

**Oberflächenzustände auf n-Germanium
- Zeitabhängigkeit, Potentialabhängigkeit und
Einfluss auf die Bleiabscheidung**

Inaugral-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Carsten Ehlers
aus Sulingen
2002

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

Referent: Prof. Dr. J.W. Schultze

Korreferent: PD Dr. G. Staikov

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Februar 2002

Diese Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J.W. Schultze angefertigt. Sie wurde finanziell unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), Schwerpunktprogramm „Grundlagen der elektrochemischen Nanotechnologie“ und durch die Arbeitsgemeinschaft elektrochemischer Forschungsinstitutionen e.V. (AGEF), Projekt „Elektrochemische Mikro- und Nanosysteme“. Für die finanzielle Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Desweiteren möchte ich mich bedanken bei:

Prof. Dr. J.W. Schultze für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die wissenschaftliche Anleitung, sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Möglichkeit, nicht nur rein wissenschaftlich dazuzulernen

Priv.–Doz. Dr. habil. G. Staikov für die freundliche Übernahme des Koreferats und der regen Diskussionsbereitschaft zu Themen der Metallabscheidung

Dr. U. König für die Betreuung und die ständige Diskussionsbereitschaft zu Themen der Halbleiterelektrochemie

Dipl.–Ing. M. Schramm für seine Hilfsbereitschaft und Geduld mich in die Problematik der Messtechnik einzuweihen

Techniker D. Frauendorf für die unterhaltsamen Gespräche

Dr. Ch. Fricke für die Zusammenarbeit

N. Fink und H. Bloß für die spaßigen Spieleabende

allen Mitarbeitern des Instituts für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre

Besonderen Dank gilt meinen Eltern, die mir diese Ausbildung ermöglichten, und meiner Freundin Anke Löhken, die mir Rückhalt gab, um die Schwierigkeiten und Probleme zu überstehen, die diese Arbeit mit sich brachte.

Teile dieser Arbeit wurden vorab veröffentlicht.

Veröffentlichungen:

C. Ehlers, U. König, G. Staikov, J.W. Schultze, „Microelectrochemical Investigations of Ge: Role of Surface States in Electrodeposition of Pb on n-Ge(111)“, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 379-385

Vorträge:

U. König, C. Ehlers, „Time Resolved Charge Distribution and Related Redox Activity at the Electrolytic Interface of Germanium“, 49st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Kitakyushu, Japan, 1998

U. König, C. Ehlers, „Time Dependent Changes of Surface States on Germanium“, 1. Gerischer-Symposium, Berlin, 1999

C. Ehlers, U. König, G. Staikov, J.W. Schultze, „Surface States on n-Ge(111): Potential and Time Dependence and Influence on Metal Deposition“, 51st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Warschau, Polen, 2000

C. Ehlers, U. König, G. Staikov, „Microelectrochemical Investigations of Ge: Role of Surface States in Electrodeposition of Pb on n-Ge(111)“, 3rd Electrochemical Microsystem Technologies, Garmisch-Partenkirchen, 2000

C. Ehlers, U. König, G. Staikov, J.W. Schultze, „Oberflächenzustände auf n-Ge(111) - Zeitabhängigkeit, Potentialabhängigkeit und Einfluss auf die Metallabscheidung“, 61. AGEF-Seminar, Düsseldorf, 2000

C. Ehlers, G. Staikov, J.W. Schultze, „Role of Surface States in Pb Electrodeposition on n-Ge“, 199th Meeting of The Electrochemical Society, Washington, USA, 2001

Poster:

K. Márquez, C. Ehlers, G. Staikov, „Galvanische Pulsabscheidung auf Halbleitern für Mikro- und Nanostrukturtechnik“, 63. AGEF-Seminar: Elektrochemische

Mikro- und Nano-Systeme, Düsseldorf, 2001

C. Ehlers, U. König, „Untersuchungen zum elektrochemischen Verhalten der Oberflächenzustände auf Germanium“, Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie, Freiberg, 1999

C. Ehlers, U. König, „Time Dependent Surface Properties of n-Germanium“, 1. Gerischer-Symposium, Berlin, 1999

U. König, C. Ehlers, „Charge Distribution within the Electrolytic Interface of n-type Semiconducting passive Layers on Ti compared to passive n-Ge“, 8th International Symposium on Passivity of Metals and Semiconductors, Jasper, Canada, 1999

C. Ehlers, U. König, „Time Resolved Charge Distribution at the Electrolytic Interface of n-Germanium in the Dark and under Illumination“, 12th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Berlin, 1998

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Halbleiterelektrochemie	5
2.2. Theorie der Metallabscheidung	14
3. Experimentelles	25
3.1. Elektroden	25
3.2. Physikalische Grundlagen	27
3.3. Elektrolyte und Bezugselektroden	29
3.4. Messtechnik	29
3.5. Arbeitssicherheit	34
4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche	37
4.1. Germanium unter steady-state-Bedingungen	37
4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion	44
4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion	58
4.4. Vergleich der Messmethoden	77
4.5. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)	81

Inhaltsverzeichnis

4.6. Zusammenfassung	88
5. Elektrochemische Bleiabscheidung	91
5.1. Zyklovoltammetrische Messungen	91
5.2. Abscheidung bei hohen Überspannungen	94
5.3. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen	101
5.4. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)	109
5.5. Zusammenfassung	113
6. Zusammenfassung	119
A. Experimentelle Kurven zur Potentialabhängigkeit der Kapazität	123
B. Physikalische Daten von Germanium	127
C. Abkürzungsverzeichnis	129
D. Liste der verwendeten Gleichungen	133
Literaturverzeichnis	137
Abbildungsverzeichnis	145
Tabellenverzeichnis	149

1. Einleitung

Das interdisziplinäre Feld der elektrochemischen Mikrosystemtechnologie (EMST) hat einen großen Einfluss auf die Elektrochemie, die Mikrotechnik, die Materialwissenschaft, die chemische Analyse und ihre Anwendung in Biologie und Medizin [88, 84]. Die elektrochemische Mikrosystemtechnologie schließt sowohl die Elektrochemie, die in der Mikrosystemtechnologie verwendet wird, als auch die Mikrosystemtechnologie, die in der Elektrochemie verwendet wird, ein.

Für die elektrochemische Mikrosystemtechnologie (EMST) können Metalle, Halbleiter und Isolatoren als Substrat verwendet werden, aber der Mechanismus der elektrochemischen Abscheidung verändert sich. Die große Energiedichte um das Fermi-Niveau herum erlaubt eine leichte Nukleation und ein leichtes Wachstum auf Metalloberflächen. Auf Halbleiteroberflächen wird die Metallabscheidung deutlich schwieriger mit steigender Bandlücke. Auf Isolatoren wird die Abscheidung oft durch Fremdkeime ausgelöst.

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen auf Halbleitern zieht eine beachtliche Aufmerksamkeit auf sich, was auf ihre Bedeutung für die Herstellung von Metall / Halbleiter-Kontakten zurückzuführen ist. Der energetische Zustand des Substrats, die Startbedingungen der Nukleation und die Wachstumskinetik spielen eine entscheidende Rolle für die Festsetzung der Struktur und die Haftung der abgeschiedenen Metalle [12, 11, 60, 61, 91, 92]. Im Gegensatz zu ihrer theoretischen und praktischen Bedeutung ist die elektrochemische Keim-

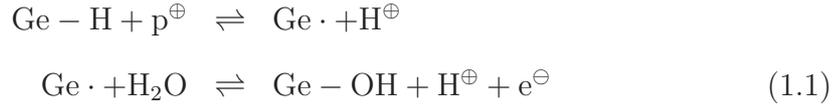
1. Einleitung

Die Bildung von Metallen auf Halbleitersubstraten ist bisher wenig untersucht worden [6, 2, 3, 81, 100, 78, 76, 102, 69, 70, 71, 93, 45]. Die Keimbildungskinetik wurde untersucht für den Fall der Metallabscheidung auf n-GaAs [81, 100] und n-Si [78, 76, 102, 69, 70, 71, 93, 45]. In diesen Untersuchungen ist über die Analyse der experimentellen Stromdichtetransienten, die unter Bedingungen der progressiven Keimbildung aufgenommen worden sind, die Nukleationsrate bestimmt worden. Die Gruppe-IV-Elemente sind wichtige Substrate für die elektrochemische Mikrosystemtechnologie. Die Metallabscheidung auf dem Halbmetall Graphit ist ab und zu untersucht worden, aber es ist nicht sehr gebräuchlich als Substrat. Silizium, Titan und andere Gruppe-IV-Elemente spielen eine wichtige Rolle in der Mikrosystemtechnologie aufgrund der mechanischen und chemischen Stabilität der Wafer, wobei die elektronischen Eigenschaften ihrer Oberflächen sich sehr stark unterscheiden. Die Bandlücke des Oberflächenoxids von Titan zum Beispiel kann durch verschiedene chemische Prozesse modifiziert werden. Im LIGA-Verfahren werden mit Titan bedeckte Siliziumwafer benutzt. Sie werden durch ein unstöchiometrisches rauhes Titanoxid [87] verändert. Titan, das mit einem halbleitenden Oxid bedeckt ist, kann so mikrostrukturiert werden, um lokal in diesen Mikrostrukturen Metalle abzuscheiden [101].

Die Oberfläche von kovalenten Halbleitern wie Silizium und Germanium ist im Elektrolyten mit adsorbierten Wasserstoff und Hydroxidgruppen durch kovalente Bindungen abgesättigt. Diese unterschiedlichen Oberflächenzustände können einen starken Einfluss auf die Kinetik und den Mechanismus der elektrochemischen Metallabscheidung haben. Im Fall des Siliziums wird eine hydridterminierte Oberfläche in einer $\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$ -Lösung gebildet, die in Elektrolyten mit einem pH-Wert bis zu 8 und bei Potentialen negativer als das Ruhepotential sogar bis zu einem Wert von $pH = 14$ stabil ist [69]. Unter anodischer Belastung oxidiert die Siliziumhydridschicht irreversibel und es bildet sich eine passivierende Siliziumdioxidschicht.

Im Gegensatz dazu ist das elektrochemische Verhalten von Germaniumelektroden

in wässrigen Elektrolyten komplexer. Schon früh wurde es mit elektrochemischen Standardmethoden untersucht [10, 96, 34]. Während einer kathodischen Polarisation verändert sich die hydroxidterminierte Oberfläche [28] langsam in einem Zweischnittmechanismus [24, 25] in eine hydridbedeckte [23] (Gleichung 4.1).



In dieser Reaktion sind Germaniumradikale als freie Oberflächenradikale oder Oberflächenzustände [57] und Löcher beteiligt. Gerischer et al. demonstrierten, dass im Prozess der Bildung einer Hydridoberfläche Elektronen verbraucht werden und Löcher entstehen. Sie fanden einen hinreichenden Beweis für das Vorhandensein von Oberflächenzuständen, die durch Radikale entstehen [25]. Aus Kapazitätsmessungen wurde angenommen, dass eine gemischte Oberfläche mit Hydrid- und Hydroxidgruppen über einen weiten Potentialbereich stabil ist. Eine Oberflächenzustandsdichte von $N_{SS} \approx 10^{10} \text{cm}^{-2}$ wurde aus Oberflächenrekombinationsexperimenten bestimmt, wobei der exakte Wert stark abhängig von der Oberflächenpräparation [57] war. Dieses elektrochemische Verhalten des Germaniums bietet die Möglichkeit, den Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Keimbildung der elektrochemischen Metallabscheidung zu untersuchen.

Abbildung 1.1 zeigt ein REM-Bild von abgeschiedenen Bleiclustern bei der gleichen Überspannung auf einer hydridterminierten und einer hydroxidbedeckten Oberfläche. In der elektrochemischen Mikrosystemtechnologie ist es für die Abscheidung von Metallen wichtig, wie groß die Dichte der Nukleationskeime auf der Oberfläche ist. Denn je größer die Anzahl der Nukleationskeime ist, desto kleiner können die Mikrostrukturen werden, die man durch die Abscheidung erreichen kann. Die Abbildung 1.1 zeigt, dass auf der Hydroxidoberfläche Strukturen in der Dimension von $10\mu\text{m}$ erreicht werden können, aber keine in der Dimension von $1\mu\text{m}$. Auf der Hydridoberfläche dagegen können Mikrostrukturen sowohl in der Dimension von $10\mu\text{m}$ als auch von $1\mu\text{m}$ hergestellt werden, da die Anzahl der

1. Einleitung

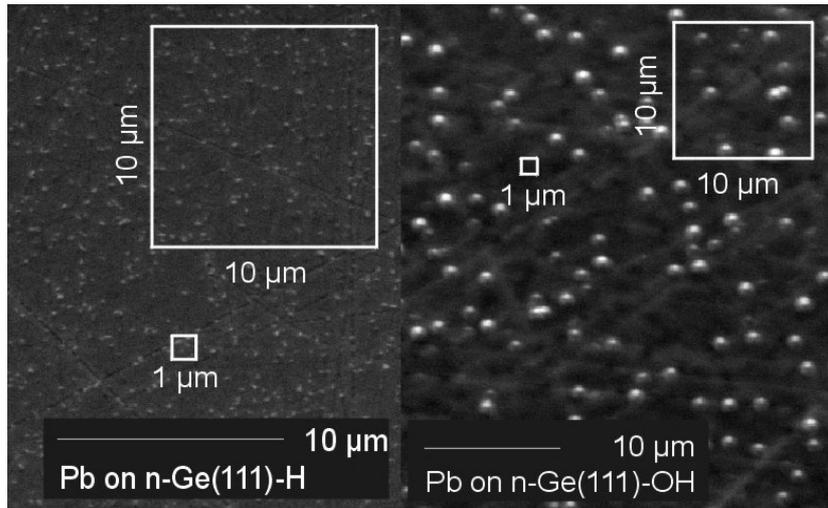


Abbildung 1.1.: REM-Bilder von Bleiclustern abgeschieden auf n-Ge(111)-H und n-Ge(111)-OH. Abgeschieden bei $\eta = -130\text{mV}$

Nukleationskeime auf dieser Oberfläche größer ist.

In dieser Arbeit soll der Einfluss der Oberflächenzustände auf die Nukleationskinetik der elektrochemischen Metallabscheidung untersucht werden. Ein geeignetes System für diese Studien ist Pb/Pb^{2+} , da das Gleichgewichtspotential dieses Systems in einem Potentialbereich liegt, in dem sowohl eine Hydridschicht als auch eine Hydroxidoberfläche nach einer kathodischen oder einer anodischen Polarisation stabil existieren können. Dazu wird die Kinetik der Keimbildung mit Transiententechniken nach unterschiedlichen Nukleationsmodellen untersucht in Abhängigkeit vom Oberflächenverhalten der Germaniumproben und von den Einkristallflächen. Vorher wurde die Kinetik des Übergangs von Hydroxid zum Hydrid und umgekehrt mittels verschiedener potentiostatischer Messmethoden studiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Halbleiterelektrochemie

2.1.1. Theorie der Raumladungsrandschicht

Im Gegensatz zu Metallen ist die Ladungsträgerdichte in Halbleitern erheblich kleiner. Dadurch verteilt sich die resultierende Ladung über eine beträchtliche Distanz unterhalb der Phasengrenze Halbleiter / Elektrolyt. Es wird eine Raumladungsrandschicht gebildet. Die Potential- und Ladungsverteilung über die Helmholtz-, Gouy- und Raumladungsrandschicht sind in verschiedenen Review-Artikeln [54, 29, 73, 74, 55] und Büchern [67, 64, 56] behandelt worden.

Die Potential- und Ladungsverteilung über die Raumladungsrandschicht wird quantitativ durch die Poisson-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d^2 \Delta \phi_{SC}}{dx^2} = -\frac{1}{DD_0} \rho(x) \quad (2.1)$$

wobei die Ladungsdichte gegeben ist durch

$$\rho(x) = e [N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad (2.2)$$

mit x als Abstand von der Oberfläche, N_D und N_A als feste ionisierte Donor- und Akzeptordichten unabhängig von x , die durch die Dotierung des Halbleiters gegeben sind, mit D_0 als Dielektrizitätskonstante des Vakuums, D als Dielektri-

2. Theoretische Grundlagen

zitätszahl, $\Delta\phi_{SC}$ als Potentialabfall über die Raumladungsrandschicht, e als Elementarladung und $n(x)$ und $p(x)$ als Zustandsdichte für Elektronen und Löchern in Abhängigkeit vom Abstand x . Unter Voraussetzung einer Boltzmannverteilung ergibt sich:

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \xrightarrow{x=0} n_S = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \quad (2.3)$$

$$p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \xrightarrow{x=0} p_S = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \quad (2.4)$$

wobei n_0 und p_0 die Elektronen- und Löcherkonzentration im Festkörper sind und n_S und p_S die Elektronen- und Löcherkonzentration an der Oberfläche.

Die Ladung über die Raumladungsschicht des Halbleiters ist proportional zur Feldstärke an der Oberfläche E_S . Durch Integration der Poisson-Gleichung erhält man:

$$Q_{SC} = DD_0 E_S \quad (2.5)$$

Die differentielle Kapazität der Raumladungsrandschicht C_{SC} ist dann definiert als:

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{d(\Delta\phi_{SC})} \quad (2.6)$$

Nach dem Einsetzen von Gleichung 2.5 in Gleichung 2.6 und anschließender Differentiation ist die Kapazität durch folgende Gleichung gegeben:

$$C_{SC} = \frac{DD_0}{L_D} \cosh\left(\frac{e\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

mit k als Boltzmann-Konstante, T als Temperatur und L_D als Debye-Länge, die folgendermaßen definiert ist:

$$L_D = \sqrt{\frac{DD_0 kT}{2Ne^2}} \quad (2.8)$$

mit N als Ladungsträgerkonzentration. Für einen intrinsischen Halbleiter setzt man für N die intrinsische Konzentration n_i ein, für einen n-Halbleiter die Elektronenkonzentration n_0 und für einen p-Halbleiter die Löcherkonzentration p_0 .

Wenn man einen n-Halbleiter als Beispiel betrachtet, so bekommt man nach Gleichung 2.7 einen Kapazitätsverlauf, wie er in Abbildung 2.1 zu sehen ist.

Der Potentialbereich lässt sich in mehrere Teile einteilen:

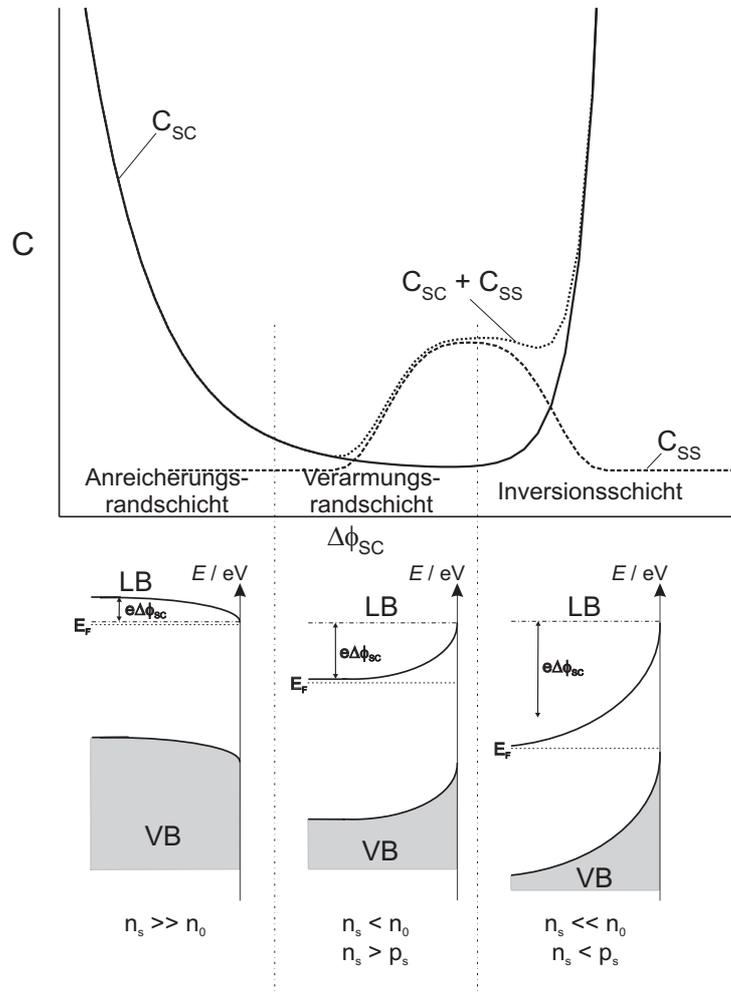


Abbildung 2.1.: Anreicherungs-, Verarmungs- und Inversionsrandschicht an einer Halbleiter-Elektrolyt-Phasengrenze mit Auftreten von Oberflächenzuständen: Kapazität gegen Potentialabfall in der Raumladungsrandschicht $\Delta\phi_{SC}$ (oben); Energiemodelle (unten)

1. Wenn $\Delta\phi_{SC}$ negativ ist, dann wird die Elektronendichte an der Oberfläche sehr viel größer als im Festkörper. In diesem Bereich fällt die Kapazität

2. Theoretische Grundlagen

C_{SC} exponentiell mit kleiner werdenden negativen Potentialänderungen von $\Delta\phi_{SC}$. Dieser Bereich wird Anreicherungsrandschicht genannt.

2. Der mittlere Bereich wird bestimmt durch die Dichte der Majoritätsladungsträger, die an der Oberfläche im Verhältnis zum Festkörper abnimmt. Dieser Bereich, in dem die Kapazität bestimmt wird durch den linearen Teil von Gleichung 2.7 bedingt durch die ionisierten Donatoren, wird Verarmungsrandschicht genannt.
3. Sobald die Konzentration der Löcher an der Oberfläche größer wird als die der Elektronen, steigt die Kapazität C_{SC} wieder exponentiell an. Dieser Bereich wird bestimmt durch die Minoritätsladungsträger und wird Inversionsschicht genannt.
4. Eine Störung des elektronischen Gleichgewichts tritt auf, wenn die Bandlücke sehr groß ist oder die Minoritätsladungsträger in einer Phasengrenzreaktion vernichtet werden, wobei die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion größer sein muss als die zur Bildung der Ladungsträger im Halbleiter. Sie führt nicht zu einer Inversionsschicht, sondern überwiegt gegenüber der Inversionsschicht und verlängert die Verarmungsrandschicht.

Die Verarmungsrandschicht spielt eine wichtige Rolle in der Analyse der Potentialverteilung der Halbleiter–Elektrolyt–Phasengrenze. Wie schon erwähnt, dominiert in dieser Region der lineare Term in Gleichung 2.7 und der exponentielle Teil kann vernachlässigt werden. Grundlegende Arbeiten dazu wurden von Schottky [82, 83] und Mott [66] erbracht. In diesem Fall lässt sich die Kapazität durch die sogenannte Schottky-Mott-Gleichung beschreiben:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2L_D}{DD_0}\right)^2 \left(\frac{e\Delta\phi_{SC}}{kT} - 1\right) \quad (2.9)$$

Da die Halbleitereinkristalle an der Oberfläche unterbrochen sind, ist es möglich, dass Oberflächenzustände energetisch innerhalb der Bandlücke existieren können.

2.1. Halbleiterelektrochemie

Es kann also Ladung in diesen Zuständen gespeichert werden. Die Besetzung durch Elektronen hängt von der Position des Fermi-Niveaus ab. Die Ladung der besetzten Oberflächenzustände ist gegeben durch:

$$Q_{SS} = efN_{SS} \quad (2.10)$$

mit N_{SS} als Zahl der Oberflächenzustände und f als Fermifunktion, definiert als

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{SS}}{kT}\right)} \quad (2.11)$$

Sobald die Ladung der Oberflächenzustände Q_{SS} abhängig vom Potentialabfall in der Raumladungsrandschicht ist, kann die differentielle Kapazität dieser Zustände beschrieben werden durch:

$$C_{SS} = \frac{dQ_{SS}}{d(\Delta\phi_{SC})} = eN_{SS} \frac{df}{d(\Delta\phi_{SC})} \quad (2.12)$$

Der Einfluss von Oberflächenzuständen auf die Kapazitätskurve ist in Abbildung 2.1 als Glockenkurve und in der Summe $C_{SC} + C_{SS}$ zu sehen. Da durch Kapazitätsmessung zur Untersuchung der Phasengrenze nicht nur die Kapazität der Raumladungsrandschicht und der Oberflächenzustände zugänglich ist, sondern auch die Kapazität auf der Elektrolytseite wie die Helmholtzkapazität C_H und die der diffusen Doppelschicht C_d berücksichtigt werden muss, ergibt sich folgende Serienschaltung:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC} + C_{SS}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (2.13)$$

Unter diesen Bedingung kann die Kapazität der Raumladungsrandschicht oder die der Oberflächenzustände nur gemessen werden, wenn C_{SC} oder $C_{SS} < C_H$ und C_d sind.

2.1.2. Elektronentransferreaktionen an Halbleiter / Elektrolyt-Grenzflächen

Elektrochemische Reaktionen an Halbleiterelektroden zeigen eine andere Charakteristik als an Metallelektroden, bedingt durch die Anwesenheit einer Bandlücke

2. Theoretische Grundlagen

und der speziellen Struktur der Doppelschicht an der Phasengrenze Halbleiter–Elektrolyt.

Diese Reaktionen laufen durch das Tunneln von Elektronen zwischen der festen Phase und dem Redoxsystem unter isoenergetischen Bedingungen ab. Sie findet zwischen leeren und gefüllten Elektronenzuständen der gleichen Energie statt. Eine typische Gleichgewichtssituation zwischen einem n-Halbleiter und einem einfachen Redoxsystem ist auf der linken Seite in [Abbildung 2.2](#) dargestellt. Wie in der

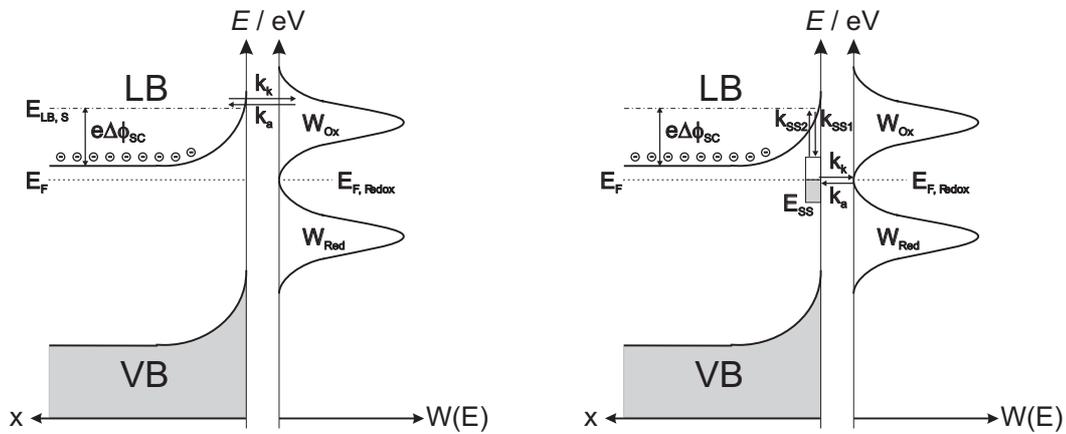


Abbildung 2.2.: Energieschema eines n-Halbleiters und eines einfachen Redoxsystems unter Gleichgewichtsbedingungen; auf der rechten Seite mit Auftreten von monoenergetischen Oberflächenzuständen

Abbildung links zu sehen, erfolgt der Übergang bei der Energie der Leitungsbandkante an der Oberfläche $E_{LB,S}$, also oberhalb der Fermienergie des Redoxsystems $E_{F,Redox}$. Dadurch ist die Aktivierungsenergie für die Elektronentransferreaktion an Halbleitern größer als an Metallen. Modelle zu dieser Reaktion sind von Marcus [48, 49, 50, 51, 52] und Gerischer [18, 19, 20, 21, 22] entwickelt worden, die von vielen anderen Autoren [85, 86, 64, 29, 62, 63] an neue Probleme angepasst worden sind.

