac{|\vec{E}_p|}{|\vec{E}_s|} \quad \text{Gleichung 2.4-1} \dots\dots\dots 11$$

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad \text{Gleichung 2.4-2} \dots\dots\dots 11$$

$$\tilde{n} = n - ik = n(1 - i\kappa) \quad \text{Gleichung 2.4-3} \dots\dots\dots 11$$

$$\frac{E_p}{E_s} = \frac{-\cos(\alpha + \beta)}{\cos(\alpha - \beta)} = -\frac{1 - \tan \alpha \tan \beta}{1 + \tan \alpha \tan \beta}, \quad \text{Gleichung 2.4-4} \dots\dots\dots 12$$

$$\tan \alpha \tan \beta = \frac{1 + \sin 2\Psi \cos \Delta}{\cos 2\Psi - i \sin 2\Psi \sin \Delta} \quad \text{Gleichung 2.4-5} \dots\dots\dots 12$$

$$A = n^2(1 - \kappa^2) = \tan^2 \alpha \sin^2 \alpha \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} + \sin^2 \alpha \quad \text{Gleichung 2.4-6} \dots\dots\dots 12$$

$B = 2n^2 \kappa = \frac{\tan^2 \alpha \sin^2 \alpha \sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}$	Gleichung 2.4-7	12
$\tan \Psi \exp i\Delta = \tan(\gamma_2 d) \cdot \exp i\left(\frac{\pi}{2} + \gamma_1 d\right)$	Gleichung 2.4-8	13
$V_{pot}(r) = \frac{\alpha}{x^{12}} - \frac{\beta}{x^6}$	Gleichung 2.5-1	14
$F(x) = -\frac{dV(x)}{dx}$	Gleichung 2.5-2	14
$m \frac{d^2 \delta_c(t)}{dt^2} + \gamma \frac{d\delta_c(t)}{dt} + k_c \delta_c(t) = F_0 \exp(i\omega t)$	Gleichung 2.5-3	14
$A(\omega) = \delta_c(t) \exp[-i(\omega t + \phi)] = \frac{F_0 \cdot \omega_0 / \omega}{\gamma \omega_0 \sqrt{1 + Q_0^2 (\omega / \omega_0 - \omega_0 / \omega)^2}}$	Gleichung 2.5-4	15
$F = -k_c \delta_c$	Gleichung 2.5-5	15
$D = Z - (\delta_c + \delta_s)$	Gleichung 2.5-6	16
$i_{ges} = i_{ox} + i_{o_2} + i_c + i_{corr} + i_T$	Gleichung 4.1-1	39
$i_{ges} \approx i_{ox} + i_{o_2}$	Gleichung 4.1-2	39
$EMT = \frac{R(ox)}{R(El)}$	Gleichung 4.2-1	41
$k_{SiO_2} = f(U, t, h\nu)$	Gleichung 4.3-1	45
$k_{SiO_2, nano} = f(U, t, h\nu, \sigma, RF, x, r_{Tip}, R_{Tip})$	Gleichung 4.3-2	46
$d = \frac{QM}{\rho_{SiO_2} z AF}$	Gleichung 4.3-3	50
$C = D_{SiO_2} D_0 \frac{1}{d}$	Gleichung 4.3-4	50
$\frac{1}{C_{ges}} = \frac{1}{C_{RRS}} + \frac{1}{C_{Ox}} + \frac{1}{C_H} \approx \frac{1}{C_{Ox}}$	Gleichung 4.3-5	51
$\Delta U = \Delta \varphi_{SiO_2}(t, x) + \Delta \varphi_{RRS} + \Delta \varphi_H + \Delta \varphi_{El}(t, x) + \Delta \varphi'_H(t, x)$	Gleichung 4.3-6	54
$\Delta \varphi_{SiO_2}(t, x) = \Delta U - \Delta U_{Offset}(t, x) = \Delta U - \sum_i \Delta \varphi_i(t, x)$	Gleichung 4.3-7	54
$\eta = \frac{d(q_{ox})}{d(q)} = \frac{d(Elipsometrie)}{d(q)}$	Gleichung 4.3-8	58
$\log i = konst. - \log t$	Gleichung 4.3-9	59

$\beta = \frac{\alpha a z F}{RT}$	Gleichung 4.3-10.....	65
$\frac{1}{d_{ox}} = konst. - \frac{RT}{\alpha a z F \Delta U_{ox}} \cdot \ln t$	Gleichung 4.3-11.....	65
$\Theta = \frac{p}{p_s - p} \left(\frac{b p_s}{p_s + (b-1)p} \right)$	Gleichung 4.3-12.....	71
$p_r = p_s \exp \left(- \frac{2 \sigma V_m}{r_{Meniskus} RT} \right)$	Gleichung 4.3-13.....	72
$J = \frac{p - p_r}{\sqrt{2\pi mRT}} = \frac{\Delta p}{\sqrt{2\pi mRT}}$	Gleichung 4.3-14.....	73
$\mu_{fl} - m \bar{E} N_L \cos \alpha - \frac{2 \sigma V_m}{r_{Meniskus}} = \mu_g^0 + RT \ln p_r$	Gleichung 4.3-15.....	76
$I_{ges} = \int_0^{\infty} I_z(x) dx$	Gleichung 4.3-16.....	82
$I(x+dx) = I(x) - \int_0^x I_z(x) dx$	Gleichung 4.3-17.....	82
$\frac{dR}{dx} = \frac{\rho}{2\pi \Delta z x}$	Gleichung 4.3-18.....	83
$R = \frac{\rho}{2\pi \Delta z} \ln \frac{x}{x_0}$	Gleichung 4.3-19.....	83
$I = I_0 \exp \left(- \frac{x}{\lambda_m} \right)$	Gleichung 4.3-20.....	87
$\lambda_m = \frac{\alpha}{E^2} + \beta \sqrt{aE}$	Gleichung 4.3-21.....	87