Lokalisierte elektronische Zustände beachtlicher Anzahl können auf der Oberfläche existieren. Diese Zustände können vom Abbruch eines ionischen oder ko-

2.1. Halbleiterelektrochemie

valenten Kristalls herkommen. Stufen, Halbkristalllagen und Adsorbate können zu den erwähnten elektronischen Zuständen führen. Solche Zustände mit einem Energieniveau innerhalb der Bandlücke bezeichnet man als Oberflächenzustände. Sie können eine gewichtige Rolle beim Austausch von Majoritätsladungsträgern zwischen dem n-Halbleiter und dem Redoxsystem spielen. Eine typische Gleichgewichtsreaktion zwischen einem n-Halbleiter mit Oberflächenzuständen SS und einem Redoxsystem ist in Abbildung 2.2 auf der rechten Seite dargestellt. Die Oberflächenzustände stellen eine Alternative zum direkten Elektronentransfer vom Leitungsband dar. Für einen n-Halbleiter hat es die Bedeutung, dass das Tunneln der Elektronen bei Energien stattfindet, die niedriger sind als die Leitungsbandkante an der Oberfläche. Modelle für diese Art der Elektronentransferreaktion sind von Vanmaekelbergh [97, 98] beschrieben worden. Der Austausch von Majoritätsladungsträgern zwischen einer Halbleiterelektrode und einem Redoxsystem über vorübergehende Lokalisierung der Ladungsträger in Oberflächenzuständen wird bezeichnet als Elektronentransferreaktion vermittelt durch Oberflächenzustände. Der Austausch der Elektronen über das Tunneln bei der Energie der Leitungsbandkante nennt man einen direkten Austausch.

2.1.2.1. Direkter Elektronenaustausch

Der direkte Elektronenaustausch lässt sich beschreiben durch:



Die Stromdichte i für einen Einelektronenübergang wird aufgrund der Majoritätsladungsträger für einen n-Halbleiter beschrieben durch:

$$i = i_a + i_k \quad (2.15)$$

wobei i_a die Stromdichte für den anodischen Prozess und i_k die Stromdichte für den kathodischen Prozess beschreiben. Dabei werden i_a und i_k definiert durch:

$$i_a = ek_a c_{Red} \quad (2.16)$$

2. Theoretische Grundlagen

$$i_k = -ek_k c_{Ox} \quad (2.17)$$

mit c_{Red} und c_{Ox} für die Konzentrationen der reduzierten und oxidierten Phase, mit k_a und k_k als Geschwindigkeitskonstanten, die folgendermaßen definiert sind:

$$k_a = \nu N_{LB} W_{Red}(E_{LB,S}) \quad (2.18)$$

$$k_k = \nu n_S W_{Ox}(E_{LB,S}) \quad (2.19)$$

In Gleichung 2.18 und 2.19 sind ν ein Frequenzfaktor bei der Energie der Bandkante an der Oberfläche $E_{LB,S}$, $W_{Red}(E_{LB,S})$ und $W_{Ox}(E_{LB,S})$ die Wahrscheinlichkeit bei der Energie $E_{LB,S}$ leere und gefüllte Zustände zu finden, N_{LB} die Konzentration von Zuständen im Leitungsband und n_S die Konzentration der Elektronen an der Oberfläche, die durch Gleichung 2.3 berechnet werden kann. Wenn die Geschwindigkeitskonstante k_a der Oxidationsreaktion sehr klein ist, dann wird die Stromdichte durch die Reduktionsreaktion bestimmt und man erhält mit Gleichung 2.3:

$$i = -ek'_k c_{Ox} n_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \quad (2.20)$$

2.1.2.2. Elektronenaustausch via Oberflächenzustände

Der Elektronenaustausch via Oberflächenzustände lässt sich vereinfacht durch folgende Reaktionsgleichungen darstellen:



Der erste Teilschritt besteht aus der Übernahme eines Elektrons vom Leitungsband in einen leeren Oberflächenzustand SS_0 . Dieser Prozess führt zu einer Stromdichte i_k^{SC} durch die Raumladungsrandschicht, die durch Gleichung 2.23 beschrieben wird:

$$i_k^{SC} = -ek_{SS1} n_S N_{SS} (1 - \theta) \quad (2.23)$$

2.1. Halbleiterelektrochemie

mit k_{SS1} als Geschwindigkeitskonstante, N_{SS} als Konzentration der Oberflächenzustände und θ als Besetzungsgrad dieser Zustände. Der entgegengesetzte Prozess ist die thermische Anregung eines Elektrons von einem besetzten Zustand in das Leitungsband. Er führt ebenso zu einer anodischen Stromdichte i_a^{SC} mit

$$i_a^{SC} = ek_{SS2}N_{SS}\theta \quad (2.24)$$

Der zweite Teilschritt beschreibt den Tunnelprozess eines Elektrons durch die Helmholtzschicht (Glg. 2.22). Dabei geht ein Elektron aus einem besetzten Oberflächenzustand in einen leeren Zustand des Redoxsystems mit der gleichen Energie über, was einer kathodischen Stromdichte i_k^H (Glg. 2.25) entspricht:

$$i_k^H = -ek_k\theta c_{Ox} \quad (2.25)$$

Dabei ist k_k die elektrochemische Geschwindigkeitskonstante, welche definiert ist durch:

$$k_k = \nu' N_{SS} W_{Ox}(E_{SS}) \quad (2.26)$$

In Gleichung 2.26 ist ν' der Frequenzfaktor für das Tunneln zu und von einem Oberflächenzustand. Auch der Prozess des Übergangs eines Elektrons vom Redoxsystem zu einem Oberflächenzustand erzeugt einen anodischen Strom i_a^H :

$$i_a^H = ek_a(1 - \theta) c_{Red} \quad (2.27)$$

mit:

$$k_a = \nu' N_{SS} W_{Red}(E_{SS}) \quad (2.28)$$

Man erhält für den Gesamtstrom aus den beiden Teilprozessen (Gln. 2.21 und 2.22) folgende Beziehung:

$$i = i_k^{SC} + i_a^{SC} = i_k^H + i_a^H \quad (2.29)$$

2.2. Theorie der Metallabscheidung

Gleichung 2.30 beschreibt die Reaktion der elektrochemischen Abscheidung oder Auflösung eines Metalls (Me):



mit Me_e^{z+} als gelöste Metallionen im Elektrolyten, Me_m^{z+} repräsentiert die Metallionen in der 3D Metallphase, die mit Elektronen e^- im Metallgitter durch Gleichung 2.31 verbunden sind.

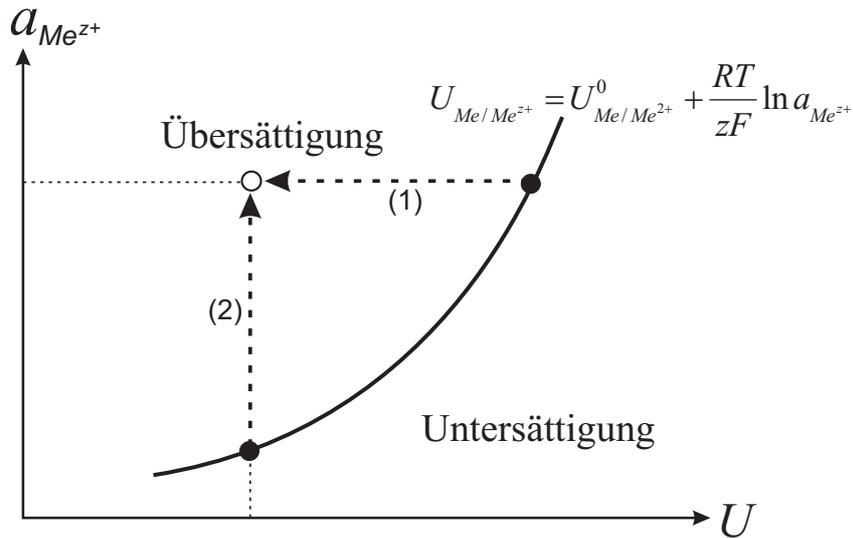


Am sogenannten Nernst-Potential $U_{Me/Me^{z+}}$ befindet sich die Reaktion 2.31 im Gleichgewicht, welches durch $\tilde{\mu}_{Me^{z+}}^e = \tilde{\mu}_{Me^{z+}}^m$ definiert ist. Die Abweichung vom Gleichgewichtszustand ($\Delta\tilde{\mu}_0\tilde{\mu}_{Me^{z+}}^e - \tilde{\mu}_{Me^{z+}}^m$) hängt mit dem angelegten Elektrodenpotential U zusammen:

$$\Delta\tilde{\mu} = -zF(U - U_{Me/Me^{z+}}) = -zF\eta \quad (2.32)$$

mit η als Überspannung und stellt die treibende Kraft für den Phasenübergang dar [91]. Wenn die Kinetik der Metallabscheidung und -auflösung nicht durch den Ladungstransfer, die Diffusion und die Migration oder durch zusätzliche chemische Reaktionsschritte kontrolliert wird, ist die Überspannung gleichbedeutend mit der Kristallisationsüberspannung und Gleichung 2.32 definiert die Übersättigung ($\Delta\tilde{\mu} > 0$ für $\eta < 0$) oder die Untersättigung ($\Delta\tilde{\mu} < 0$ für $\eta > 0$) im System (siehe Abb. 2.3 [91, 11]). Die treibende Kraft für die Übersättigung kann in einem elektrochemischen System auf zwei verschiedene Arten erreicht werden. Abbildung 2.3 zeigt die für eine Übersättigung benötigte treibende Kraft. Die Kurve definiert den Gleichgewichtszustand durch die Nernst Gleichung:

$$U_{Me/Me^{z+}} = U_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (2.33)$$

Abbildung 2.3.: Übersättigung in Abhängigkeit von Aktivität a und Potential U

Um zu einer Übersättigung zu kommen kann entweder das angelegte Potential U bei $a_{Me^{z+}} = \textit{konstant}$ (Weg 1) oder die Aktivität $a_{Me^{z+}}$ der abzuschleichen Metallionen im Elektrolyten bei $U = \textit{konstant}$ (Weg 2) geändert werden. Die zweite Methode hat den Vorteil, dass das angelegte Potential konstant bleibt und so eine bessere Kontrolle über die stattfindenden Reaktionen ausgeübt werden kann.

2.2.1. Thermodynamische Aspekte

Die Bildung von kondensierten Phasen in übersättigten Systemen ist ein Übergang 1. Ordnung, bei dem Nukleationsphänomene beteiligt sind. Das Initialstadium dieses Prozesses ist bestimmt durch die Bildung kleiner Cluster von Einzelpartikeln (z.B. Atome, Ionen oder Moleküle) der neuen Phase [11]. Die Gibbs-Energie für die Entstehung eines Clusters, bestehend aus einer Anzahl N von Metallatomen, kann generell durch folgende Gleichung beschrieben werden:

2. Theoretische Grundlagen

$$\Delta G(N) = \Phi(N) - \frac{N}{N_A} \Delta \tilde{\mu} \quad (2.34)$$

wobei N_A die Avogadro-Konstante ist und $\Phi(N)$ die Energieverhältnisse repräsentiert, die mit der Entstehung einer neuen Phasengrenze und mit der Abweichung der Struktur und/oder der Wechselwirkungen der einzelnen Teilchen des kleinen Clusters von der abgeschiedenen Bulkphase einher geht.

In einem übersättigten System ($\Delta \tilde{\mu} > 0$) fällt der zweite Term in Gleichung 2.34, $-\frac{N}{N_A} \Delta \tilde{\mu}$, linear mit der Anzahl der Teilchen N , während der erste Term, $\Phi(N)$, im einfachsten Fall proportional zur Oberfläche des Keims ist und mit der Anzahl der Teilchen N ansteigt. Für kleine N wird der erste Term dominierend und Bildung und Wachstum können nur stattfinden als Ergebnis thermischer Fluktuationen im Sinn der statistischen Thermodynamik. Für große N wird der zweite Term dominierend und die Keime können spontan wachsen. Für eine vorgegebene Übersättigung zeigt $\Delta G(N)$ ein Maximum bei einigen kritischen Werten von $N = N_{krit}$. Der kritische Keim mit der Anzahl von Teilchen N_{krit} befindet sich in einem metastabilen Gleichgewicht mit der umgebenen Phase, z.B. ist die Wahrscheinlichkeit für das weitere Wachstum des kritischen Keims genauso groß wie für das Verschwinden des Keims.

Die Energiebarriere ΔG_{krit} für die Nukleation und die Größe des Nukleus N_{krit} werden bestimmt durch die Maximumsbedingung, $[d\Delta G(N)/dN]_{N=N_{krit}} = 0$, und können aus Gleichung 2.34 mittels zwei verschiedenen theoretischen Ansätzen berechnet werden [91, 11, 94, 59].

Im klassischen Ansatz ist $\Phi(N)$ abhängig von verschiedenen Oberflächenenergietermen. Unter Berücksichtigung einer dreidimensionalen geometrischen Form für den Keim kann die totale Oberflächenenergie eines Kristallits in Kontakt mit einem Fremdsubstrat beschrieben werden durch:

$$\Phi = \Phi_{3D} = \sum_{i \neq j^*} \sigma_i A_i + A_{j^*} (\sigma_j - \beta) \quad (2.35)$$

2.2. Theorie der Metallabscheidung

mit σ_i für die spezifische Oberflächenenergie der Kristallitflächen, σ_j für die spezifische Oberflächenenergie der Kristallitfläche in Kontakt mit dem Substrat, A_i und A_j für die Fläche der Kristallitflächen i und der Grenzfläche Kristallit / Substrat j^* und β für die spezifische Adhäsionsenergie. Durch Einführung einer durchschnittlichen Oberflächenenergie $\sigma = \Phi_{3D} / \sum_i A_i$ erhält man aus Gleichung 2.34 und 2.35 für die Bildungsenergie ΔG_{krit} und für die Größe N_{krit} eines dreidimensionalen Nukleus

$$\Delta G_{krit} = \frac{4BV_m^2\sigma^3}{27(\Delta\tilde{\mu})^2} \quad (2.36)$$

$$N_{krit} = \frac{8BN_A V_m^2\sigma^3}{27(\Delta\tilde{\mu})^3} \quad (2.37)$$

mit V_m für das Molvolumen der abgeschiedenen neuen Phase und B als von der geometrischen Form des Kristallits abhängigen Faktor ($B = 6^2\pi$ für eine sphärische Form und $B = 6^3$ für eine kubische). Gleichung 2.37 stimmt mit der sogenannten Gibbs–Thomson–Gleichung überein, die Stabilitätsbereiche für eine unendlich ausgedehnte, abgeschiedene dreidimensionale Phase und für kleine dreidimensionale Keime endlicher Größe angibt.

Die Gleichungen 2.36 und 2.37 können nicht für Keime, die nur aus einer sehr kleinen Anzahl von Atomen bestehen, verwendet werden, da dann die Verwendung von makroskopischen Größen wie die spezifische Oberflächenenergie ihre physikalische Bedeutung verlieren. In diesem Fall wird von dem atomistischen Ansatz [91, 11, 94, 59] gebrauch gemacht, und die Gibbs-Energie kann berechnet werden zu:

$$\Phi(N) = N\phi_{Kink} - \sum_{i=1}^N \phi_i \quad (2.38)$$

mit ϕ_{Kink} als Bindungsenergie in der Halbkristallage (Kink) und $\sum_{i=1}^N \phi_i$ als Dissoziationsenergie eines Clusters, welche die Wechselwirkungsenergien zwischen

2. Theoretische Grundlagen

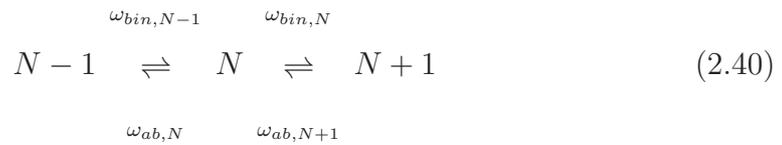
den einzelnen Teilchen untereinander und zwischen Cluster und Substrat beinhaltet. $\Phi(N)$ repräsentiert die Differenz zwischen den Wechselwirkungsenergien der Anzahl N der einzelnen Teilchen in einer festen Phase mit denen in einem Cluster. Im Gegensatz zum klassischen Modell zeigen Rechnungen, dass die kritische Größe des Keims N_{krit} , die durch das Maximum der Gibbs-Energie bestimmt wird, in einem relativ großen Übersättigungsbereich konstant bleibt, in dem ΔG_{krit} gegeben ist durch:

$$\Delta G_{krit} = -\frac{N_{krit}}{N_A} \Delta \tilde{\mu} + N_{krit} \phi_{Kink} - \sum_{i=1}^{N_{krit}} \phi_i \quad (2.39)$$

Ein großer Vorteil der atomistischen Theorie ist die Möglichkeit, Strukturen und Wechselwirkungen zwischen den Atomen, die sich für Keime und feste Phasen unterscheiden, in die Berechnungen mit einzubeziehen.

2.2.2. Kinetische Aspekte

In der Nukleationstheorie wird die Bildung von Keimen verschiedener Größe beschrieben durch einen Satz bimolekularer Reaktionen des Typs



Die Geschwindigkeit für einen Übergang von einem Keim der Größe N zu einem größeren ($N+1$) oder zu einem kleineren ($N-1$) wird bestimmt durch die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für die Bindung $\omega_{bin,N}$ oder für die Abtrennung $\omega_{ab,N}$ eines Atoms zu oder von einem Keim. Die Zeitabhängigkeit der Konzentration der verschieden großen Nuklei ist gegeben durch einen Satz von Differentialgleichungen. Die Nukleationsgeschwindigkeit J ist definiert durch den Nettofluss von Keimen bis zur kritischen Größe. Die Lösung des Problems ergibt

2.2. Theorie der Metallabscheidung

für die Nukleationsgeschwindigkeit im Gleichgewichtszustand [91, 11, 94, 59]:

$$J = \omega_{bin, N_{krit}} N_0 \Gamma \exp\left(-\frac{\Delta G_{krit}}{kT}\right) \quad (2.41)$$

mit $\omega_{bin, N_{krit}}$ als Wahrscheinlichkeit für die Bindung eines einzelnen Atoms zu einem Keim mit kritischer Größe und mit N_0 als Anzahl möglicher Nukleationsstellen auf dem Substrat für den Fall der heterogenen Nukleation. Der Ungleichgewichts- oder Zeldovich-Faktor Γ ist eine schwächer werdende Funktion der Übersättigung und liegt gewöhnlich in der Größenordnung von 10^{-2} . Für große Nuklei kann ΔG_{krit} aus Gleichung 2.36 entnommen werden, bei kleinen kritischen Keimen sollte der atomistische Ansatz benutzt werden. Gleichung 2.42 sagt hierbei eine lineare Beziehung zwischen $\ln J$ und $\Delta\tilde{\mu}$ im Übersättigungsbereich voraus, in dem die Größe des kritischen Keims konstant bleibt. Die Anzahl der Atome im kritischen Keim kann mit einer ausreichenden Genauigkeit durch folgende Beziehung bestimmt werden [91, 11, 39]:

$$\frac{d \ln J}{d \Delta\tilde{\mu}} = \frac{N_{krit}}{RT} \quad (2.42)$$

Gleichung 2.42 vernachlässigt die Abhängigkeit des präexponentiellen Faktors $\omega_{bin, N_{krit}} \Gamma$ in Gleichung 2.41, aber sie kann durchaus verwendet werden ohne Auswirkungen auf die Größe und die Form des Nukleus.

Ein charakteristisches Merkmal jedes Nukleationsprozesses ist die Existenz einer kritischen Übersättigung $\Delta\tilde{\mu}_{krit}$. Die Nukleationsgeschwindigkeit ist praktisch Null bei Übersättigungen kleiner der kritischen Übersättigung ($\Delta\tilde{\mu}_{krit} > \Delta\tilde{\mu}$) und steigt exponentiell bei $\Delta\tilde{\mu}_{krit} < \Delta\tilde{\mu}$. Dabei muss beachtet werden, dass $\Delta\tilde{\mu}_{krit}$ nicht als charakteristische Größe für ein System betrachtet werden kann, da sein Wert abhängig von der beobachteten Zeitskala und von der experimentellen Technik zur Detektierung der Nukleation ist.

Nukleation auf Substraten findet bevorzugt auf Nukleationsstellen statt. Der Prozess der Nukleation auf einem Substrat mit einer konstanten Anzahl N_0 von

2. Theoretische Grundlagen

zufällig verteilten aktiven Nukleationsstellen der gleichen Art kann durch ein Gesetz erster Ordnung beschrieben werden [17, 32]:

$$N_{Nuk}(t) = N_0 [1 - \exp(-f_{Nuk}t)] \quad (2.43)$$

mit $N_{Nuk}(t)$ als Zahl der Keime, z.B. der Anzahl von Nukleationsstellen, auf der sich ein Keim zum Zeitpunkt t gebildet hat, und f_{Nuk} als Wahrscheinlichkeit der Nukleation auf der Nukleationsstelle. Ist f_{Nuk} sehr groß, dann sind alle Nukleationsstellen N_0 mit Nuklei besetzt. Diesen Fall nennt man instantane Nukleation, und die zugehörige Nukleationsgeschwindigkeit kann durch $dN_{Nuk}/dt = N_0\delta(t)$ ausgedrückt werden, wobei $\delta(t)$ die Dirac'sche Deltafunktion ist ($\delta(t) = 1$ bei $t = 0$ und $\delta(t) = 0$ bei $t > 0$). Bei relativ kleinen Werten von f_{Nuk} werden die Keime progressiv mit der Zeit auf den Nukleationsstellen gebildet. Diese progressive Nukleation ist charakterisiert durch die Nukleationsrate $dN_{Nuk}/dt = N_0f_{Nuk} = J$.

Bei relativ großen Übersättigungen bildet sich eine neue Phase auf Fremdsubstraten durch mehrfache Nukleation und Wachstum. Im Fall der elektrochemischen Phasenbildung ist die Stromdichte i_{free} , die durch die Nukleation und das Wachstum isolierter, voneinander unabhängiger Inseln ohne Berücksichtigung von Überlappungseffekten und der Nukleation auf der Oberfläche schon gebildeter Inseln resultiert, gegeben durch das Faltungsprodukt (*):

$$i_{free}(t) = I_1 * (t) \left(\frac{dN_{Nuk}}{dt} \right) \quad (2.44)$$

mit I_1 als Strom durch Wachstum einer isolierten Insel und dN_{Nuk}/dt als Nukleationsgeschwindigkeit definiert durch Gleichung 2.43. Der Wachstumsstrom I_1 hängt zusammen mit der normalen und lateralen Wachstumsrate, welche die bevorzugte Wachstumsrichtung und -form (1D, 2D, 3D) der Inseln bestimmt. Die $i_{free} - t$ -Beziehung ist abhängig von dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Abscheidung (Charge Transfer, Diffusion, Migration) und vom Nukleations-

2.2. Theorie der Metallabscheidung

typ (progressive und instantane Nukleation). Typische $i_{free} - t$ -Ausdrücke, die man auf der Basis von Gleichung 2.44 erhält, sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst [17, 32, 35, 40]. Die Bedingungen, die durch Gleichung 2.44 beschrieben werden, können nur im Initialstadium der Abscheidung realisiert werden, also bei relativ

Tabelle 2.1.: Initialstromdichte, $|i_{free}|$, als Funktion der Zeit t für unterschiedliche Wachstumsarten, geschwindigkeitsbestimmende Schritte und Nukleationstypen

Art	Wachstumsform	geschwindigkeitsbestimmender Schritt	Nukleationstyp	$ i_{free}(t) $
1D	Nadeln	Ladungstransfer	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} r_N^2 N_0 v_n$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} r_N^2 J v_n t$
2D	Scheibe	Ladungstransfer	instantan	$2\pi \frac{zF}{V_m} h N_0 v_l^2 t$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} r_N^2 J v_l^2 t$
		zylindrische Diffusion	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} h N_0 D \Theta_1^2$
			progressiv	$\pi \frac{zF}{V_m} h \Theta_1^2 J t$
3D	Halbkugel	Ladungstransfer	instantan	$2\pi \frac{zF}{V_m} N_0 v^3 t^2$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} J v^3 t^3$
		Diffusion	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} N_0 t^{1/2}$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_2^3 D^{3/2} J t^{3/2}$
		Migration	instantan	$\pi \frac{zF}{V_m} \Theta_3^3 \kappa^{3/2} N_0 t^{1/2}$
			progressiv	$\frac{2}{3} \pi \frac{zF}{V_m} \Theta_3^3 \kappa^{3/2} J t^{3/2}$

V_m als Molvolumen, N_0 als Zahl der Nukleationsstellen, J als Nukleationsgeschwindigkeit, v_n und v_l als normale und laterale Wachstumsgeschwindigkeit, v als Wachstumsgeschwindigkeit bei hemisphärischem Wachstum, r_N als Radius der wachsenden Nadeln, h als Höhe der wachsenden Scheiben, Θ_1 , Θ_1 und Θ_3 als Terme definiert in [32, 40], D als Diffusionskoeffizient, κ als Elektrolytleitfähigkeit

2. Theoretische Grundlagen

kleinen Zeiten. Bei längeren Zeiten müssen Effekte verbunden mit der Behinderung und Überlappung der wachsenden Inseln berücksichtigt werden. Unter der Annahme einer zufälligen räumlichen Verteilung der Keime kann die tatsächliche Teiloberflächenbedeckung $S(t)$ beschrieben werden durch die Avrami-Gleichung:

$$S(t) = 1 - \exp[-S_{ex}(t)] \quad (2.45)$$

mit $S_{ex}(t)$ als die sogenannte vergrößerte Teiloberflächenbedeckung entsprechend zu einem Inselwachstum ohne Überlappung. Diese Beziehung wurde von verschiedenen Autoren benutzt, um die Störung des Inselwachstums und / oder ihrer auftretenden Zonen zu begründen [17, 32, 35, 40, 1, 31, 80]. Die Kinetik der Metallabscheidung für den Fall von progressiver (Glg. 2.46) und instantaner (Glg. 2.47) dreidimensionaler Keimbildung mit diffusionskontrolliertem Wachstum ist gegeben zu [80]:

$$I(t) = \frac{zF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2}{3}aN_0\pi\sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}Dt^2\right) \right] \quad (2.46)$$

$$I(t) = \frac{zF\sqrt{D}c}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-N_0\pi\sqrt{\frac{8\pi c_{Me^{z+}}M}{\rho}}Dt\right) \right] \quad (2.47)$$

mit M als Molmasse des Metalls, $c_{Me^{z+}}$ als Konzentration der Metallionen, D als Diffusionskoeffizient der Metallionen und ρ als Dichte des abgeschiedenen Metalls

2.2.3. Spezifische Aspekte der Metallabscheidung auf Halbleitern

Der erste Schritt der elektrochemischen Abscheidung von Metallen ist die Bildung eines einzelnen Adatoms. Wie schon diskutiert, wird für die Initiation eines Nukleationsprozesses, der mit einer messbaren Geschwindigkeit auftritt, eine kritische Übersättigung benötigt, z.B. eine kritische Adatomkonzentration. Im Initialstadium der elektrochemischen Abscheidung von Metallen auf Fremdsubstraten ist der Abscheidungsmechanismus abhängig von der Wechselwirkung des

2.2. Theorie der Metallabscheidung

Metalls mit dem Substrat [92, 11]. In Systemen mit schwacher Wechselwirkung zwischen Metall und Substrat beginnt die Metallabscheidung bei Übersättigungen ($\Delta\tilde{\mu} > 0$) im Überpotentialbereich $U < U_{Me/Me^{z+}}$ mit anschließendem dreidimensionalem Inselwachstum (Volmer–Weber–Wachstum). Im Fall einer starken Wechselwirkung zwischen Metall und Substrat startet die Metallabscheidung bei Untersättigung ($\Delta\tilde{\mu} < 0$) für Unterpotentialabscheidung (UPD) bei $U > U_{Me/Me^{z+}}$ mit Bildung einer zweidimensionalen Monoschicht. In Abhängigkeit vom Metall–Substrat–Misfit folgt die Abscheidung bei kleinen Überspannungen einem Frank–van–der–Merve–Wachstum (Schicht für Schicht Wachstum) oder einem Stranski–Krastanov–Wachstum (3D Metallinselbildung und Wachstum auf der 2D Monoschicht). Diese Abscheidungsmechanismen und die involvierten Phasenbildungsphänomene sind in unterschiedlichen Systemen auf Einkristallen als Fremdsubstraten studiert worden [11].

Die elektronischen Verhältnisse des Halbleiters haben einen signifikanten Einfluss auf die Kinetik und den Mechanismus der elektrochemischen Metallabscheidung. In diesem Fall muss besonders das Verhalten der Raumladungsrandschicht des Halbleiters berücksichtigt werden [6, 2, 45]. Abbildung 2.4 illustriert die möglichen Mechanismen für die Abscheidung von Metallen auf einem n-dotierten Halbleiter. Vernachlässigt man den Einfluss der Oberflächenzustände, ist der Mechanismus der Metallabscheidung stark abhängig von der relativen Position des Gleichgewichtspotentials $U_{Me/Me^{z+}}$ unter Berücksichtigung des Flachbandpotentials U_{FB} des Halbleitersubstrats. Für $U_{Me/Me^{z+}} < U_{FB}$ bildet sich eine Anreicherungsrand-schicht bei $U = U_{Me/Me^{z+}}$. Die Abscheidung des Metalls tritt bei kleinen kathodischen Überspannungen wie auf Metallsubstraten auf (Abb. 2.4a). Wenn das Gleichgewichtspotential innerhalb der Bandlücke lokalisiert und positiver als das Flachbandpotential U_{FB} ($U_{Me/Me^{z+}} > U_{FB}$) ist, wird eine Verarmungsrand-schicht im n-Halbleiter gebildet bei $U = U_{Me/Me^{z+}}$. Es sind Potentiale viel negativer als das Flachbandpotential in diesem Fall nötig, um eine ausreichende Elektronendichte an der Oberfläche zu erreichen. Die elektrochemische Abschei-

2. Theoretische Grundlagen

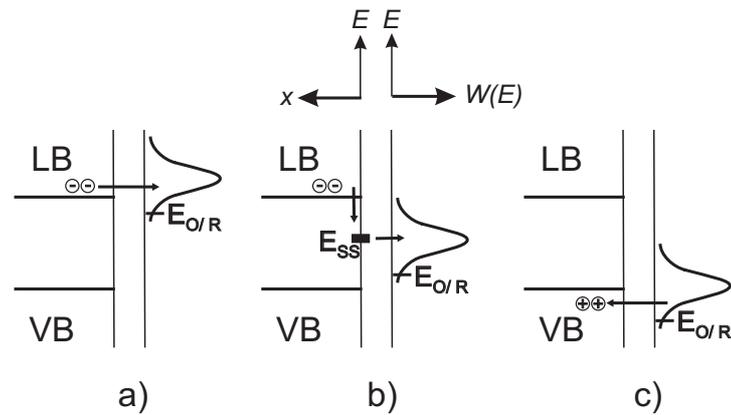


Abbildung 2.4.: Bandschemata für verschiedene Mechanismen für die Metalabscheidung auf n-dotierten Halbleitern: a) Elektronentransfer vom Leitungsband zum Metall/Metallionenpaar, b) Elektronentransfer über Oberflächenzustände, c) Injektion von Löchern vom Metall/Metallionenpaar ins Valenzband

dung findet in diesem System erst bei hohen Überspannungen statt.

In [Abbildung 2.4b](#) läuft der Mechanismus der Metallabscheidung auf dem n-Halbleiter über elektronisch aktive Oberflächenzustände innerhalb der Bandlücke ab. Der Mechanismus läuft über zwei Stufen ab. Nach der Übernahme von Elektronen des Leitungsbandes durch die Oberflächenzustände findet der Transfer der Elektronen in die Lösung statt.

Bei einem Edelmetall/Metallionenpaar mit einem positiven Gleichgewichtspotential ($U_{Me/Me^{z+}} \gg U_{FB}$) überlappen die Energiezustände des Metallions mit dem Valenzband. Die Metallabscheidung läuft im Dunkeln durch Injektion von Löchern vom Metallion in das Valenzband sowohl auf n- als auch auf p-Halbleitern ab ([Abb. 2.4c](#)). In einem n-Halbleiter können die Löcher mit Elektronen aus dem Leitungsband rekombinieren, was zu einem Abscheidungsstrom führt.

3. Experimentelles

3.1. Elektroden

Alle Messungen wurden an monokristallinem n-Germanium durchgeführt. Es wurden dabei Einkristalle mit den Flächen (111), (110) und (100) der Firma ppm Pure Metal GmbH verwendet. Sie haben eine Leitfähigkeit von $\rho = 20\Omega\text{cm}$, was einer Donatorenkonzentration von $N_D = 2 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$ entspricht. Die Germaniumproben wurden mittels EBSD (**E**lectron **B**ack**S**cattering **D**iffraction) auf die korrekte Angabe der Einkristallfläche überprüft. Abbildung 3.1 zeigt die entsprechenden Aufnahmen mittels EBSD und die dazugehörigen Einkristallobertflächen. Die Elektroden wurden vor jeder Messung mittels Diamantspray verschiedener Körnung ausgehend von $6\ \mu\text{m}$ über $1\ \mu\text{m}$ bis hin zu $0.1\ \mu\text{m}$ mechanisch poliert. Anschließend wurden die Germaniumscheiben im Ultraschallbad jeweils in Ethanol gereinigt. Danach wurden sie in CP4a, einer Mischung aus HF , HNO_3 und CH_3COOH im Verhältnis 3:5:3, bei 70°C 1–2 min [37]. chemisch geätzt. Hinterher wurden die Elektroden mit Aceton und Ethanol gespült. Für die Messungen wurden die Proben in einen Teflonhalter (siehe Abb. 3.2) gespannt. Der für die elektrochemischen Messungen notwendige Ohmsche Kontakt wurde durch Aufbringen eines Gallium–Indium–Eutektikums auf die unpolierte Seite der n-Ge-Substrate erzeugt.

3. Experimentelles

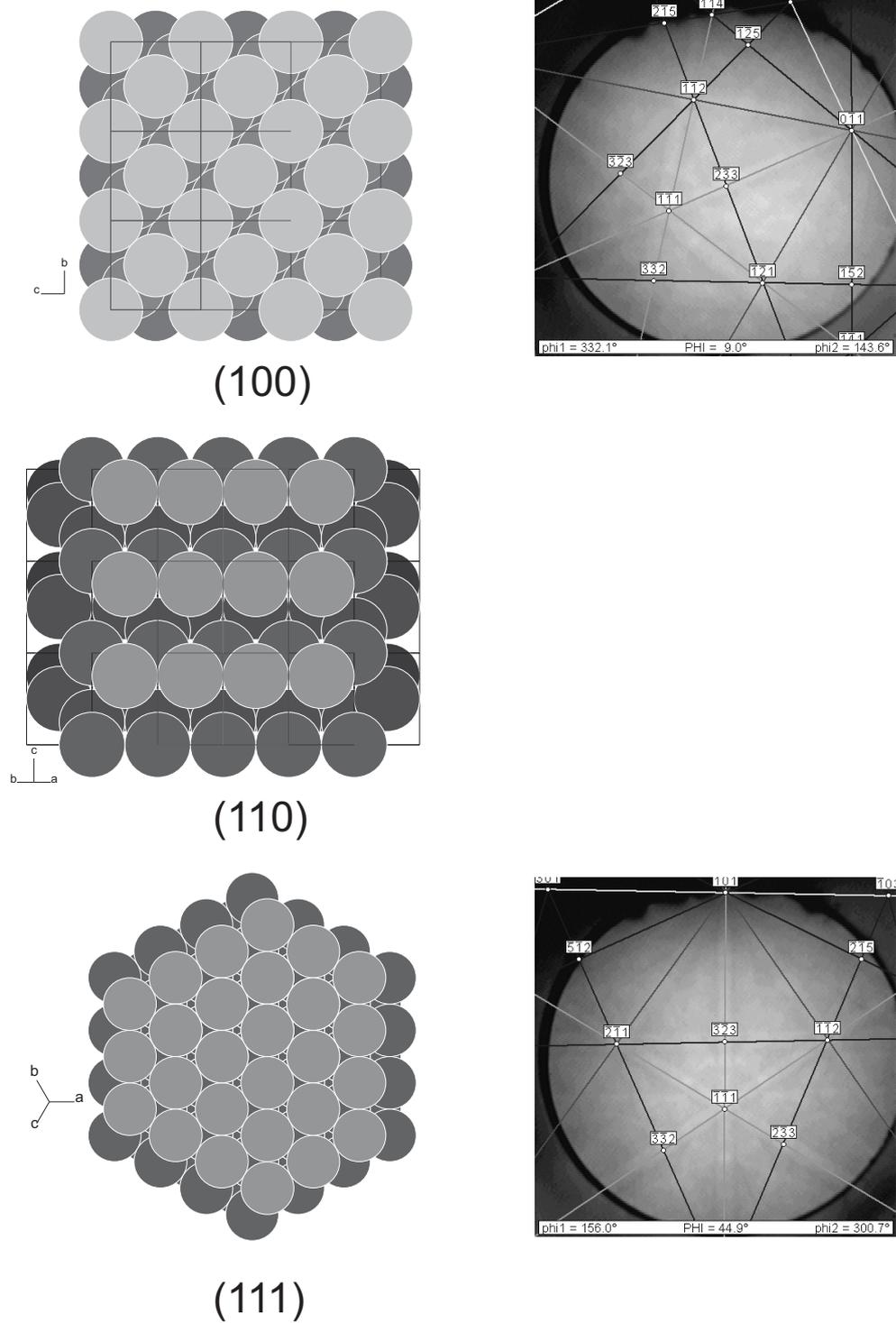


Abbildung 3.1.: Einkristalloberflächen der (100)–, (110)– und (111)–Orientierung links im Modell und rechts die entsprechenden EBSD–Aufnahmen von diesen Flächen

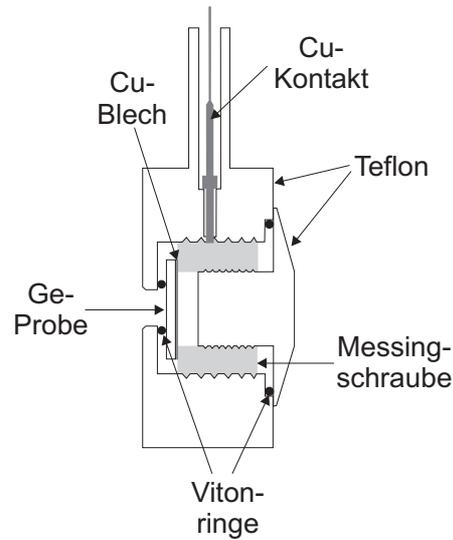


Abbildung 3.2.: Schematischer Aufbau des Elektrodenhalters

3.2. Physikalische Grundlagen

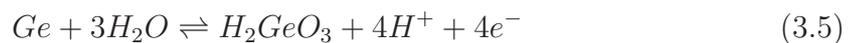
Lovrecek, Bockris und Pourbaix berechneten Elektrodenpotentiale für verschiedene Gleichgewichte im System Germanium–wässriger Elektrolyt [47, 77]. Pourbaix stellte aus diesen Gleichungen ein Potential–pH–Diagramm (Abb. 3.3) zusammen. Das Diagramm wird durch folgende Gleichungen beschrieben:



$$\log \frac{(HGeO_3^-)}{(H_2GeO_3)} = 8.52 + pH \quad (3.2)$$



$$\log \frac{(GeO_3^{2-})}{(HGeO_3^-)} = 12.72 + pH \quad (3.4)$$



$$U_0 = -0.202V - 0.059V \cdot pH \quad (3.6)$$

Tabelle 3.1 zeigt ein paar wichtige physikalische Daten von Germanium.

3. Experimentelles

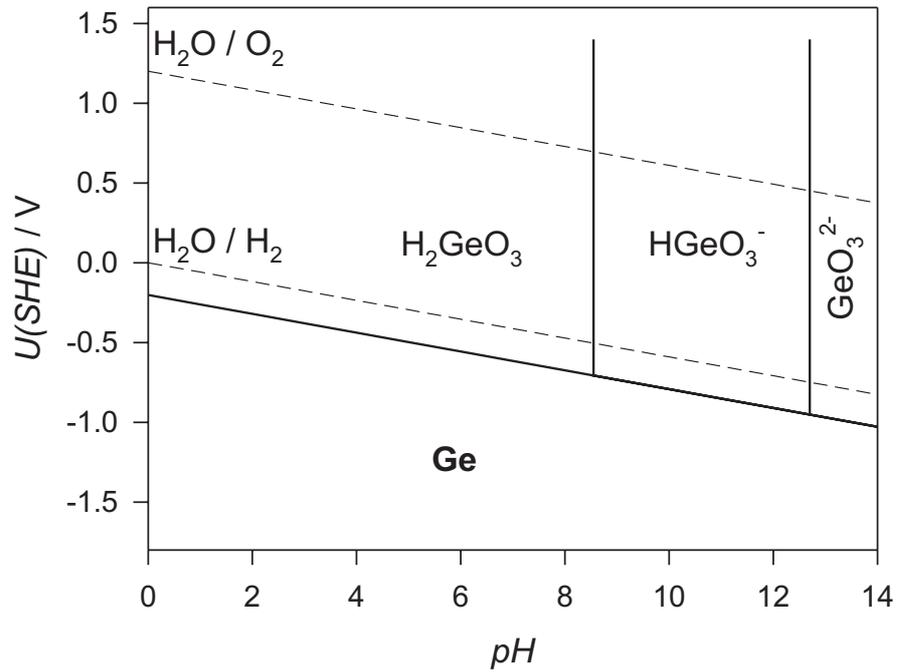


Abbildung 3.3.: Potential-pH-Diagramm für das System Germanium-Wasser

Tabelle 3.1.: Physikalische Daten von Germanium

Kristallstruktur	Diamant
Bandlücke	0.67 eV
Gitterkonstante	566 pm
intrinsische Ladungsträgerkonzentration	$2.33 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
intrinsische Leitfähigkeit	$2.1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Elektronenbeweglichkeit	$3800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Lochbeweglichkeit	$1800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Dielektrizitätszahl	16.2

3.3. Elektrolyte und Bezugselektroden

Als Elektrolyt für die Messungen zur Zeitabhängigkeit und zur Potentialabhängigkeit diente eine $0.5M H_2SO_4$ Lösung ($pH = 0.3$). Für die Untersuchungen zur Metallabscheidung wurde als Standardelektrolyt eine Lösung aus $0.002 M HClO_4$ und $0.5 M NaClO_4$ verwendet. Des Weiteren wurden die entsprechenden Bleikonzentrationen durch Zugabe eines bestimmten Volumens einer $0.002 M HClO_4$, $0.002 M HClO_4$, $0.4 M PbCO_3$ -Lösung hergestellt. Die Lösungen wurden mit deionisiertem Wasser aus einer Millipore-Ionenaustauscheranlage der Firma Millipore (spezif. Widerstand $\rho > 18M\Omega cm$) und p.a. Chemikalien hergestellt. Um den Einfluss von Gasen auf die Elektrodenprozesse auszuschließen, wurden die Lösungen mit Stickstoff (99.999) ständig gespült.

Bei den Bezugselektroden handelte es sich um eine $Hg/Hg_2SO_4/0.5H_2SO_4$ -Elektrode ($U_0 = 680mV$) für die Messungen in H_2SO_4 und eine $Hg/HgCH_3CO_2/0.5 M CH_3COOH$ -Elektrode ($U_0 = 514mV$) für die Messungen in $0.002 M HClO_4$. Alle Bezugselektroden wurden zur Verringerung des Elektrolytwiderstandes über eine Haber-Luggin-Kapillare an die Messzelle angeschlossen. Alle Potentialangaben dieser Arbeit sind entweder auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) oder auf das Gleichgewichtspotential von Blei $U_0 = -0.205V$ bei $c_{Pb^{2+}} = 2.5mM l^{-1}$ bezogen.

3.4. Messtechnik

Die in dieser Arbeit benutzten elektrochemischen Messtechniken waren:

- Zykelvoltammetrie [75]
- Lock-In-Kapazitätsmessungen [15]
- potentiostatische Stromtransienten [46, 14]
- schnelle potentialabhängige Kapazitätsmessungen [44]

3. Experimentelles

Die Messprinzipien des verwendeten Messplatzes sind in der angegebenen Literatur genauer beschrieben. Der Messplatz bestand damit aus folgenden Komponenten:

Apparativer Aufbau

- Messzelle (Duranglas, thermostatisiert, 7 Schliche NS 14.5 / NS 32)
- Messzelle aus Quarzglas für Photomessungen
- Platingenelektrode (4 cm^2)

Hauseigene Entwicklungen:

- Potentiostat -10 V bis 10 V (400 V μ s Anstiegszeit)
- Dreiecksgenerator
- Pulsgenerator (1 μ s bis 10 ks)
- nichtlinearer Taktgenerator (1 MHz bis 1 mHz)
- Strommesssystem FACCON (automatische Messbereichsumschaltung, Schaltzeit $< 1 \mu$ s, Messbereich nA bis A)
- Transientenrekorder (Zweikanal jeweils 12 Bit-Auflösung, intern/extern taktbar, Bandbreite 10 MHz)

Käufliche Geräte:

- Speicheroszilloskop HP
- Lock-In-Verstärker HMS Dynatrac 500
- Frequenzgenerator Wavetek Modell 182A
- 1000 Hg/Xe Bogenlampe Modell 6269 Oriel
- Gittermonochromator 600 L/mm 400nm AMKO LTI

- Messdatenerfassungskarte Meilhaus ME30 (A/D und D/A-Wandlung 12 Bit-Auflösung)
- PC 486DX2

3.4.1. Kapazitätsmessung

Zur Untersuchung der Halbleitereigenschaften der Germaniumproben sind Kapazitätsmessungen über die Lock-In-Technik durchgeführt worden. Um zeitliche Veränderungen in den Halbleitereigenschaften oder den Oberflächenverhältnissen untersuchen zu können, ist die zeitaufgelöste potentiostatische Kapazitätsmessmethode verwendet worden. Dazu wird auf dem eigentlichen Polarisationspuls U_P zum Zeitpunkt jeder Dekade ab 10 ms eine Potentialtreppe aufgesetzt. Abbildung 3.4 zeigt schematisch das entstandene Potentialprogramm. Jede Stufe hat eine Dauer von ungefähr $100 \mu\text{s}$.

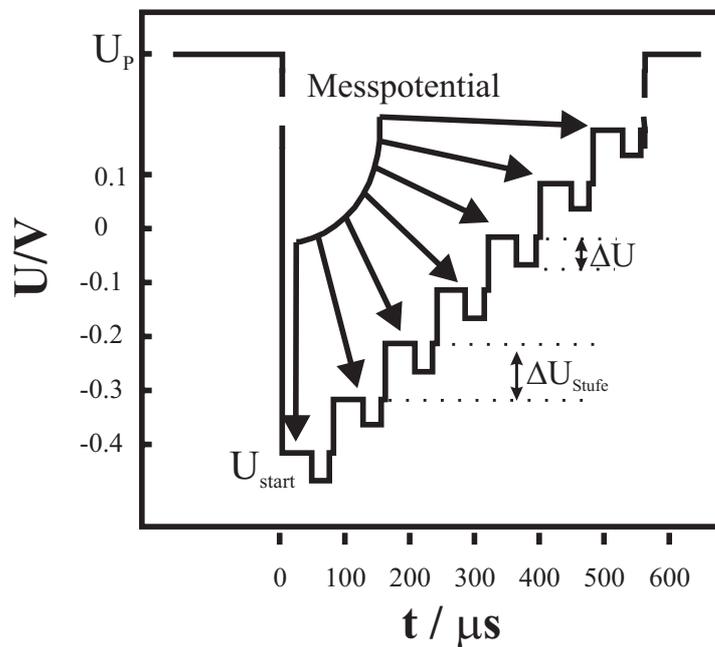


Abbildung 3.4.: Pulsprogramm zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität

3. Experimentelles

Um die differentielle Kapazität C an der Phasengrenze messen zu können, wird vom Rechner über eine D/A-Wandlerkarte ein potentiostatischer Puls im letzten Drittel einer Potentialstufe erzeugt. Die Potentialänderung ΔU an der Phasengrenze ändert gleichzeitig den Ladezustand der Phasengrenzkapazität. Misst man den sich dabei ändernden korrespondierenden Strom, so lässt sich über Gleichung 3.7 die differentielle Kapazität berechnen:

$$C = \frac{dq}{\Delta U} \quad (3.7)$$

mit q als Ladung aus der Integration der Stromantwort und ΔU als Kapazitätsmesspuls. Eine schematische Darstellung der Kapazitätsmessung mit einem potentiostatischen Puls und den korrespondierenden Strom- und Ladungsantworten ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Durch die Integration des Stroms über den ge-

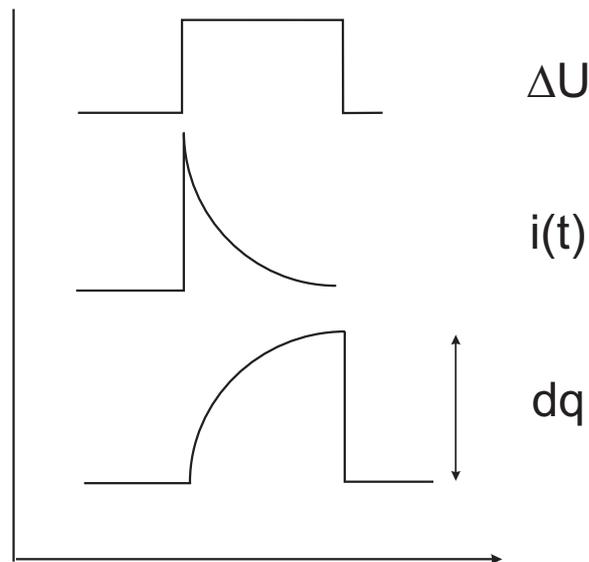


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung eines Kapazitätsmesspulses mit Stromantwort und integrierter Ladung

samten Puls werden bei dieser Methode alle kapazitiven Zeitkonstanten von der Einstellzeit des Potentiostaten (im MHz-Bereich) bis hin zur reziproken Pulslänge (z.B. $25 \mu\text{s} = 40 \text{ kHz}$) erfasst. Die gemessene Kapazität entspricht somit dem Mit-

telwert der differentiellen Kapazität über den übersprungenen Potentialbereich. Die technischen Einzelheiten der Synchronisation mit Mehrfachpulsen oder dem Pulstrepfenprogramm zur potentialabhängigen Kapazitätsmessung sind in der Literatur ausführlich beschrieben [43, 42]. Abbildungen zum zeitlichen Verlauf des Stroms während mehrerer Kapazitätspulse am realen System sind im Anhang A angegeben.

3.4.2. Auftrennung von $i_F + i_C$

Das Problem der potentiostatischen Kapazitätsmessung mit kleinen Pulsen liegt in der Integration über den gesamten Strom. Bei der numerischen Integration kann nicht zwischen kapazitiven und faraday'schen Strömen unterschieden werden. Es wird eine Gesamtladung erhalten. In [43] ist eine eingehende Betrachtung dieses Problems und die analoge Abtrennung von i_F dargelegt.

Eine Trennung von i_F und i_C ist nur über die Zeit möglich. In Tabelle 3.2 ist eine Gegenüberstellung der einzelnen Strom- und Ladungsgleichungen angegeben. Beim faraday'schen Prozess ist i_F für kurze Zeiten $t < 100\mu s$ nahezu kon-

Tabelle 3.2.: Zeitlich Änderung der Strom- und Ladungsanteile für faraday'sche und

kapazitive Prozesse

Kapazitive Prozesse	Faraday'sche Prozesse
$i_C = \frac{\Delta U}{R_{el}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{R_{el}C_d}\right) = f(\Delta U, R_{el}, A, t)$	$i_F = i_0 \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot (\eta + \Delta U)\right)$ $= f(\Delta U) \approx \textit{konstant}$
$q_C = \int i_C dt = \Delta U C_d \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{R_{el}C_d}\right)\right)$	$q_F = \int i_F dt = i_F \Delta t$
$q_C(\tau) = \frac{C_d}{\Delta U} \approx 99.9\% \textit{ nach } \tau = 3R_{el}C_d$	$q_F(\tau) = i_F \tau$

stant. Er wird durch die Butler–Volmer–Gleichung beschrieben und ist abhängig vom Durchtrittswiderstand der Ionen durch die Phasengrenze und der angelegten Pulshöhe. Die faraday'sche Ladung q_C steigt linear mit der Zeit.

Beim kapazitiven Prozess fällt i_C exponentiell mit der Zeit ab. Die Höhe des

3. Experimentelles

Anfangsstrom hängt vom angelegten Potential und dem begrenzenden Elektrowiderstand ab. Die Umladung der Kapazität ist nach $\tau = 3R_{el}C_d$ zu 99.9% abgeschlossen. Die kapazitive Ladung q_C wird nach τ Sekunden konstant.

3.4.3. Fehlerabschätzung

Eine ausführliche Fehlerbetrachtung der Messsysteme wurde bereits von Rüße durchgeführt [79]. Die Hauptfehlerquelle bei den zu vergleichenden Einzelmessungen ergaben sich durch die nur auf 10% Genauigkeit zu bestimmende Oberflächenmessung. Die darauf aufbauenden Auswertungen und Extrapolationsverfahren pflanzen den Fehler additiv bzw. multiplikativ fort.

Eine Fehlerabschätzung bei der potentiostatischen Kapazitätsmessung erwies sich als schwierig. Jeder ermittelte Kapazitätswert ist ein Einzelwert, der nicht über mehrere Perioden hinweg gemittelt wird. Die kapazitive Ladung schwankt dabei mit der Basislinie, die zur Abtrennung des langsameren faraday'schen Stromanteils über eine Sample-and-Hold Schaltung erfolgte [43]. Diese Störung erwies sich als unvermeidbare Fehlerquelle. Je nach momentaner Störampplitude wurde ein zu hoher oder zu niedriger Basisstrom subtrahiert. Die Fehlertoleranz liegt unabhängig vom Messbereich und den absoluten Kapazitäten im Bereich von $\pm 10\%$.

3.5. Arbeitssicherheit

In Tabelle 3.3 sind die in der Arbeit verwendeten Chemikalien aufgeführt. Die organischen Lösungsmittel wurden in die entsprechenden Lösungsmittelkannen entsorgt. Säuren und Laugen wurden nach Verdünnung mit Wasser und Neutralisation kanalisiert. Blei wurde als Sulfid und Flusssäure als CaF gefällt und zentral entsorgt.

Tabelle 3.3.: Verwendete Chemikalien und Arbeitshinweise

Chemikalien	Reinheit	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	p.a.	F	R11	S9-16-23.2-33
Essigsäure	p.a.	C	R10-35	S23.2-26-45
Ethanol	p.a.	F	R36/37/38	S26-36
Flusssäure	p.a.	T+, C	R26/27/28- 35	S7/9-26-28.1- 36/37/39-45
Germanium				
Perchlorsäure	p.a.	C, O	R5-8-35	S23.2-26- 36/37/39-45
Quecksilber	p.a.	T	R23-33	S7-44
Quecksilbersulfat	p.a.	T+	R26/27/28- 33	S2-26-30
Saetersäure		C, O	R8-35	S23-26-36-45
Schwefelsäure	p.a.	C	R35	S26-30-45

3. Experimentelles

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

4.1. Germanium unter steady-state-Bedingungen

4.1.1. Potentiodynamische Messungen

Erste elektrochemische Untersuchungen des Germaniums wurden in den 50er und 60er Jahren gemacht. Brattain et al. [10] und Turner [96] beobachteten das anodische Verhalten von n-Germanium, wobei sie einen Grenzstrom für die Auflösung bemerkten. Außerdem stellten sie fest, dass die Reaktionen an der Germaniumelektrode als Anode von Minoritätsladungsträgern abhängig sind. Frühe Impedanzmessungen auf Germanium zeigten einen großen Einfluss der Frequenz auf den Verlauf der Kapazität. Mit steigender Frequenz nimmt die Kapazität ab, was durch das Vorhandensein von Oberflächenzuständen hervorgerufen wird [26, 27]. Genauere Untersuchungen zum Kapazitätsverhalten ließen den Schluss zu, dass mehrere Oberflächenzustände auf der Germaniumelektrode auftreten, und zwar adsorbierter Wasserstoff und adsorbierte Hydroxylgruppen [28]. Abbildung 4.1 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm von n-Ge in einer 1 N H_2SO_4 mit einem Vorschub von 50mV/s.

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

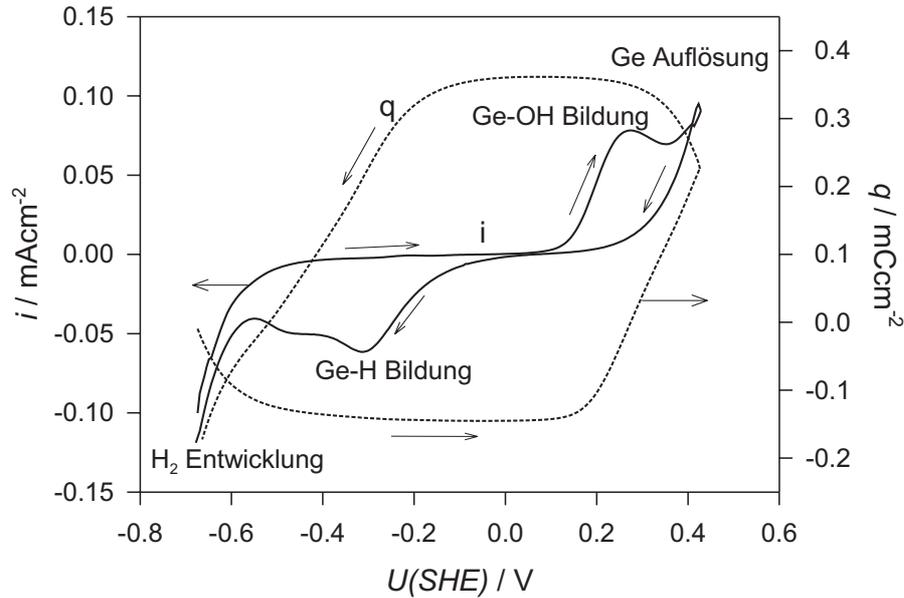
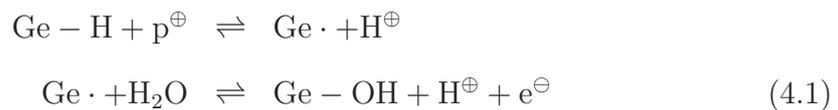


Abbildung 4.1.: Zyklovoltammogramm und Ladungskurve von n-Ge(111) in 1N H_2SO_4 , $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$, $T = 298 \text{ K}$

Zwischen der Wasserstoffentwicklung ($U < -0.6V$) und der Auflösung des Germaniums ($U > -0.6V$), die bei höheren Potentialen einen Grenzwert erreicht, da die weitere Andiffusion von Minoritätsladungsträgern (hier Löchern) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird, beobachtet man im Passivbereich des Halbleiters zwei Peaks. Im Hinlauf befindet sich der Peak bei $U = 0.25V$ und im Rücklauf bei $U = -0.3V$. Gerischer und Mitarbeiter [24, 25] postulierten zu den Peaks die Reaktionen zur Bildung einer Hydroxidschicht (im anodischen) und einer Hydridschicht (im kathodischen) gemäß Gleichung 4.1 über einen Radikalmechanismus.



Die Bildung dieser beiden Schichten läuft potentialabhängig und reversibel ab. Die Fläche unterhalb der Peaks zeigt die Ladungsmenge ($q = 220 \mu\text{C cm}^{-2}$), die benötigt wird, um die Germaniumelektrode komplett von einem Zustand zum an-

4.1. Germanium unter steady-state-Bedingungen

deren umzuwandeln. Chazalviel [13, 53] zeigte mittels in-situ IR-Spektroskopie, dass es sich bei den Peaks wirklich um die Bildung von Hydroxid und Hydrid handelt. Mit zunehmenden negativen oder positiven Potentialen werden die Peaks im IR-Spektrum für die Hydridbande ($\nu_{GeH} = 1970\text{cm}^{-1}$) und die Hydroxidbande ($\nu_{GeOH} = 3200\text{cm}^{-1}$) größer [53]. Auf der Germaniumoberfläche können also verschiedene Oberflächenzustände existieren, die die weiteren Eigenschaften beeinflussen können. Je nachdem, welches Potential man an die Probe anlegt, sollte es möglich sein, einen bestimmten Zustand einzustellen.

Der Einfluss der Oberflächenzustände ist auch im Verlauf der Kapazitätsspannungskurve (s. Abb. 4.2) zu erkennen. Beginnend bei der Wasserstoffentwicklung fällt die Kapazität erst ab, wie man es in der Verarmungsrandschicht erwartet. Ab -0.1 V steigt die Kapazität bis 0.16 V an und fällt danach bis zum Umkehrpotential ab. Der Peak erklärt sich durch das Auftreten von Oberflächenzuständen, denn für

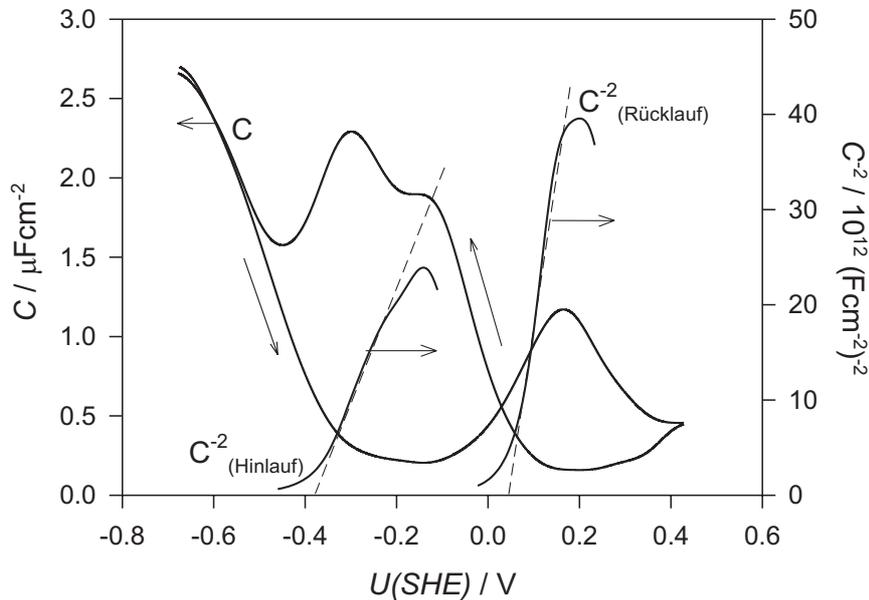


Abbildung 4.2.: Kapazitätsspannungskurve und Schottky-Mott-Auftragung von n-Ge(111) in 1N H_2SO_4 , $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$, Lock-In 1000 Hz, $T = 298 \text{ K}$

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

den Kapazitätsverlauf des Germaniums wird für höhere Potentiale ein gestörtes elektronisches Gleichgewicht erwartet. Es kommt nicht zu einer Anreicherung von Minoritätsladungsträgern, wie es für eine Inversionsschicht üblich wäre, da die Löcher in Oberflächenreaktionen erst für die Bildung der Hydroxidschicht und dann in der Germaniumauflösung verbraucht werden. Diese Reaktion ist dann schneller als die Andiffusion der Löcher und das elektronische Gleichgewicht wird gestört (Deep Depletion Layer). Im Rücklauf steigt ab 0.1 V die Kapazität wieder an und durchläuft zwei Peaks bei -0.15 V und bei -0.3 V. Ab -0.5 V stimmt die Kapazitätskurve des Rücklaufs wieder mit der des Hinlaufs überein. Der unterschiedliche Verlauf der Kapazitätskurven liegt in den unterschiedlichen Verhältnissen begründet, die während eines Potentialdurchlaufes auftreten. Im Hinlauf beschreibt die Kurve erst den Zustand für eine Hydridschicht (Ge-H), die mit der Zeit ab 0.1 V in eine Hydroxidschicht (Ge-OH) umgewandelt wird. Danach korrodiert die Germaniumprobe. Im Rücklauf wird eine Hydroxidschicht untersucht; erst nach einer vollständigen Umwandlung in eine Hydridschicht stimmen Hinlauf und Rücklauf wieder überein. Aus der Fläche unterhalb der Peaks lässt sich die Anzahl der Oberflächenzustände N_{SS} mittels Gleichung 4.2 bestimmen:

$$q_{SS} = \int (C - C_{SC}) dU = e \cdot N_{SS} \quad (4.2)$$

Für den Peak im Hinlauf erhält man eine Zahl von Oberflächenzuständen von $N_{SS} = 1.1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$ und für den Doppelpeak im Rücklauf $N_{SS} = 2.1 \cdot 10^{12} \text{cm}^{-2}$, was ungefähr 0.2 % und 0.4 % der Oberfläche entspricht. Die Unterschiede zwischen Hin- und Rücklauf zeigen sich auch in den Schottky-Mott-Auftragungen (siehe Abb. 4.2). Man erhält zwei unterschiedliche Flachbandpotentiale U_{Fb} und Donatorenkonzentrationen N_D , je nach der Art des gebildeten Oberflächenzustandes. Für Ge-OH ist $N_D = 2.8 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ und für Ge-H $N_D = 7.7 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$. Diese Werte sind zwei Dekaden größer als die aus den technischen Angaben des Herstellers und aus der Vierpunktmethode [95] bestimmten Wert von $N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$. Für Ge-OH ergibt sich für n-Ge(111) ein Flachbandpotential $U_{Fb} = 0.045 \text{V}$ und

4.1. Germanium unter steady-state-Bedingungen

für Ge-H $U_{Fb} = -0.380V$. Diese Beobachtungen wurden schon von Brattain et al. [9] gemacht, und Gerischer et al. [23] erklären dieses Verhalten durch eine Veränderung des Dipolmoments an der Oberfläche der Germaniumelektrode. Das Dipolmoment μ kann aus den Elektronegativitäten χ bestimmt werden:

$$\mu = |\chi_A - \chi_B| \quad (4.3)$$

mit χ_A und χ_B als Elektronegativität des Elements A und B. Aus den Elektronegativitäten ($\chi_{Ge} = 2.01$, $\chi_H = 2.20$ und $\chi_O = 3.44$ [4]) ergibt sich $\mu_{Ge-H} = 0.19D \equiv 0.6 \cdot 10^{-30}Cm$ und $\mu_{Ge-O} = 1.43D \equiv 4.1 \cdot 10^{-30}Cm$. Die viel polarere Hydroxidoberfläche nimmt dabei einen zusätzlichen Teil des gesamten Potentialabfalls in der Phasengrenze Halbleiter–Elektrolyt auf, während man annehmen kann, dass in der Hydridschicht kein zusätzlicher Potentialabfall auftaucht. Der gesamte Potentialabfall summiert sich aus dem Potentialabfall im Halbleiter $\Delta\phi_{SC}$, in der Helmholtzschicht $\Delta\phi_{HS}$ und in der Dipolschicht $\Delta\phi_{Dip}$:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi'_{HS} + \Delta\phi_{Dip} \quad (4.4)$$

4.1.2. Einfluss der Dipolschicht

Speziell Gerischer und Mitarbeiter [23, 36] haben die Veränderung des Potentialabfalls durch die Dipolschicht in Abhängigkeit vom pH-Wert und vom Potential untersucht. Abbildung 4.3 zeigt die Kapazitätskurven des Rücklaufs von n-Germanium in 1 N H_2SO_4 mit einem Vorschub von 50 mV/s. Dabei wurde in der Wasserstoffentwicklung gestartet, zu den verschiedenen Umkehrpotentialen gefahren, dort zwei Sekunden gewartet (t_w) und dann der Rücklauf aufgenommen.

Mit zunehmenden Umkehrpotential wird der Anstieg der Kapazität zu positiveren Potentialen verschoben. Die erhöhte Bildung von Ge-OH und damit das Verhältnis zwischen Hydrid- und Hydroxidgruppen haben einen großen Ein-

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

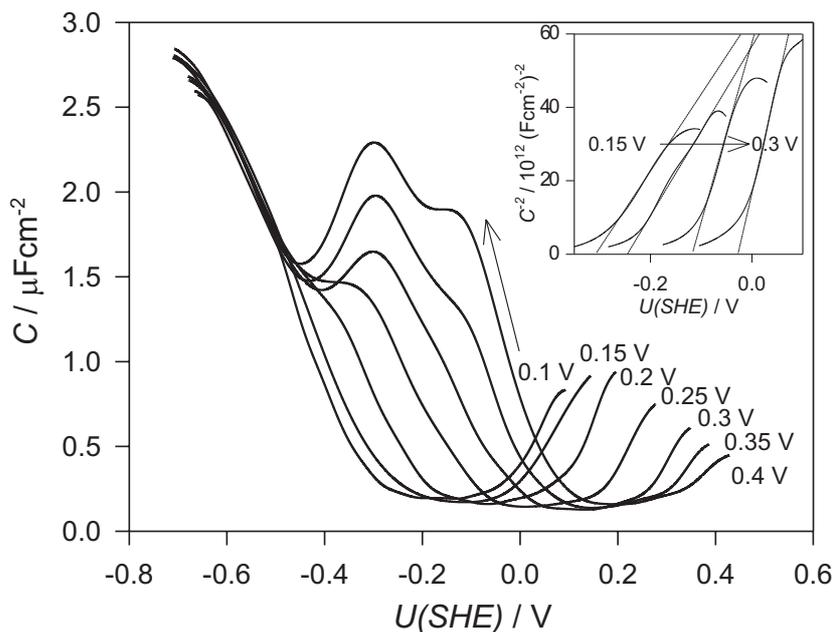


Abbildung 4.3.: Kapazitätsspannungskurven von n-Ge(111) in Abhängigkeit vom Umkehrpotential in 1N H_2SO_4 , $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$, $t_W = 2s$

fluss auf den Verlauf der Kapazität. Ausserdem ist zu erkennen, dass mit zunehmender Hydroxidbelegung der Peak bei $U = -0.3 \text{ V}$ auftaucht. Dieser Einfluss bedingt auch eine Verschiebung der Flachbandpotentiale, die aus Schottky-Mott-Auftragungen gewonnen werden (siehe Abb. 4.3 rechts oben), von negativen zu positiven Werten hin (siehe Abb. 4.4).

Abbildung 4.4 zeigt zusätzlich die Flachbandpotentiale in Abhängigkeit von der bis zum Start des Rücklaufs geflossenen Ladung. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Es kommt zu einer Differenz der Flachbandpotentiale von ungefähr -0.45 V zwischen Ge-H und Ge-OH. Einen ähnlichen Wert von -0.5 V findet man auch bei Gerischer [23].

Bedingt durch das Dipolmoment der Hydroxidgruppen auf der Oberfläche liefern diese wie in Gleichung 4.4 beschrieben einen zusätzlichen Anteil zum gesamten Potentialabfall. Der Wert für den Potentialabfall in der Dipolschicht $\Delta\phi_{Dip}$ wird, wie in Abb. 4.4 zu sehen, durch das Verhältnis des Molenbruchs x des

4.1. Germanium unter steady-state-Bedingungen

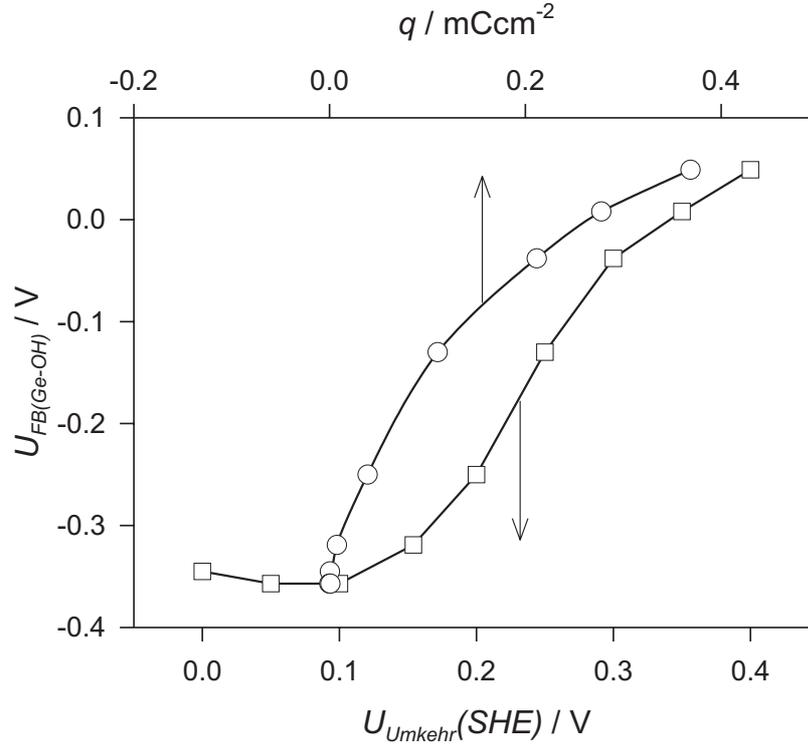


Abbildung 4.4.: Flachbandpotentiale bestimmt aus Schottky–Mott–Analysen der Kapazitätskurven aus Abb. 4.3 in Abhängigkeit von U_{Umkehr} und der Ladung q

Hydroxids bestimmt. Dieser lässt sich nach Gleichung 4.5 berechnen:

$$x = \frac{U_{FB}(x) - U_{FB}(x = 0)}{U_{FB}(x = 1) - U_{FB}(x = 0)} \quad (4.5)$$

mit U_{FB} als Flachbandpotential (aus Schottky-Mott-Auftragungen bestimmt), $x = 0$ bei einer reinen Hydridoberfläche und $x = 1$ bei einer reinen Hydroxidoberfläche. Für eine reine hydridterminierte Germaniumprobe wird der Term für den Potentialabfall in der Dipolschicht aus Gleichung 4.4 $\Delta\phi_{dip} = 0$ und die Gleichung reduziert sich zu:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_{HS} \quad (4.6)$$

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

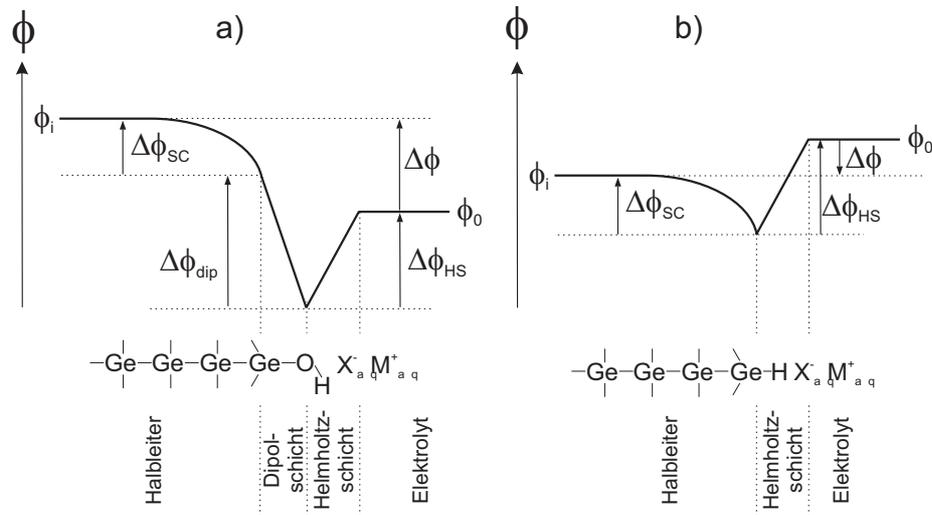


Abbildung 4.5.: Schematische Darstellung des Potentialabfalls über die Phasengrenze Germanium-Elektrolyt: (a) für eine Hydroxidschicht und (b) für eine Hydridschicht

In Abbildung 4.5 sind die entsprechenden Potentialabfälle schematisch für eine Hydroxid- und eine Hydridoberfläche angegeben, wie sie sich nach Gleichung 4.4 und 4.6 zusammensetzen.

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

Um Aussagen über die Zeitabhängigkeit des reversiblen Übergangs zwischen einer Hydrid- und einer Hydroxidschicht und umgekehrt machen zu können, wurden potentiostatische Pulsmessungen in einem Zeitbereich von μs bis ks durchgeführt. Durch diese Messmethode sollte es möglich sein, Aussagen über die Kinetik der Oberflächenzustände machen zu können.

4.2.1. Vom Hydrid zum Hydroxid

Für die Untersuchung des Übergangs von Ge-H nach Ge-OH wurde die Probe erst 30 s bei $U_{\text{vor}} = -0.4\text{V}$ vorpolarisiert, um eine Hydridoberfläche zu erzeugen.

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

gen. Abbildung 4.6 zeigt den erhaltenen Strom- und Ladungstransienten für den Sprung von $U_{vor} = -0.4V$ zu dem Polarisationspotential $U_P = 0.3V$. In Abbildung 4.7 sind die Stromdichtetransienten für verschiedene Polarisationsspannungen $0V \leq U_P \leq 0.6V$ aufgetragen.

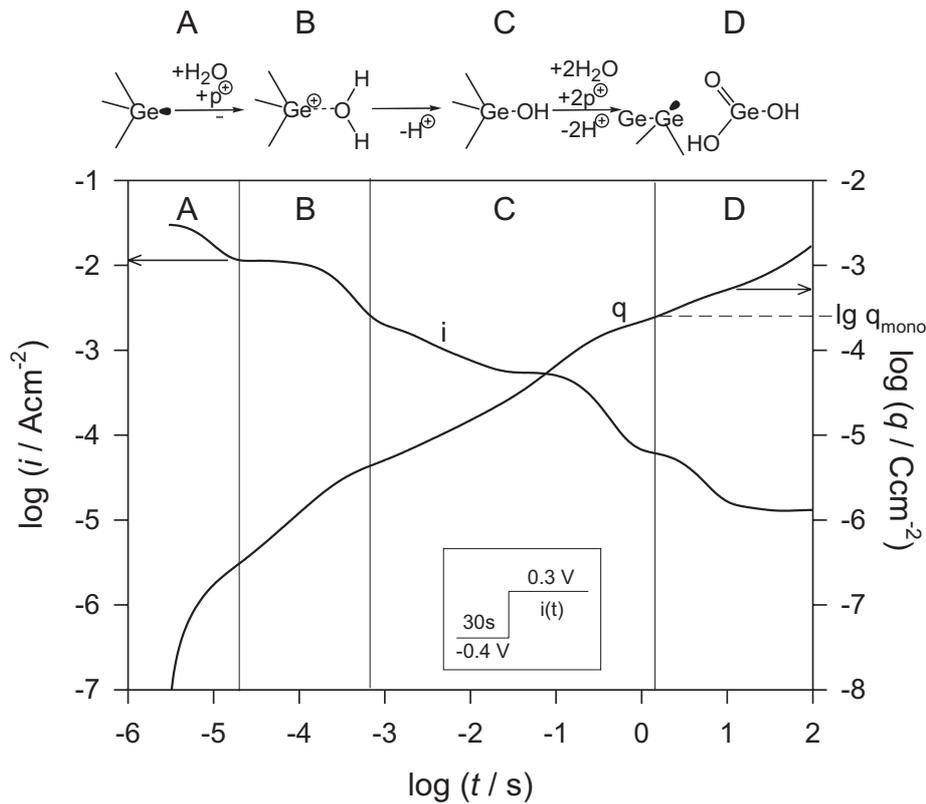


Abbildung 4.6.: Stromdichte- und Ladungstransient für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.3V$ in doppellogarithmischer Auftragung an einer n-Ge(111)-Elektrode in $1N \text{ H}_2\text{SO}_4$

Die erhaltenen Stromdichtetransienten und Ladungstransienten sind doppellogarithmisch aufgetragen. Obwohl sie über den gesamten Zeitbereich einen komplizierten Verlauf zeigen, kann man sie in vier verschiedene Bereiche einteilen (A, B, C, D). In Bereich A ($q < 0.2\mu\text{Ccm}^{-2}$) beobachtet man die Debye-Umladung. Diese beginnt mit steigendem U_P bei niedrigeren Stromstärken, was an der dadurch bedingten größer werdenden Raumladungsrandschicht d_{SC} liegt. Damit

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

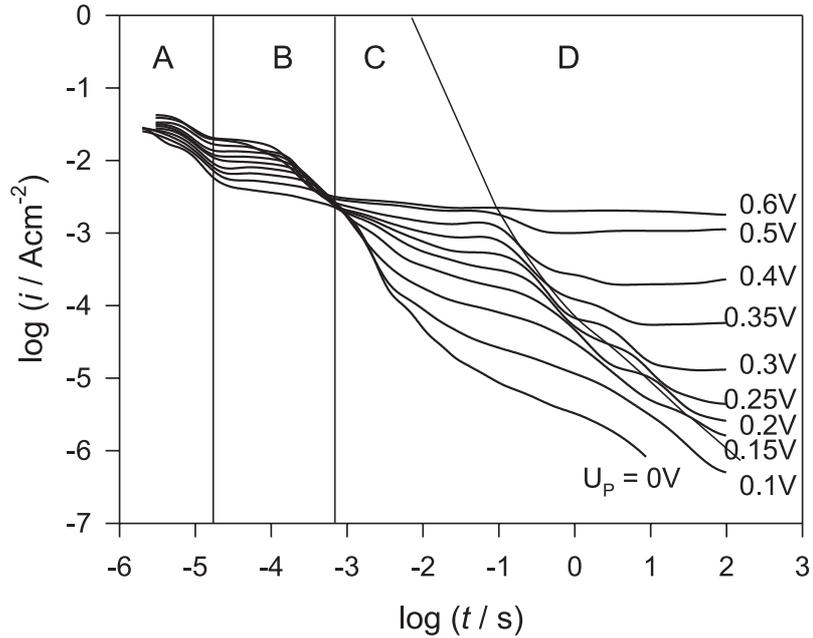


Abbildung 4.7.: Anodische Stromdichtetransienten für verschiedene U_P in doppeltlogarithmischer Auftragung an einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4

wird nach Gleichung 4.7 die Kapazität C_{SC} verringert, wodurch eine schnellere Umladung möglich ist.

$$C_{SC} = \frac{D_0 D}{d_{SC}} \quad (4.7)$$

Im Bereich B wird der Strom erst konstant und fällt zur Grenze nach C ab. Abbildung 4.8 zeigt die Reaktionen an der Germaniumoberfläche zu den verschiedenen Zeitbereichen; in Abbildung 4.6 sind die Reaktionen in einer vereinfachten Form oberhalb des Transienten passend in die verschiedenen Zeitbereiche angegeben.

Bis zum Ende von Bereich B bilden sich die ersten Radikale an der Oberfläche, wie sie von Gerischer [24, 25] für die Reaktion (s. Glg. 4.1) postuliert worden sind. Die Radikale sind stabil an der Oberfläche, da sie sich in Zeitbereichen bilden, die ihrer Lebensdauer entsprechen. Betrachtet man zusätzlich die Ladungstransienten, erkennt man, dass bis zum Ende des Bereiches B nur eine Ladungsmenge von $q = 4\mu Ccm^{-2}$ fließt. Es werden nur wenige Radikale gebildet,

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

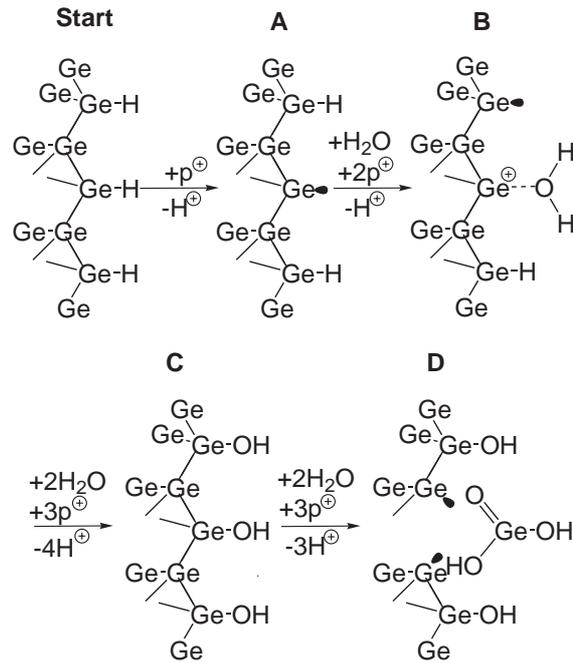


Abbildung 4.8.: Reaktionen auf der n-Ge(111)-Oberfläche während eines positiven Potentialsprunges

die einer Oberflächenkonzentration von ungefähr 2% entsprechen.

Im Bereich C fällt der Strom für die kleinen U_P erst weiterhin stark ab, ehe sie mit einer geringeren Steigung abfallen oder einen konstanten Strom erreichen. Bei den höchsten U_P geht der Strom in Bereich C direkt in einen konstanten Wert über. In diesem Bereich ist die Oberfläche sehr reaktiv. Es sind die verschiedensten Oberflächenzustände nebeneinander vorhanden. Neben den Hydriden und den Radikalen finden sich auch Hydroxidgruppen auf der Oberfläche.

Trägt man die Stromdichtetransienten in einer anderen Form auf, wie in Abbildung 4.9 dargestellt, so erkennt man die Trennung zwischen den einzelnen Zeitbereichen noch deutlicher. In Abbildung 4.9 sind die Stromdichtetransienten doppeltlogarithmisch gegen die geflossene Ladung aufgetragen. Das Ende von Bereich B ist nach $q = 4\mu\text{Ccm}^{-2}$ zu erkennen. Auch das Ende von Bereich C ist gut zu identifizieren, da nach dem Erreichen einer Ladung von $q = 220\mu\text{Ccm}^{-2}$

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

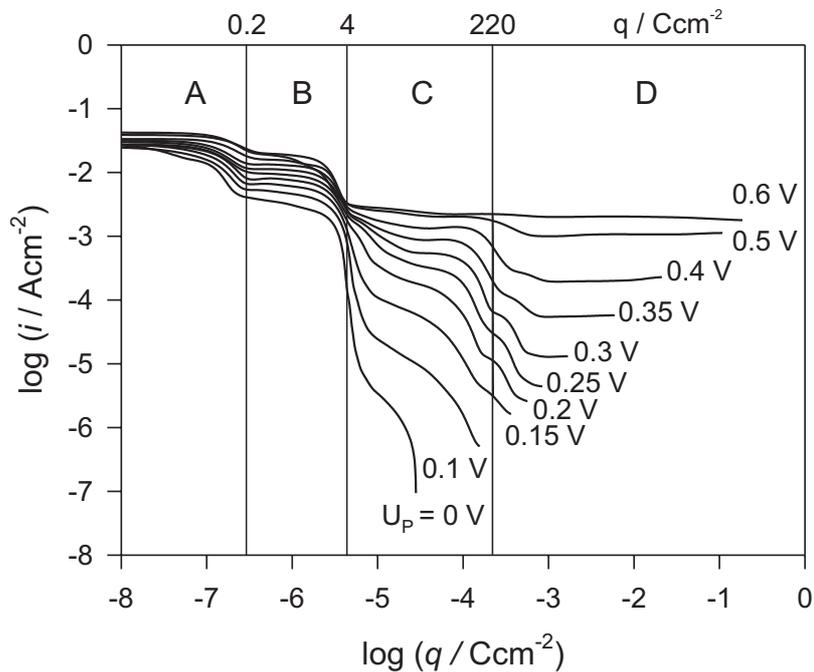


Abbildung 4.9.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Stromdichte i gegen die Ladungsdichte q der Transienten aus Abb. 4.7

die Stromtransienten in dieser Auftragung bei $U_p \geq 0.15V$ stark abfallen. Diese Ladungsmenge entspricht einem vollständigen Übergang von der Ge-H zur Ge-OH-Oberfläche. In diesem Bereich findet nach Abbildung 4.8 die Bildung der Hydroxidschicht statt. In Bereich D sinkt der Strom erst stark und geht dann in einen Grenzwert über. In dem Potentialbereich $U \leq 0.3V$ kommt es zum Wachstum eines Oxides. Bei Potentialen $U \geq 0.35V$ läuft die Korrosion des Germaniums ab. Nach dem Mechanismus von Beck und Gerischer [5] ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion die Andiffusion der Minoritätsladungsträger (Löcher) an die Oberfläche.

Abbildung 4.10 zeigt die Potentialabhängigkeit des Stroms in einem Tafeldiagramm. In Bereich B ist der Strom fast konstant über den gesamten Potentialbereich. In den Bereichen C und D als auch für den Übergang von C nach D ist eine deutliche Potentialabhängigkeit des Stromes zu erkennen. In Tabelle 4.1 sind die

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

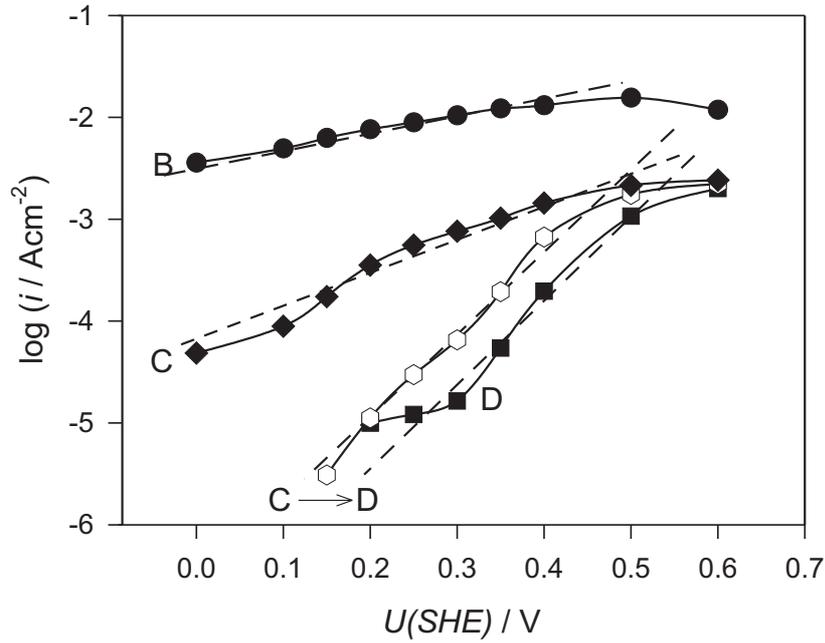


Abbildung 4.10.: Tafelauftragung ermittelt aus den Stromdichtetransienten aus Abb. 4.7 bei $t_B = 100\mu s$, $t_C = 10ms$, $t_D = 10s$ und $t_{C \rightarrow D}$

Tafelfaktoren und das Produkt von Durchtrittsfaktor α und der Wertigkeit z der unterschiedlichen Bereiche angegeben. Für $z = 1$ ist $\alpha z = \alpha$.

Tabelle 4.1.: Tafelfaktoren berechnet aus den Tafelauftragungen aus Abb. 4.10

Zeitbereich	b-Faktor	$\alpha \cdot z$
$B (100\mu s)$	–	–
$C (10ms)$	$0.284V$	0.2
$D (10s)$	$0.120V$	0.5
$C \rightarrow D$	$0.111V$	0.54

Für den Bereich C erhält man einen sehr hohen Tafelfaktor, was einem sehr kleinen $\alpha \approx 0.2$ entspricht. Für den Bereich D, in dem die Auflösung des Germaniums bei höheren Potentialen stattfindet, bekommt man vergleichbare Tafelfak-

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

toren, wie sie in der Literatur beschrieben sind ($b = 0.112V$ [96, 5]).

4.2.2. Die Abhängigkeit des Übergangs vom eingestrahlenen Licht

Um die Abhängigkeit des Übergangs vom Hydrid zum Hydroxid unter Einfluss von Lichteinstrahlung zu untersuchen, wurden die gleichen Messungen, wie sie in Kapitel 4.2.1 beschrieben worden sind, unter Einstrahlung von polychromatischem Licht mit der Leistung $P = 3W$ durchgeführt. Das entspricht einem $i_{ph} < 3A \equiv 10Acm^{-2}$.

Abbildung 4.11 zeigt den erhaltenen Strom- und Ladungstransienten für den

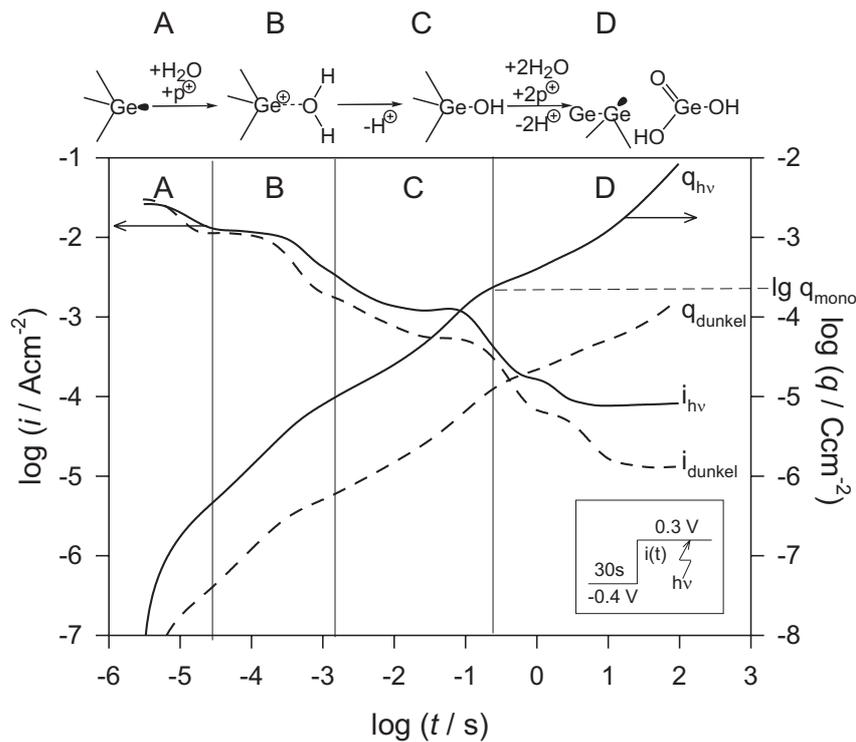


Abbildung 4.11.: Stromdichte- und Ladungstransient für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.3V$ unter konstanter Lichteinstrahlung in doppeltlogarithmischer Auftragung an einer n-Ge(111)-Elektrode in $1N H_2SO_4$, $P = 3W$

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

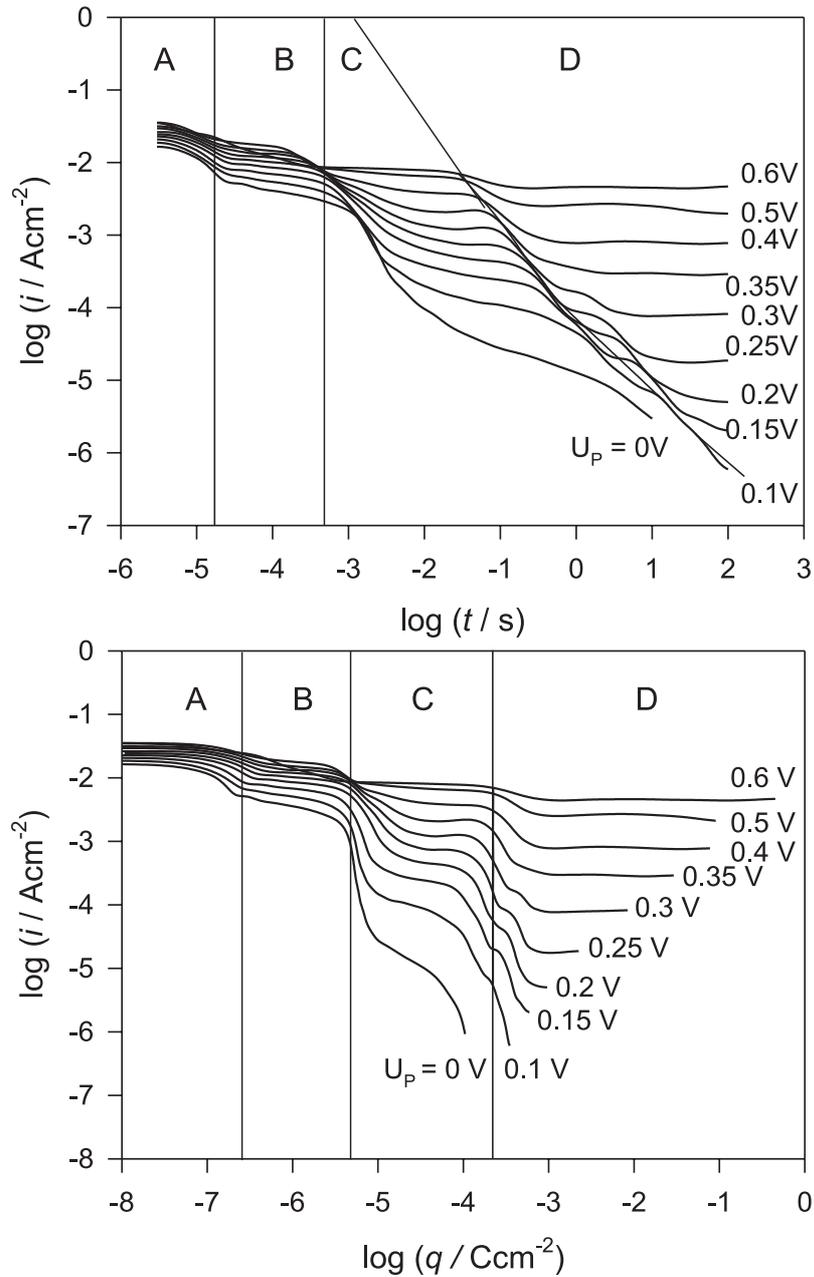


Abbildung 4.12.: Stromdichte in Abhängigkeit von Zeit t und Ladung q unter konstanter Lichteinstrahlung für verschiedene positive Polarisationspotentiale U_P in doppeltlogarithmischer Auftragung an einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4 , $P = 3W$

Sprung von $U_{vor} = -0.4V$ zu $U_P = 0.3V$. Oberhalb des Transienten sind die Re-

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

aktionen für die verschiedenen Zeitbereiche dargestellt. In Abbildung 4.12 sind die erhaltenen Stromdichtetransienten doppeltlogarithmisch gegen die Zeit t und gegen die Ladung q aufgetragen. Die Transienten zeigen das gleiche komplizierte Verhalten wie die Transienten ohne Lichteinstrahlung; sie lassen sich genauso in die vier verschiedenen Zeitbereich A, B, C und D einteilen. Um die Unterschiede zwischen den Transienten mit Lichteinstrahlung und denen ohne Lichteinstrahlung deutlich machen zu können, zieht man die Transienten voneinander ab. Die so erhaltenen Phototransienten sind in Abbildung 4.13 angegeben. Auch sie lassen sich in die vier Bereiche einteilen. In den Bereichen A und B erkennt man dabei keine Abhängigkeit der Stromdichtetransienten von der Lichteinstrahlung. Also spielt das Licht bei der Bildung der ersten Radikale noch keine große Rolle, da hier Löcher vernichtet werden, die sich an der Oberfläche befinden. Die Anzahl der Radikale ist noch sehr gering und sie sind in diesem Zeitbereich stabil auf der Germaniumoberfläche. Erst in Bereich C, in dem die zunehmende Bildung von Hydroxiden beginnt, ist ein deutlicher Einfluss zu erkennen. Dabei wird eine größere Anzahl von Radikalen benötigt, die bedingt durch die Lichteinstrahlung schneller gebildet werden können. In Bereich D findet, wie in Abbildung 4.8 gezeigt, die Auflösung der Germaniumprobe statt. In diesem Prozess sind wiederum Minoritätsladungsträger beteiligt, die durch die Lichteinstrahlung schneller gebildet werden können, was zu einer höheren Stromdichte führt. Die schnellere Bildung von Löchern in Bereich C und D verschiebt auch den Zeitpunkt, zu dem sich eine Hydridoberfläche vollständig in eine Hydroxidoberfläche umgewandelt hat. Abbildung 4.14 zeigt diesen Zeitpunkt in Abhängigkeit von U_P mit und ohne Lichteinstrahlung. Unter Einfluss von polychromatischer Strahlung ist die Umwandlung von Ge-H nach Ge-OH bei den kleineren Potentialen um eine Dekade schneller beendet. Bei den höheren Potentialen erfolgt die Umwandlung um eine halbe Dekade schneller.

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

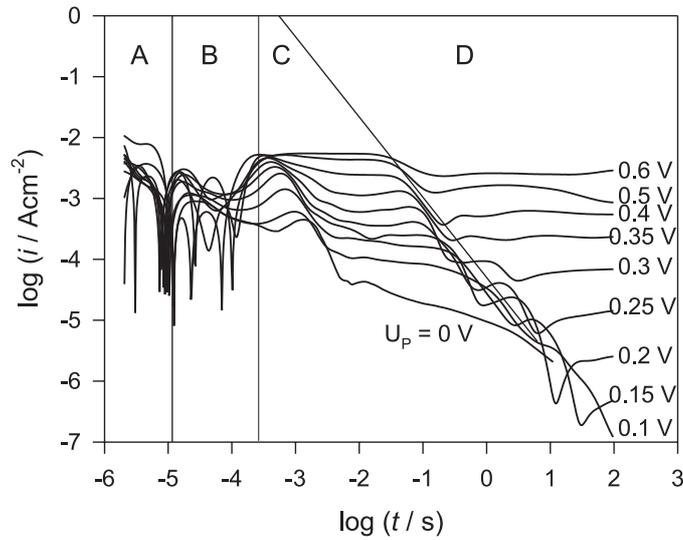


Abbildung 4.13.: Photostromtransienten ($i_{ph} - i_{dunkel}$) an einer n-Ge(111)-Elektrode gewonnen aus den Stromdichtetransienten aus Abb. 4.12 und Abb. 4.7 in doppeltlogarithmischer Auftragung in 1N H_2SO_4 , $P = 3W$

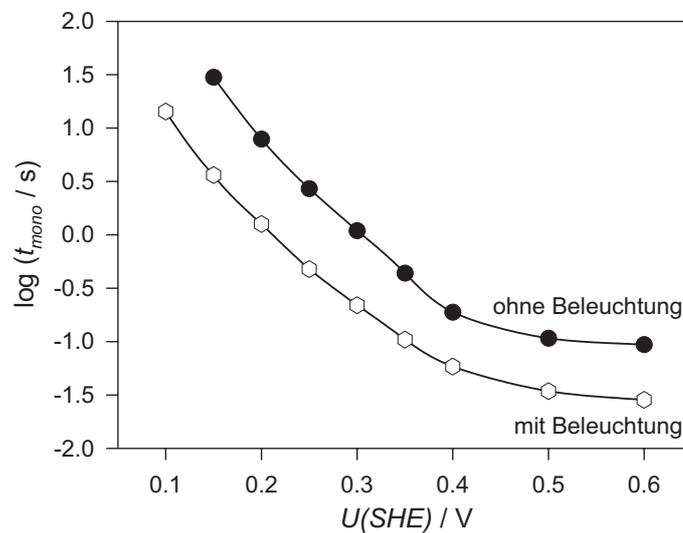


Abbildung 4.14.: Halblogarithmische Auftragung des Zeitpunktes t_{mono} ($q = 220\mu Ccm^{-2}$) für den Übergang $C \rightarrow D$ gegen U_P aus den Stromdichtetransienten aus Abb. 4.12, Abb. 4.13 und Abb. 4.7

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

4.2.3. Vom Hydroxid zum Hydrid

Für den Übergang von Ge–OH nach Ge–H wurde ein ähnliches Messprogramm, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, verwendet. Die Probe wurde 30 s bei $U_{Vor} = 0.2V$ zur Erzeugung einer Hydroxidfläche vorpolarisiert. Danach wurde kathodisch bei $-0.1V \leq U_P \leq -0.8V$ polarisiert. Abbildung 4.15 zeigt den erhaltenen Stromdichte- und Ladungstransienten in einer doppellogarithmischen Auftragung gegen die Zeit für den Potentialsprung von $U_{vor} = 0.15V$ nach $U_P = -0.4V$. Oberhalb des Transienten sind in vereinfachter Form die Teilreaktionen in den einzelnen Zeitbereichen angegeben.

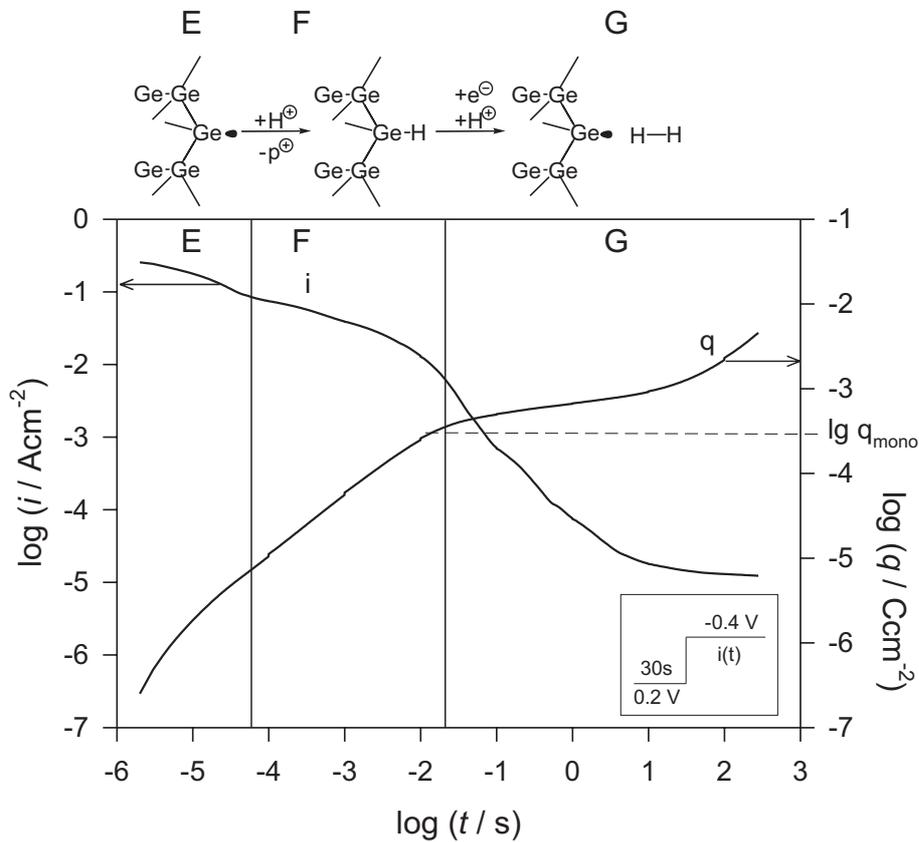


Abbildung 4.15.: Stromdichte- und Ladungstransient für den Potentialsprung von $U_{vor} = 0.2V$ nach $U_P = -0.4V$ in doppellogarithmischer Auftragung an einer n-Ge(111)-Elektrode in $1N H_2SO_4$

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

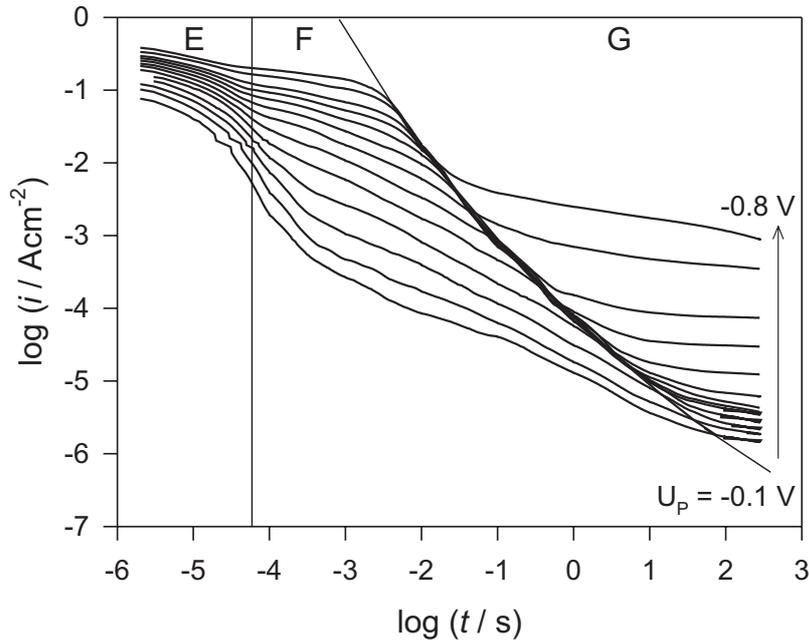


Abbildung 4.16.: Kathodische Stromdichtetransienten für verschiedene negative U_P in doppeltlogarithmischer Auftragung an einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4

Die dabei erhaltenen kathodischen Transienten zeigen ein anderes Verhalten als die anodischen aus Kapitel 4.2.1. Nach einer genaueren Betrachtung des Ladungstransienten (siehe Abbildung 4.17) lässt sich in diesem Fall eine Einteilung in drei unterschiedliche Bereiche E, F und G durchführen. Der erste Übergang zwischen E und F erfolgt nach $q = 3\mu Ccm^{-2}$. Danach fällt der Strom bei den höheren Potentialen (siehe Abbildung 4.16) stark ab, bei den kleineren Potentialen ändert der Strom seine Steigung und fällt danach flacher ab. In diesem Bereich läuft die Debye-Umladung ab. In Bereich F nimmt der Strom für $U_P > -0.5V$ ($1ms < t < 10s$) mit einer Steigung von $m = -0.5$, für $-0.8V \leq U_P \leq -0.5V$ mit $m \approx 0$ und mit $m = -1$ zum Übergang zum Bereich G ($10ms < t < 1s$) ab. Bereich F ist der aktivste Bereich. Hier liegen die unterschiedlichsten Zustände an der Germaniumoberfläche vor. Hydride, Hydroxide und Radikale existieren nebeneinander. In Abbildung 4.17 ist dieser Übergang sehr gut zu erkennen. Er

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

findet bei einer Ladungsmenge von $q = 220 \mu C cm^{-2}$ statt. Diese Ladungsmenge ist schon charakteristisch für den Übergang vom Hydrid zum Hydroxid. Es ist also unter diesen Bedingungen die vollständige Umwandlung von der Ge–OH zu Ge–H abgelaufen. Es ist möglich sowohl die Hinreaktion als auch die Rückreaktion nach Gleichung 4.1 unter den verschiedenen Potentialbedingungen genau zu steuern. Dabei ist durch die Änderung des Flachbandpotentials bei $\Delta U = konstant \Delta \phi_{HS}$ eine Funktion von q . In Abbildung 4.18 sind schematisch die Reaktionen in den drei Bereichen angegeben.

Die Steigung von $m = -1$, die bei den höheren negativen U_P beobachtet wird, ist typisch für Schichtbildungen. Memming et al. [58] vermuteten, dass Wasserstoff in den Festkörper hineinwandert. Dieses Phänomen wurde schon für andere Halbleiter, z.B. Titandioxid [7], beobachtet. In Bereich C läuft dann bei den höheren negativen Potentialen die Wasserstoffentwicklung nach einem Mechanis-

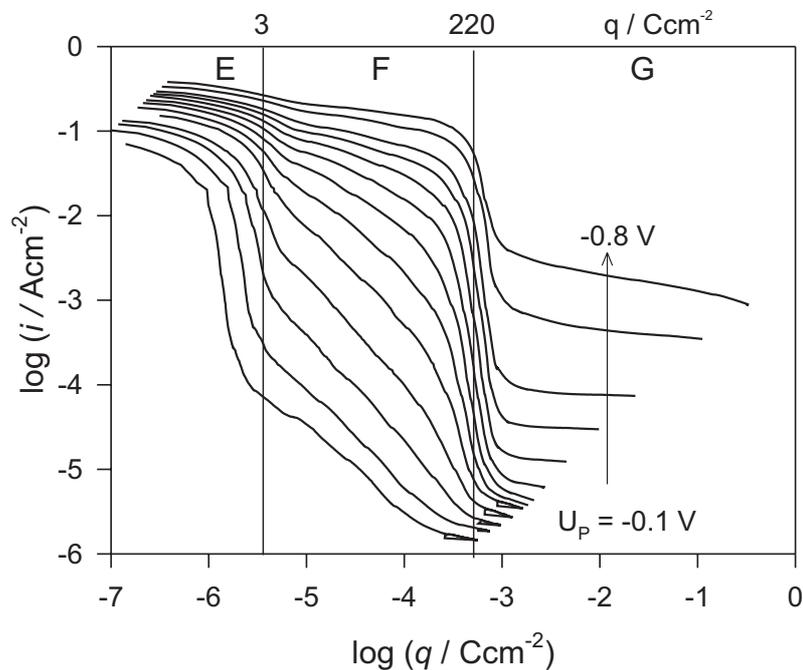


Abbildung 4.17.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Stromdichte i gegen die Ladungsdichte q der Transienten aus Abb. 4.16

4.2. Zeitabhängigkeit der Oberflächenreaktion

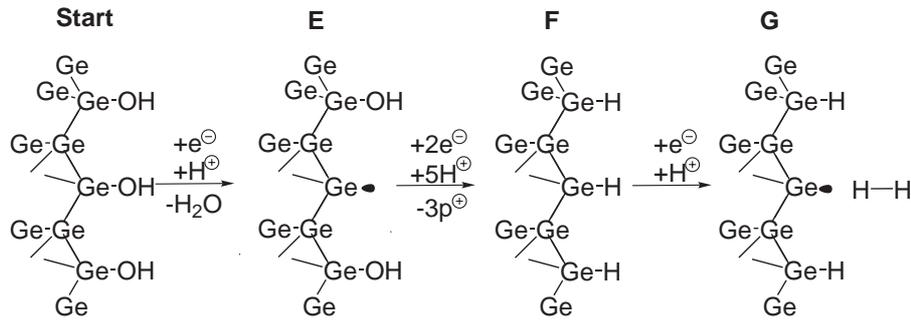
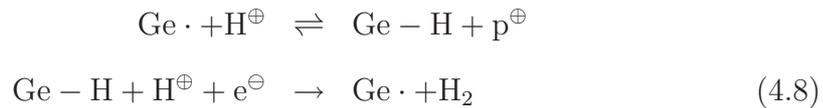


Abbildung 4.18.: Reaktionen auf der n-Ge(111)-Oberfläche während eines negativen Potentialsprunges

mus ähnlich dem Volmer–Heyrovsky–Mechanismus (Glg. 4.8) ab [57].



Dabei ist die Teilreaktion zur Bildung des Hydrids auf der Germaniumoberfläche im Mechanismus der Wasserstoffentwicklung auch Teilreaktion im Mechanismus der Oberflächenreaktionen auf der Germaniumoberfläche (siehe Glg. 4.1).

In Abbildung 4.19 ist die Potentialabhängigkeit des Stroms in einem Tafeldiagramm angegeben. In Bereich E ist der Strom fast konstant über den gesamten Potentialbereich. In den Bereichen F und G sowie für den Übergang von F nach G ist eine deutliche Potentialabhängigkeit des Stromes zu erkennen. In Tabelle 4.2 sind die Tafelfaktoren und das Produkt von Durchtrittsfaktor $1 - \alpha$ und der Wertigkeit z der unterschiedlichen Bereiche angegeben. Für den Bereich F und für den Übergang von F nach G ist die Potentialabhängigkeit bei den kleineren negativen Potentialen zu beobachten. Danach gehen die Stromwerte in einen Grenzwert über. Für den Bereich C findet man den Tafelbereich bei den höheren negativen Potentialen. Diese Potentialabhängigkeit beschreibt den Prozess der Wasserstoffentwicklung nach Gleichung 4.8 ab einem Polarisationspotential von $U_P = -0.6V$. Der berechnete Tafelfaktor ist vergleichbar mit denen aus der Literatur ($b = 0.184V$ [20]).

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

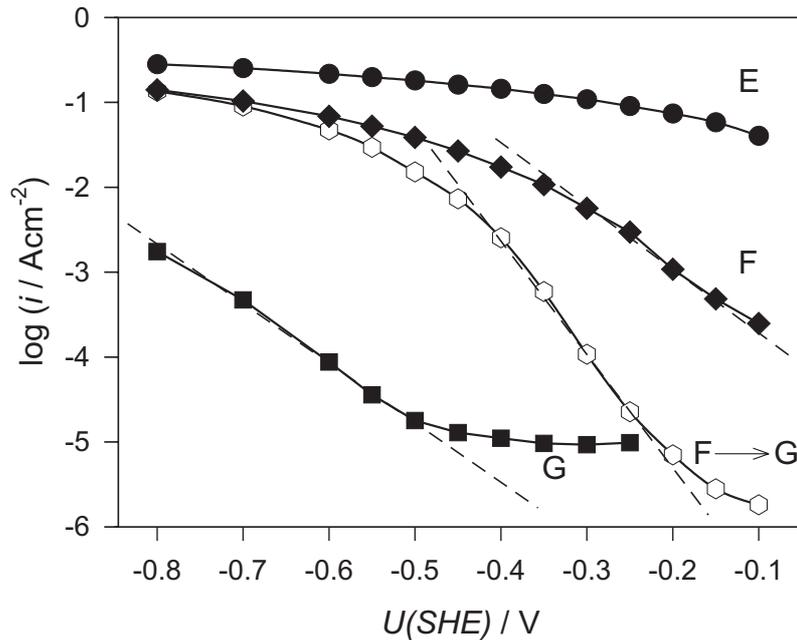


Abbildung 4.19.: Tafelaufrtragung ermittelt aus den Stromdichtetransienten aus Abb. 4.16 bei $t_E = 10\mu\text{s}$, $t_F = 1\text{ms}$, $t_G = 10\text{s}$ und $t_{F \rightarrow G}$

Tabelle 4.2.: Tafelfaktoren berechnet aus den Tafelaufrtragungen aus Abb. 4.19

Zeitbereich	b-Faktor	$(1 - \alpha) \cdot z$
$E (10\mu\text{s})$	–	–
$F (1\text{ms})$	0.148V	0.4
$G (10\text{s})$	0.148V	0.4
$F \rightarrow G$	0.080V	0.74

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

Die direkte zeitliche Verfolgung der Veränderung (Entstehung und Abbau) der Oberflächenzustände ist mit der Zyklovoltammetrie nicht möglich. Der Grund hierfür liegt in der potentiodynamischen Polarisierung, die das Potential und die

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

Zeit über den Vorschub miteinander verbindet. In der Zeit, in der das Endpotential erreicht wird und sich die Oberfläche vollständig verändert hat, müsste die Kapazität über einen gewissen Potentialbereich registriert werden. Dies ist nur mit der in Kapitel 3.4.1 beschriebenen von König [44, 43] entwickelten zeitaufgelösten potentiostatischen Kapazitätsmessung möglich.

4.3.1. Vom Hydrid zum Hydroxid

Für den Übergang von Ge–H nach Ge–OH wurde das gleiche Potentialprogramm verwendet, wie es in Kapitel 4.2.1 beschrieben worden ist. Die Probe wurde erst 30 s bei $U = -0.4$ V vorpolarisiert, um eine Hydridoberfläche zu erzeugen, dann wurde zu den Polarisationspotentialen zwischen $0V \leq U_P \leq 0.6V$ gesprungen. Dabei erhält man Kapazitäts-Spannungskurven zu verschiedenen Zeitpunkten des Polarisationspulses. In Abbildung 4.20 sind als Beispiel die $C(U,t)$ -Kurven für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.3V$ angegeben.

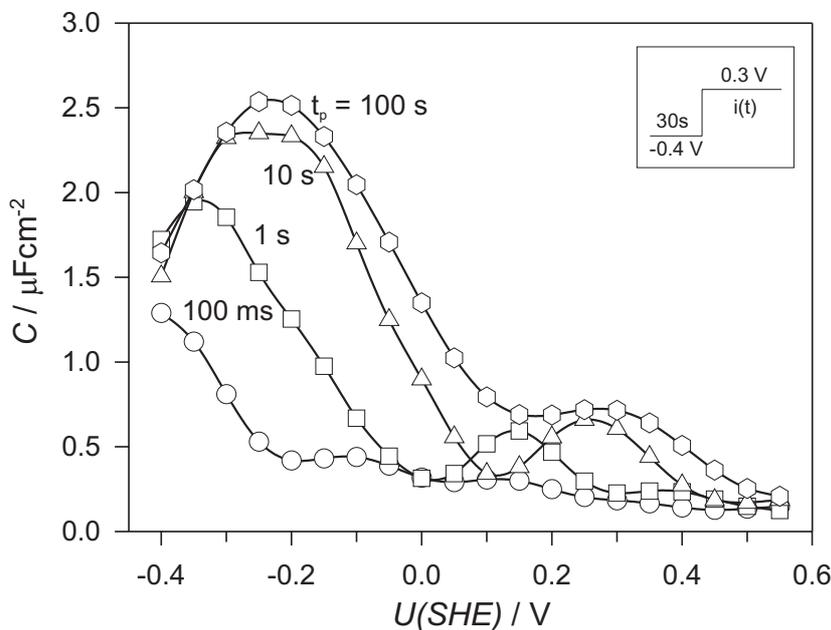


Abbildung 4.20.: $C(U,t)$ -Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = 0.3V$ einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

Die Kurve bei $t = 100ms$ zeigt den typischen Verlauf, wie man ihn für eine n-Germaniumprobe erwartet. Die Kapazität fällt mit zunehmendem Potential ab. Da keine Inversionsschicht ausgebildet wird, sondern eine Störung des elektrochemischen Gleichgewichts auftritt, steigt die Kapazität nicht mehr an. Mit zunehmender Polarisationszeit beobachtet man im Potentialbereich $0V \leq U \leq 0.5V$ wieder ein Ansteigen der Kapazität, die nach Erreichen eines Maximums wieder abfällt. Es entsteht ein Verlauf ähnlich der einer Gauß'schen Glockenkurve, der charakteristisch für das Auftreten von Oberflächenzuständen (siehe Kap. 2.1.1) ist. Mit zunehmender Zeit von $t = 1s$ zu $t = 100s$ nimmt die Fläche unter der Gaußkurve zu. Da die Fläche unterhalb der Kurve ein Maß für die Anzahl von Oberflächenzuständen ist (Glg. 4.2), steigt die Zahl der Oberflächenzustände bei diesem Polarisationspotential von $U_P = 0.3V$ mit steigender Zeit. Des Weiteren erkennt man, dass zu späteren Zeitpunkten ausgehend von $t = 100ms$ zu $t = 100s$ der beginnende Abfall der Kapazität in der Verarmungsrandschicht zu höheren Potentialen verschoben wird. Hier beobachtet man zeitlich die Veränderung an der Oberfläche und damit auch den zunehmenden Potentialabfall in der entstehenden Dipol- oder Hydroxidschicht, wie es in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde.

4.3.1.1. Die Kinetik der Bildung von Oberflächenzuständen

Für das bessere Verständnis der Bildung der Oberflächenzustände wurde eine andere Darstellung gewählt. Abbildung 4.21 zeigt Kapazitäts-Spannungskurven aus unterschiedlichen $C(U,t)$ -Messungen bei verschiedenen Polarisationspotentialen von $U_P = 0.1V$ bis $U_P = 0.5V$ für $t_P = 1s$ (oben) und bei $t_P = 100s$ (unten). Man stellt fest, dass der beginnende Abfall in der Verarmungsrandschicht mit steigenden U_P zu größeren Potentialen verschoben wird. Dabei ist im unteren Teil von Abbildung 4.21 zu erkennen, dass der Kapazitätsverlauf in der Verarmungsrandschicht bei den meisten Potentialen das gleiche Verhalten zeigt.

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

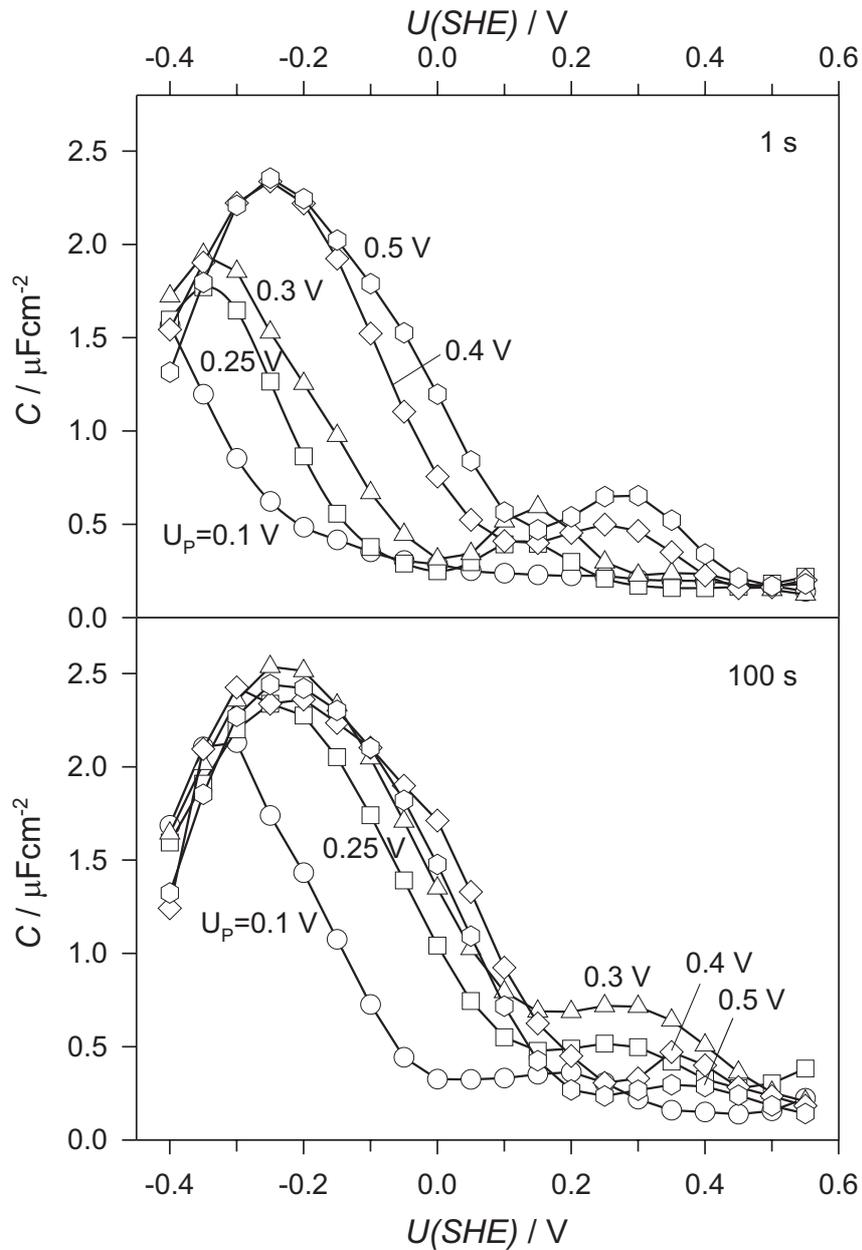


Abbildung 4.21.: $C(U,t)$ -Kurven einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4 in Abhängigkeit vom U_P bei $t_P = 1s$ (oben) und bei $t_P = 100s$ (unten)

In dieser Auftragung ist für den Zeitpunkt $t = 1s$ zu beobachten, dass im Potentialfenster $0V \leq U \leq 0.5V$ der Anteil der Oberflächenzustände, der durch die Fläche unterhalb der gaußähnlichen Glockenkurve beschrieben wird, mit stei-

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

gendem Polarisationspotential zunimmt. Beim Zeitpunkt $t = 100s$ steigt die Zahl dieser Zustände bis zu einer Polarisationsspannung von $U_P = 0.3V$ auch an, fällt dann aber bei den größeren Spannungen wieder ab.

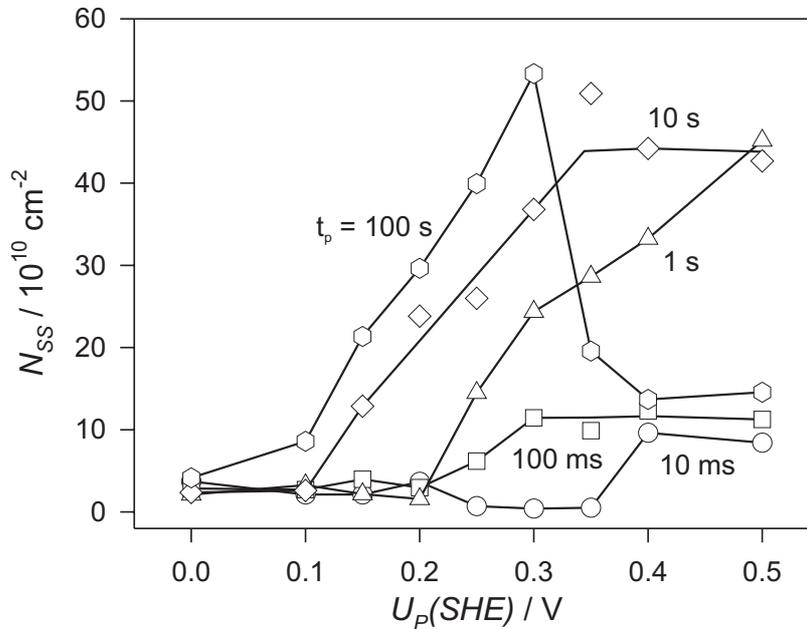


Abbildung 4.22.: Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen Polarisationspotential U_P in Abhängigkeit von Polarisationsdauer t_P

Die Anzahl der Oberflächenzustände N_{SS} lässt sich nach Gleichung 4.2 aus der Fläche unterhalb der Kapazitätskurve bestimmen. Abbildung 4.22 zeigt die berechnete Zahl der Zustände gegen das Polarisationspotential zu den verschiedenen Zeitpunkten von $t = 10ms$ bis $t = 100s$. Bei kurzen Zeiten bleibt N_{SS} bei den kleineren Polarisationspotentialen bis zu $U_P = 0.35V$ bei $t = 10ms$ und bei $t = 100ms$ bis zu $U_P = 0.25V$ konstant bei $N_{SS} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Danach steigt die Zahl innerhalb von $50mV$ an und erreicht einen Grenzwert von $N_{SS} = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Ab $t = 1s$ beginnt das Wachstum der Zustände bei kleineren Spannungen von $U_P = 0.2V$ über $U_P = 0.1V$ ($t = 10s$) bis $U_P = 0.05V$ bei $t = 100s$. Bei den drei Zeiten wird die gleiche Steigung für den Anstieg beobachtet, bevor sie bei $t = 1s$ und $t = 10s$ einen Grenzwert von $N_{SS} = 4.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ erreicht. Bei $t = 100s$ fällt

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

die Zahl der Oberflächenzustände nach Erreichen des Grenzwertes ab $U_P = 0.35V$ wieder bis auf den Grenzwert von $N_{SS} = 10^{11}cm^{-2}$ ab, der auch bei den kurzen Zeiten erreicht wird.

Es ist deutlich zu sehen, dass N_{SS} bei allen Zeiten ansteigt und einen Grenzwert erreicht. Dabei ist es auffällig, dass es zwei unterschiedliche Grenzwerte gibt, einen bei $N_{SS} = 4.5 \cdot 10^{11}cm^{-2}$ und einen bei $N_{SS} = 10^{11}cm^{-2}$. Bei kurzen Zeiten kann man N_{SS} durch Potentialänderung nur auf maximal $N_{SS} = 10^{11}cm^{-2}$ erhöhen. Da diese Zeiten mit der Zeitspanne gleich ist, die der Lebensdauer von Radikalen entspricht, kann man davon ausgehen, dass nur eine relativ geringe Anzahl von diesen Oberflächenzuständen erzeugt werden kann. Der gleiche Wert wird auch bei langen Zeiten und hohen U_P ermittelt. Durch den Prozess der Korrosion werden viele Oberflächenzustände in dieser Reaktion wieder verbraucht. Damit fällt die Anzahl wieder auf den Grenzwert zurück, der auch bei kürzeren Zeiten beobachtet wird. Bei dem Übergang von Ge-H nach Ge-OH steigt N_{SS} mit konstanter Steigung an und erreicht dann einen Grenzwert. Die Anzahl von Oberflächenzuständen lässt sich durch Potentialerhöhung nach der Bildung der hydroxidterminierten Germaniumoberfläche nur noch geringfügig steigern. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein.

4.3.1.2. Die Bildung der Dipolschicht

Abbildung 4.23 zeigt die Schottky-Mott-Auftragung der zeitabhängigen $C(U,t)$ -Messungen aus Abbildung 4.20.

In Abbildung 4.24 sind die aus der Schottky-Mott-Auftragung bestimmten Flachbandpotentiale bei $U_P = 0.3V$ halblogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Dabei wurde darauf geachtet nur die Halbleitereigenschaften auszuwerten und nicht die Obeflächeneigenschaften. Mit zunehmender Zeit ab $t = 100ms$ steigt das Flachbandpotential von $U_{FB} = -0.35V$ an und erreicht einen Grenzwert bei $U_{FB} = 0V$ ab $t = 10s$. Wie schon in Kapitel 4.1.2 beschrieben und von

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

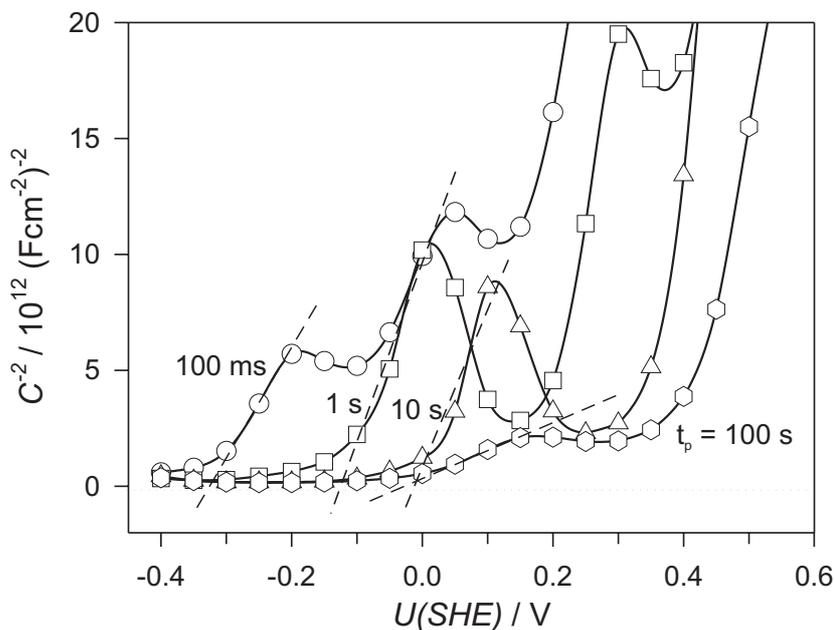


Abbildung 4.23.: Schottky–Mott–Auftragung der $C(U,t)$ –Kurven aus Abb. 4.20 bei $U_P = 0.3V$

Gerischer et al. [23, 36] beobachtet, verändert sich das Flachbandpotential durch eine unterschiedliche Vorpolarisation der Probe.

Der Übergang von Ge–H zu Ge–OH lässt sich nicht nur mit den aus den Stromdichtetransienten in Kapitel 4.2.1 bestimmten Ladungen beobachten, sondern auch über die Veränderung der Flachbandpotentiale aus den Schottky–Mott–Auftragungen der $C(U,t)$ -Messungen. Nach einer vollständigen Bildung der Dipolschicht wird der Wert des Flachbandpotentials konstant. Da der Potentialabfall in der Dipolschicht von der Oberflächenkonzentration des Hydroxids Γ_{OH} abhängig ist, kann die Veränderung des Potentialabfalls $\Delta\phi_{Dip}$ als Funktion von U_P für verschiedene t_P bestimmt werden.

Abbildung 4.25 zeigt die Auftragung der Flachbandpotentiale U_{FB} bei verschiedenen t_P in Abhängigkeit von U_P . Die Werte für U_{FB} liegen zwischen $-0.4V \leq U_{FB} \leq 0.05V$ und stimmen mit dem Bereich überein, den man auch bei potentialabhängigen Lock–In–Messungen aus Kapitel 4.1.2 beobachtet. Die Differenz

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

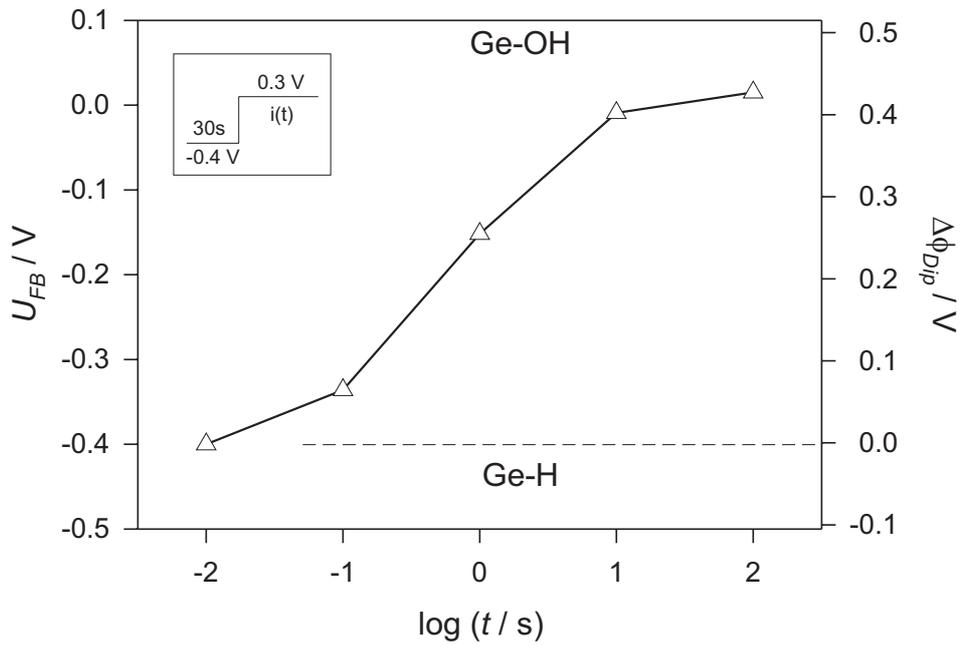


Abbildung 4.24.: Flachbandpotentiale aus der Schottky–Mott–Analyse aus Abb. 4.23 bei $U_P = 0.3V$

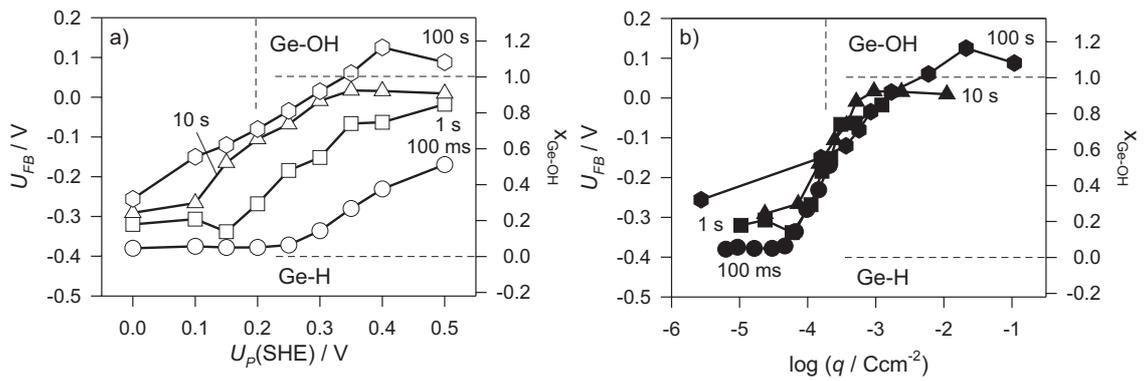


Abbildung 4.25.: Auftragung der Flachbandpotentiale U_{FB} und des Molenbruch x_{GeOH} gegen das Polarisationspotential U_P und gegen die Ladung für $t_P = 100ms$, $t_P = 1s$, $t_P = 10s$ und $t_P = 100s$ aus Schottky–Mott–Analysen von $C(U,t)$ -Messungen

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

von $-0.45V$ wurde auch von Gerischer et al. [23, 36] angegeben. Das Flachbandpotential für die kurzen Zeiten liegt über einen weiten Potentialbereich konstant bei $U_{FB} = -0.4V$ und steigt erst bei höheren Potentialen an (z.B. bei $t = 10ms$ ab $U_P = 0.4V$). Mit zunehmender Zeit beginnt der Anstieg von U_{FB} zu immer kleineren U_P , wobei der Anstieg bei allen Zeiten die gleiche Steigung aufweist. Da U_{FB} von U_P und t_P abhängig ist, gilt auch $\Delta\phi_{Dip} = f(U_P, t_P)$. Nach Gleichung 4.5 kann der Molenbruch der Hydroxidgruppen x_{GeOH} bestimmt werden. In Abbildung 4.25 ist x_{GeOH} als rechte Achse angegeben. Mit Gleichung 4.9 berechnet sich dann der Potentialabfall in der Dipolschicht $\Delta\phi_{Dip}$:

$$\Delta\phi_{Dip} = (U_{FB}(x_{GeOH} = 1) - U_{FB}(x_{GeOH} = 0)) \cdot x_{GeOH} \quad (4.9)$$

In Tabelle 4.3 sind die errechneten Potentialabfälle in der Dipolschicht $\Delta\phi_{Dip}$ zu den unterschiedlichen Zeiten für den Potentialsprung von $U_{Vor} = -0.3V$ nach $U_P = 0.3V$ angegeben.

Tabelle 4.3.: Molenbruch x_{GeOH} und Potentialabfall in der Dipolschicht $\Delta\phi_{Dip}$ bei $U_P = 0.3V$

Zeitpunkt	x_{GeOH}	$\Delta\phi_{Dip}$ [V]
10 ms	0	0
100 ms	0.14	0.063
1 s	0.55	0.248
10 s	0.87	0.392
100 s	0.95	0.428

In Abbildung 4.25 ist auch die Abhängigkeit von U_{FB} von q angegeben. Die Ladungswerte stammen aus den Stromdichtetransienten aus Abbildung 4.9. U_{FB} steigt ab $q \approx 30\mu Ccm^{-2}$ für alle t_P steil an. U_{FB} für Ge-OH wird aber erst bei $q > 220\mu Ccm^{-2}$ erreicht, also später als aus den Stromdichtetransienten bestimmt wurde. In Abbildung 4.23 gibt es vor allem bei kurzen $t_P = 100ms$

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

mehrere Möglichkeiten, eine Tangente an die Kurve zu legen. Dadurch verschiebt sich zwangsläufig auch U_{FB} zu positiveren Werten.

4.3.1.3. Vergleich zwischen Messungen und Simulationen

Aus den zeitabhängigen Kapazitätsmessungen lassen sich verschiedene Informationen wie die Anzahl der Oberflächenzustände, Donatorenkonzentrationen oder Flachbandpotentiale bestimmen. Mit diesen Informationen sollten sich die Messungen nach Gleichungen, wie sie in Kapitel 2.1.1 und in der dort erwähnten Literatur und in Büchern zur Halbleiterphysik [90] beschrieben worden sind, simulieren lassen. Das für Simulationsrechnungen verwendete Computerprogramm ist von Dr. König entwickelt worden. In seiner Doktorarbeit [43] sind die mathematischen und physikalischen Grundlagen dieses Computerprogramms zusammengefasst.

In Abbildung 4.26 sind die Messergebnisse für $t = 1s$ und $t = 100s$ aus Abbildung 4.20 für den Potentialsprung nach $U_P = 0.3V$ als Beispiel noch einmal dargestellt. Dazu sind die dazugehörigen Simulationen abgebildet.

Wie oben erwähnt, benötigt man für die Simulationen Informationen aus den $C(U,t)$ -Messungen. Dabei ist zu beachten, dass die Zahl der Oberflächenzustände nicht pro Fläche, sondern pro Volumen angegeben wird. Die zur Simulation verwendeten Messdaten sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die weiteren allgemeinen physikalischen Daten des Germanium finden sich in Anhang B.

Die Donatorenkonzentration wurde durch Messungen nach der Vierpunktmethode [95] zu $N_D = 2 \cdot 10^{14} cm^{-3}$ bestimmt, mit einer Energielage von $E = 0.05V$ unterhalb des Leitungsbandes und einer Halbwertsbreite (HWB) von $0.001 V$. Wie in Abbildung 4.26 zu erkennen, erhält man eine gute Übereinstimmung der Simulationsrechnung mit den Messwerten im Potentialbereich $0.15V \leq U \leq 0.5V$. Zum besseren Vergleich sind die Messungen auf das entsprechende Flachbandpotential normiert worden, um den Einfluss der Dipolschicht in dem Vergleich

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

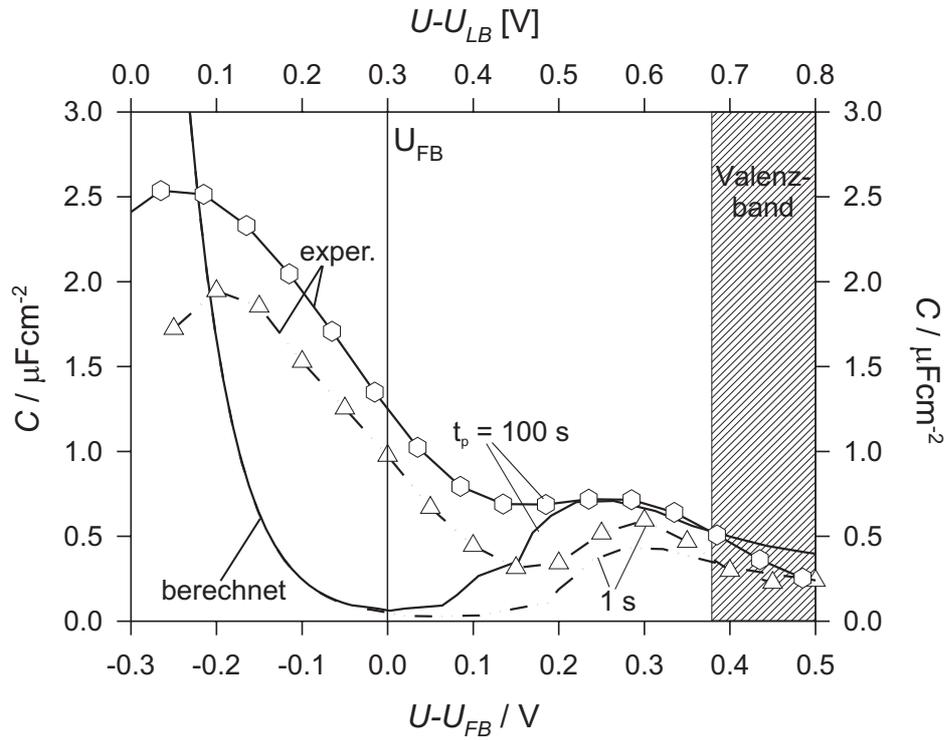


Abbildung 4.26.: Kapazitätskurven aus der $C(U,t)$ -Messung bei einem Polarisationspotential von $U_P = 0.3V$ und aus Simulationsrechnungen bei $t_P = 1s$ und $t_P = 100s$, $U_{FB}(1s) = -0.15V$ und $U_{FB}(100s) = -0.01V$

Tabelle 4.4.: Experimentell bestimmte Zahl der Oberflächenzustände und die Bedingungen für die Simulationsrechnung

t_P [s]	N_{SS} [cm^{-2}]	N_{SS} [cm^{-3}]	E_{SS} [V]	HWB [V]
0.1	$1.2 \cdot 10^{11}$	$3.9 \cdot 10^{17}$	0.5	0.005
1	$2.4 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^{17}$	0.5	0.005
10	$3.7 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{17}$	0.5	0.02
100	$5.2 \cdot 10^{11}$	$3.9 \cdot 10^{17}$	0.5	0.035

der Messungen mit der Simulation auszuklammern. Die simulierten Kapazitätskurven sind in Abhängigkeit vom Leitungsband angegeben (obere x-Achse). Den

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

Zusammenhang zwischen den beiden Achsen bildet das Flachbandpotential. In der unteren Achse entspricht $U_{FB} = 0V$, in der oberen Skala liegt $U_{FB} = 0.3V$ unterhalb des Leitungsbandes, das sich aus theoretischen Berechnungen mit der angegebenen Donatorenkonzentration ergibt [90].

Ein Unterschied zwischen Messung und Simulation zeigt sich im Verlauf der Kapazitätskurven bis zu dem Zeitpunkt, wo der Einfluss der Oberflächenzustände den Verlauf der Kapazität bestimmt. Vorher ist die Kapazität aus den $C(U,t)$ -Messungen höher als in den Simulationen. Das liegt daran, dass für die Simulation die reelle Donatorenkonzentration, die sich aus den physikalischen Daten der Germaniumprobe berechnet, verwendet worden ist. Wertet man die Kapazitätskurven aus den $C(U,t)$ -Messungen, aber auch aus Lock-In-Messungen durch eine Schottky-Mott-Analyse aus, so erhält man aus den entsprechenden Steigungen der entsprechenden Auftragungen Donatorenkonzentrationen, die um drei bis vier Zehnerpotenzen größer sind als die durch die Dotierung vorgegeben. Aus der zeitabhängigen Kapazitätsmessung aus Abbildung 4.23 bei $t_P = 100s$ erhält man eine Donatorenkonzentration $N_D = 3 \cdot 10^{18} cm^{-2}$ (theoretisch: $N_{D,theo} = 2 \cdot 10^{14} cm^{-2}$).

Aus den Simulationen erhält man weitere Informationen, z.B. über die Feld- oder die Potentialverteilung. In Abbildung 4.27 ist die Potentialverteilung im Halbleiter für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.3V$ mit unterschiedlich hohen N_{SS} dargestellt, die bei verschiedenen t_P aus Abbildung 4.20 bestimmt worden sind, und für den Halbleiter ohne N_{SS} dargestellt. Die Simulation zeigt, dass mit steigender Anzahl der Oberflächenzustände der größte Teil des Potentials in den ersten Nanometern unter der Oberfläche abfällt. Das deutet darauf hin, dass der Potentialabfall im Halbleiter nicht nur aus dem Abfall in der Raumladungsrandschicht $\Delta\phi_{SC}$ besteht, sondern ein weiterer Term $\Delta\phi_{SS}$ bedingt durch die Zustände an der Oberfläche berücksichtigt werden muss. Je größer N_{SS} wird, umso größer wird der Potentialabfall in diesen Zuständen $\Delta\phi_{SS}$. Der gesamte Potentialabfall über die Phasengrenze Germanium-Elektrolyt durch die

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

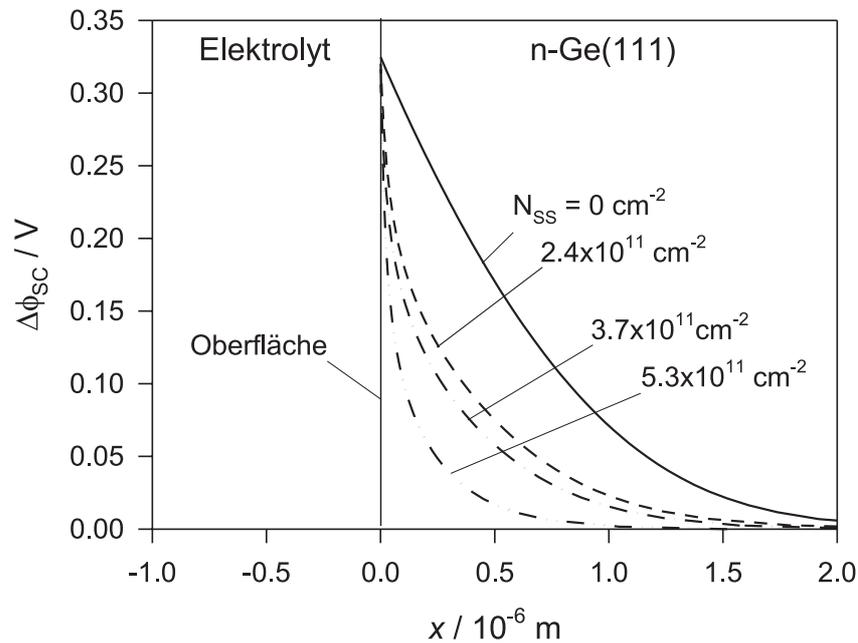


Abbildung 4.27.: Potentialabfall in der Raumladungsrandschicht $\Delta\phi_{SC}$ berechnet aus Simulationsrechnungen in Abhängigkeit von der Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} mit $N_D = 2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

genaue Analyse der zeitabhängigen Kapazitätsmessungen setzt sich folgendermaßen zusammen:

$$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS} + \Delta\phi_{Dip} + \Delta\phi'_{HS} \quad (4.10)$$

4.3.2. Vom Hydroxid zum Hydrid

Für die zeitabhängigen Kapazitätsmessungen zur Untersuchung des Übergangs von Ge–OH nach Ge–H wurde das gleiche Potentialprogramm verwendet, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben. Ge–OH wurde 30 s bei $U = 0.15 \text{ V}$ erzeugt. Danach wurde zu $-0.1 \text{ V} \leq U_P \leq -0.8 \text{ V}$ gesprungen und $C(U,t)$ -Kurven gemessen. In Abbildung 4.28 sind als Beispiel die $C(U,t)$ -Kurven für den Potentialsprung von $U_{vor} = 0.15 \text{ V}$ nach $U_P = -0.4 \text{ V}$ angegeben.

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

Wie auch bei den zeitabhängigen Kapazitätsmessungen unter positiven U_P fällt bei diesen $C(U,t)$ -Messungen die Kapazität mit zunehmendem U ab. Dieser Bereich wird beherrscht durch die Verarmungsrandschicht im Halbleiter. Im Potentialbereich von $-0.2V \leq U \leq 0.3V$ beobachtet man einen Anstieg in der Kapazität, die nach Erreichen eines Maximums abnimmt. In diesem Spannungsbereich wird die Kapazität durch das Auftreten von Oberflächenzuständen bestimmt. Mit steigender Zeit von $t = 10ms$ bis $t = 100s$ wird die Fläche unterhalb der Kurve in diesem Potentialbereich größer und damit auch N_{SS} . Im Zeitbereich $10ms \leq t \leq 100s$ fällt die Kapazität mit höheren t_P bei kleinerem U ab. In diesem Fall wird mit zunehmender Zeit die Hydroxidschicht abgebaut und damit verringert sich $\Delta\phi_{Dip}$.

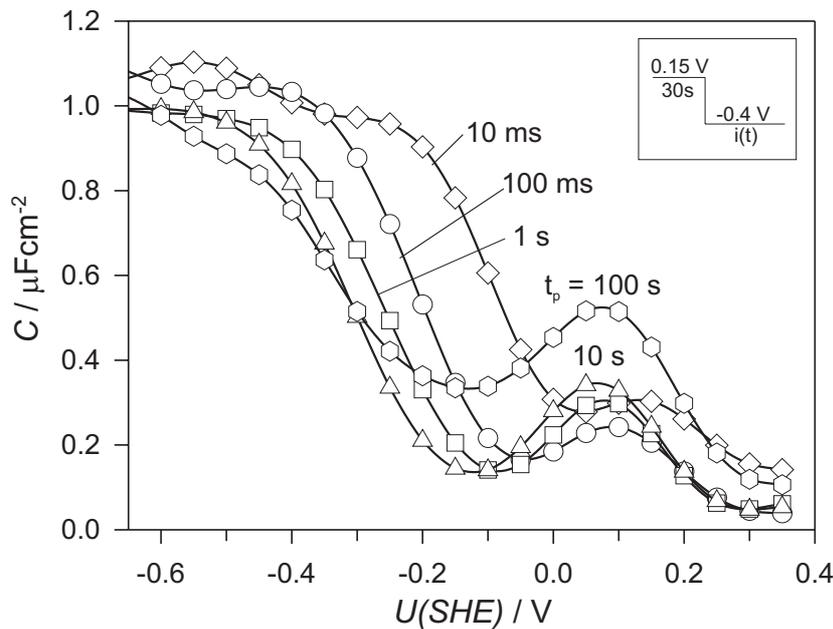


Abbildung 4.28.: $C(U,t)$ -Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = -0.4V$ einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

4.3.2.1. Die Kinetik der Bildung von Oberflächenzuständen

Abbildung 4.29 zeigt Kapazitäts-Spannungskurven beim Sprung von $U_{vor} = 0.15V$ nach $-0.2V \geq U_P \geq -0.6V$ bei $t = 1s$.

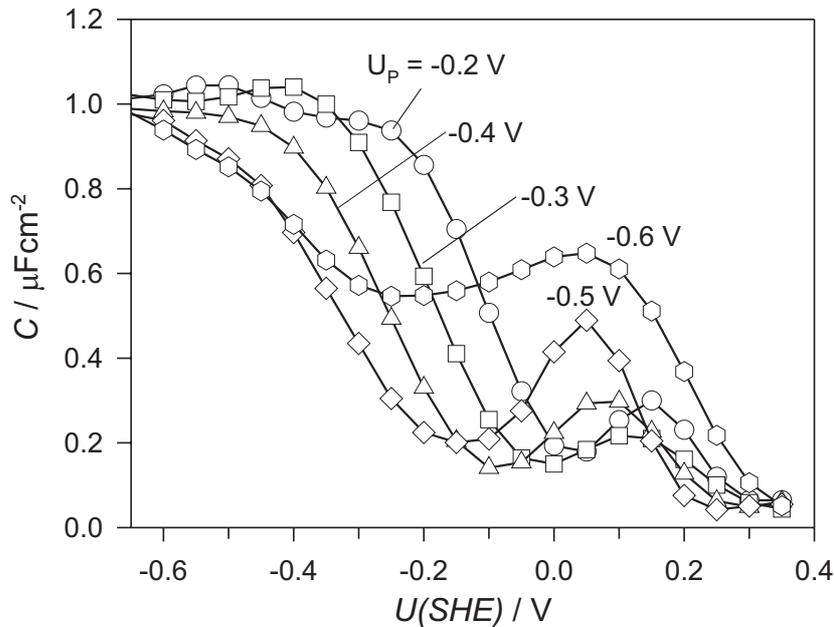


Abbildung 4.29.: $C(U,t)$ -Kurven einer n-Ge(111)-Elektrode in 1N H_2SO_4 in Abhängigkeit vom Polarisationspotential U_P bei $t_P = 1s$

Zunächst stellt man fest, dass die Bildung der Verarmungsrandschicht mit steigenden negativen U_P kathodisch verschoben wird. Für die beiden größten U_P stimmen die Kapazitätskurven bei $U \leq -0.4V$ überein. Hier findet der Abbau der Dipolschicht statt.

In Abbildung 4.29 ist am Zeitpunkt $t = 1s$ zu beobachten, dass im Potentialfenster $-0.2V \leq U \leq 0.3V$ der Anteil der Oberflächenzustände mit steigendem U_P zunimmt. In Abbildung 4.30 ist N_{SS} , die im Potentialfenster $-0.2V \leq U \leq 0.3V$ nach Gleichung 4.2 berechnet wurden, gegen U_P für verschiedene t_P aufgetragen. Zum Zeitpunkt $t = 10ms$ bleibt N_{SS} über den gesamten Potentialbereich im Bereich von $10^{10}cm^{-2} \leq N_{SS} \leq 10^{11}cm^{-2}$ konstant. Ab $t = 100ms$ steigt die Zahl

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

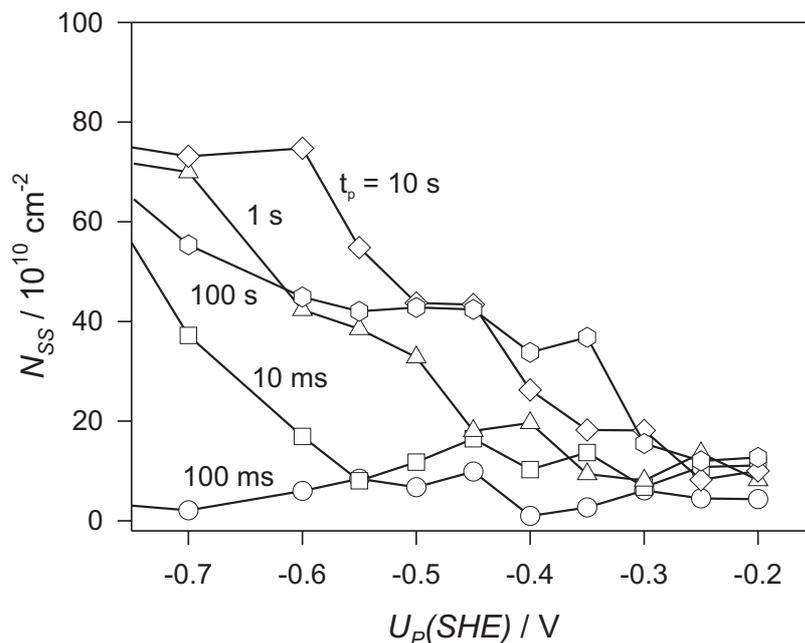


Abbildung 4.30.: Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen Polarisationspotential U_P in Abhängigkeit von Polarisationsdauer t_P

N_{SS} ab einer Polarisationsspannung von $U_P = -0.55V$ linear an. Dieser lineare Anstieg verschiebt sich mit zunehmender Zeit zu kleineren negativen Potentialen, bei $t = 1s$ ab $U_P = -0.35V$, bei $t = 10s$ ab $U_P = -0.3V$ und bei $t = 100s$ ab $U_P = -0.25V$. Ein erster Grenzwert wird erreicht bei $N_{SS} = 4.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$ für Polarisationszeiten im Sekundenbereich. Dieser Wert wird auch beim Übergang von Ge-H nach Ge-OH beobachtet (siehe Kapitel 4.3.1.1). N_{SS} wird bei Zeitpunkten erreicht, zu denen die Umwandlung vom Hydroxid zum Hydrid nach Abbildung 4.18 schon vollständig abgelaufen ist. Dieser Wert scheint ein Grenzwert für die Zahl von Radikalen zu sein, die auf einer reinen hydrid- oder hydroxidbedeckten Germaniumoberfläche im Gleichgewicht existieren können. Zu dem Zeitpunkt, bei dem die Wasserstoffentwicklung auftritt, steigt N_{SS} dann wieder. In diesem Mechanismus entstehen weitere Radikale auf der Oberfläche. Diese Radikale bilden einen weiteren Beitrag zur Zahl der Oberflächenzustände, womit die Zahl wieder auf den zweiten Grenzwert bei $N_{SS} = 7.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$ ansteigt.

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

4.3.2.2. Der Abbau der Dipolschicht

Um den Abbau der Dipolschicht und damit die Veränderung des Potentialabfalls in dieser Schicht zu beobachten, betrachtet man die Schottky–Mott–Auftragungen der $C(U,t)$ -Messungen. Abbildung 4.31 zeigt im oberen Teil die Schottky–Mott–Darstellung der Kapazitätsmessungen für den Potentialsprung von $U_{vor} = 0.15V$ nach $U_P = -0.5V$ und im unteren Teil für den Rücksprung nach $U_{vor} = 0.15V$.

Neben der Abnahme von U_{FB} mit zunehmender Zeit fällt auf, dass die Steigung im Schottky–Mott–Bereich mit steigender Zeit für den Sprung nach $U_P = -0.5V$ abnimmt und damit die Donatorendichte nach Gleichung 2.9 zunimmt. Für den Rücksprung nach $U_{vor} = 0.15V$ nimmt die Steigung mit der Zeit wieder zu, wodurch die Donatorendichte wieder abnimmt. In Tabelle 4.5 sind die Donatorendichten N_D für die beiden Potentialsprünge aus Abbildung 4.31 angegeben, die mittels Gleichung 2.9 aus der Steigung des linearen Bereiches der Schottky–Mott–Auftragung berechnet worden sind.

Tabelle 4.5.: Donatorenkonzentration N_D zu verschiedenen Zeitpunkten bei $U_P = -0.5V$ und den Rücksprung nach $U_{vor} = 0.15V$

Zeitpunkt	$N_D [cm^{-2}]$	$N_D [cm^{-2}]$
	bei $U_P = -0.5V$	bei $U_{vor} = 0.15V$
10 ms	$4.1 \cdot 10^{16}$	$2.0 \cdot 10^{17}$
100 ms	$3.5 \cdot 10^{16}$	$1.2 \cdot 10^{17}$
1 s	$6.4 \cdot 10^{16}$	$1.0 \cdot 10^{17}$
10 s	$4.8 \cdot 10^{17}$	$8.9 \cdot 10^{16}$
100 s	$6.9 \cdot 10^{17}$	$1.0 \cdot 10^{16}$

Die Änderung der Donatorenkonzentration kann durch eine Eindiffusion von Wasserstoff in das Germanium verursacht werden. Nach Ausbildung der Hydridschicht beginnt die Wanderung von Wasserstoff bei dem Potential $U_P = -0.5V$ ab $t_P = 100ms$ in den Halbleiter. Die eingewanderten Wasserstoffatome agieren

4.3. Potentialabhängigkeit der Oberflächenreaktion

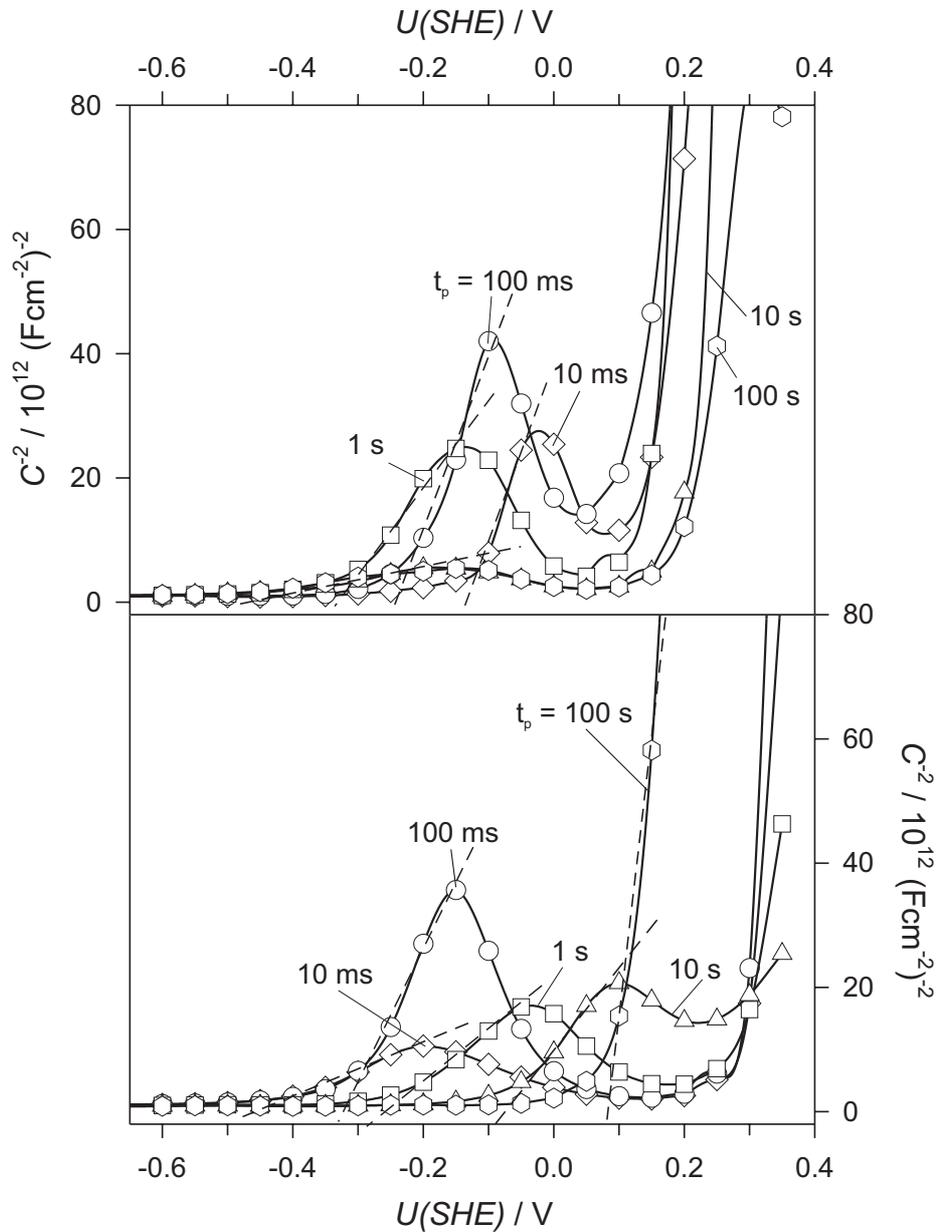


Abbildung 4.31.: Schottky–Mott–Auftragung der $C(U,t)$ -Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = -0.5 \text{ V}$ (oben) und für den anschließenden Rücksprung nach $U_{vor} = 0.15 \text{ V}$ (unten)

in der Folgezeit als intrinsische Zustände, die als Donatoren fungieren. Bei der anschließenden positiven Polarisierung wandern die Protonen durch das ange-

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

legte Feld innerhalb von Sekunden wieder aus dem Germanium heraus. Danach erhält die Schicht im Halbleiter ihre ursprünglichen Eigenschaften zurück. Dieses Phänomen wird auch bei anderen Halbleitern, z.B. Titandioxid [7], beobachtet.

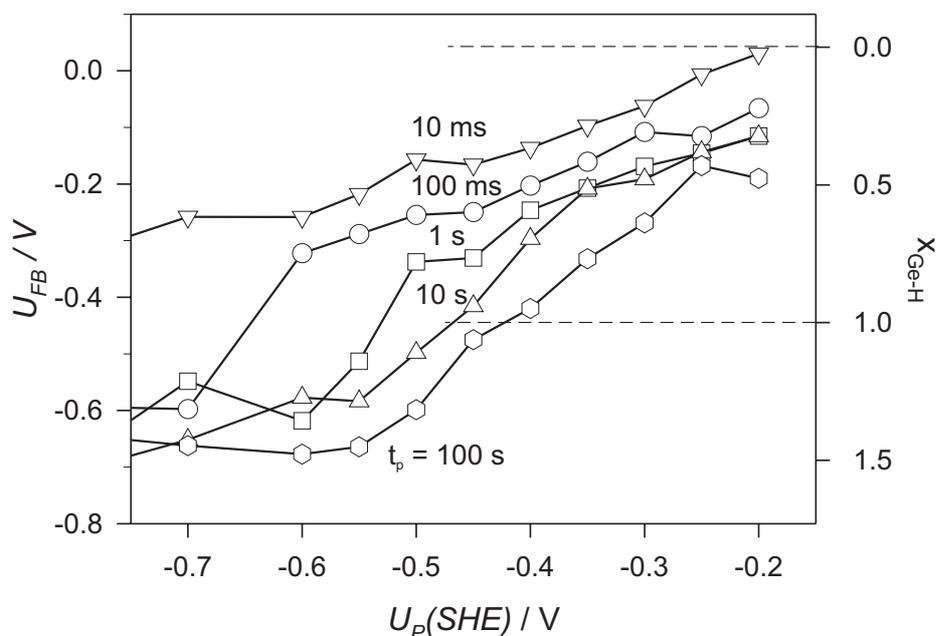


Abbildung 4.32.: Auftragung der Flachbandpotentiale U_{FB} und des Molenbruchs x_{Ge-H} gegen U_P in Abhängigkeit von t_P aus Schottky-Mott-Analysen der entsprechenden $C(U,t)$ -Messungen

Abbildung 4.32 zeigt die Auftragung von U_{FB} bei verschiedenen t_P in Abhängigkeit von U_P . U_{FB} überstreicht einen Bereich von $-0.65V \leq U_{FB} \leq 0V$. Für $U_P \geq -0.45V$ steigen zu allen Zeitpunkten t_P die Flachbandpotentiale mit einer ähnlichen Steigung an. Erst für $U_P < -0.45V$ ab $t = 1s$ (für $t = 100ms$ ab $U_P = -0.6V$) erreichen sie einen Grenzwert bei $U_{FB} \approx -0.6V$. Ein Vergleich mit den Flachbandpotentialen unter positiver Polarisation zeigt, dass die Differenz von $-0.45V$ zwischen $Ge-H$ und $Ge-OH$, die sich aus den $C(U,t)$ -Messungen aus Kapitel 4.3.1.2 ergibt und auch von Gerischer et al. [23, 36] gefunden werden, hier größer ist, nämlich $\Delta U_{FB} = -0.65V$. Nach Kapitel 4.3.1.2 kann über Gleichung 4.5 der Molenbruch der Hydridgruppen unter Berücksichtigung von Gleichung

4.11 bestimmt werden.

$$x_{Ge-H} = 1 - x_{Ge-OH} \quad (4.11)$$

In Abbildung 4.32 ist x_{GeH} als rechte Achse angegeben. Dadurch, dass die Differenz der Flachbandpotentiale größer ist als in der Literatur [23, 36] angegeben, ergeben sich Molenbrüche $x_{GeH} > 1$. Unter negativen Polarisationspotentialen scheinen nicht nur die Bildung von hydridterminierten Flächen, sondern auch andere Reaktionen, wie die Wasserstoffentwicklung einen Einfluss auf den Potentialverlauf in der Phasengrenze zu haben.

4.4. Vergleich der Messmethoden

Für den Vergleich der verschiedenen Messmethoden speziell für die beiden potentiostatischen Methoden ist in Abbildung 4.33 die Anzahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen die Ladungsdichte q aufgetragen.

Bedingt durch die Grenzen der zeitabhängigen Kapazitätsmessung kann man nur die Bereiche D und C vergleichen. Bei $10ms \leq t_P \leq 100ms$ bleibt N_{SS} lange konstant und steigt nur geringfügig. Bei $1s \leq t_P \leq 10s$ steigt N_{SS} nach der Ge-OH-Bildung stark an, bis ein Grenzwert bei $N_{SS} = 4.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$ (entspricht $q(N_{SS}) \approx 10^{-7} Ccm^{-2}$) erreicht wird. Das entspricht ungefähr 0.1% der Oberfläche. Es existiert also keine ideale hydroxidterminierte Germaniumoberfläche. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Radikalen und Hydroxidgruppen ein. Der durch diese Messungen ermittelte Wert ist auch von Memming et al. [57, 58] erwartet worden.

Abbildung 4.34 zeigt die Flachbandpotentiale in Abhängigkeit von U_P aus C(U,t)-Messungen bei zwei verschiedenen Zeiten und in Abhängigkeit vom Umkehrpotential aus Abbildung 4.4. Die Flachbandpotentiale aus den potentiodynamischen Messungen stimmen bei kleinen Potentialen sehr gut mit denen bei $t_P = 1s$ überein.

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

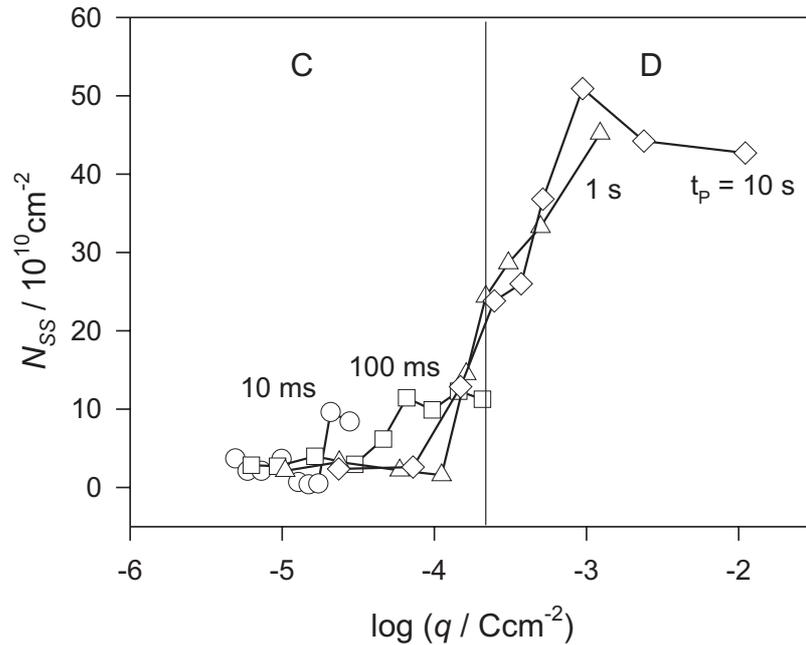


Abbildung 4.33.: Oberflächenzustände N_{SS} aus $C(U,t)$ -Messungen in Abhängigkeit von der Ladung q aus den Ladungsdichtetransienten für verschiedene Zeitbereiche

rein. Bei höheren Potentialen erreichen sie eher die Werte bei $t_p = 10 \text{ s}$. Das liegt daran, dass die Zeit, die bedingt durch den Vorschub verstreicht, mit zunehmendem Umkehrpotential größer wird. Bei den kleineren Spannungen liegen sie noch im Bereich der zeitabhängigen Kapazitätsmessung mit $t_p = 1 \text{ s}$. Mit steigendem Potential befinden sie sich in dem Bereich, der durch die Messung bei $t_p = 10 \text{ s}$ beschrieben wird. Ab $U = 0.4 \text{ V}$ verlassen sie dann auch den Bereich von $t_p = 10 \text{ s}$.

In Abbildung 4.35a) ist zum besseren Vergleich eine Tafelauftragung aus potentiostatischen und potentiodynamischen Messungen dargestellt. Die Punkte stammen aus den Stromdichtetransienten aus Abbildung 4.7 bei verschiedenen t_p . Abbildung 4.35b) zeigt die Tafelgeraden für verschiedene Bedeckungsgrade $\theta_{H/OH}$. Aus den Transienten kann der Übergang von Ge-H nach Ge-OH und umgekehrt bei höheren Stromdichten ($i \approx 10 \text{ mAcm}^{-2}$) in einem größeren Po-

4.4. Vergleich der Messmethoden

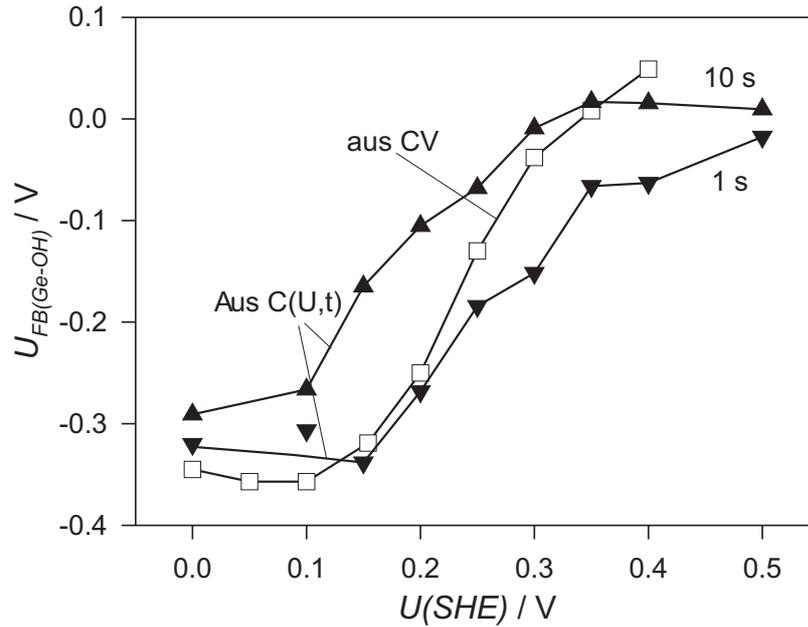


Abbildung 4.34.: Potentialabhängigkeit der Flachbandpotentiale aus potentiodynamischen Messungen und aus $C(U,t)$ -Messungen bei $t_P = 1s$ und bei $t_P = 10s$, CV, $dU/dt = 50mV/s$

tentialbereich $-0.5V \leq U_P \leq 0.5V$) untersucht werden. Dabei muss auch bei diesen Messungen berücksichtigt werden, dass $\Delta\phi_H$ trotz $U_P = konstant$ von der Ladung abhängig ist. In Abbildung 4.35 sind daher die Tafelgeraden für verschiedene $\theta_{H/OH}$ bei $q = konstant \implies \Delta\phi_H = konstant$ aufgetragen. In Tabelle 4.6 sind die aus Abbildung 4.35 bestimmten Gleichgewichtspotentiale U_0 und

Tabelle 4.6.: Gleichgewichtspotential U_0 und Austauschstromdichte i_0 für verschiedenen Bedeckungsgrade $\theta_{H/OH}$

θ_{OH}	θ_H	$i_0 / \mu Acm^{-2}$	U_0 / V
0.9	0.1	0.38	0.042
0.5	0.5	0.1	0.01
0.1	0.9	0.33	-0.057

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

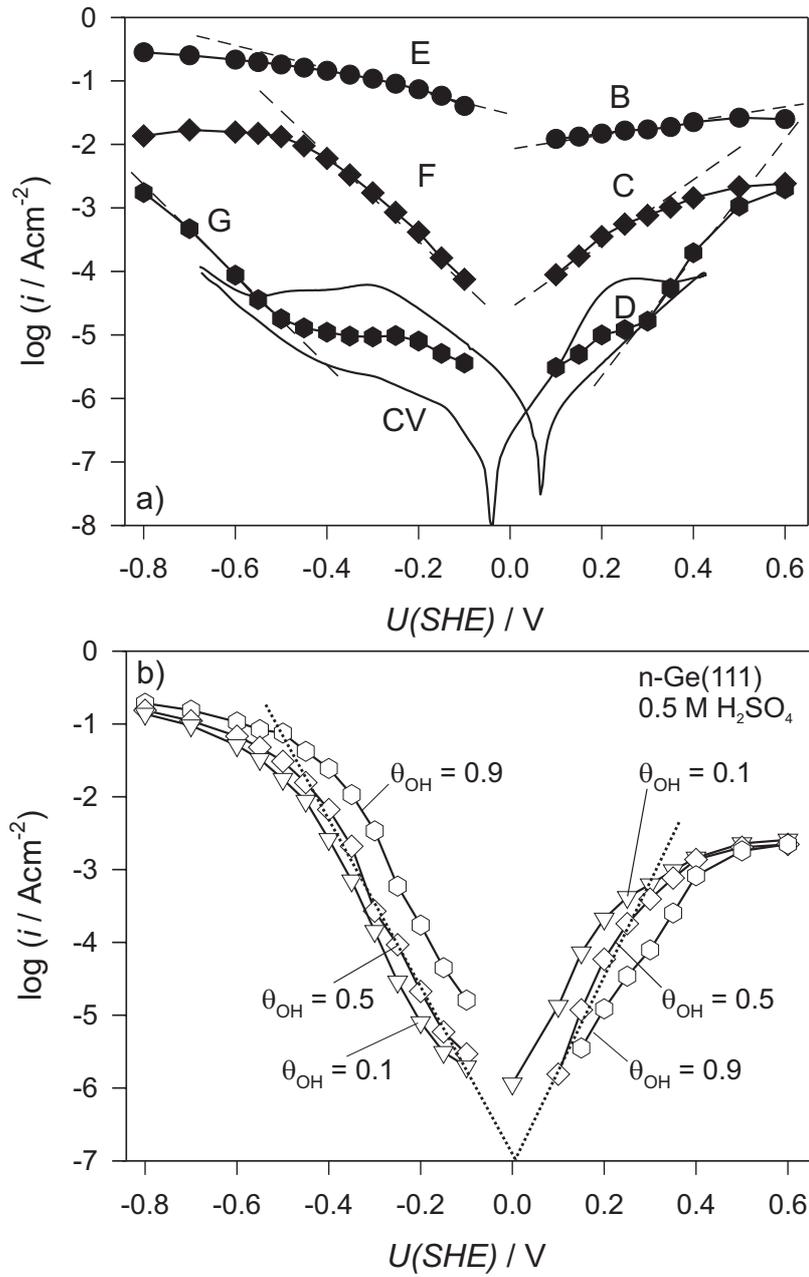


Abbildung 4.35.: Tafelgeraden a) aus CV und $i(t)$ bei $t_P = 10\mu\text{s}$, $t_P = 10\text{ms}$ und $t_P = 10\text{s}$, b) bei $\theta_{\text{H/OH}} = 0.1$, $\theta_{\text{H/OH}} = 0.5$ und $\theta_{\text{H/OH}} = 0.9$

Austauschstromdichten i_0 für verschiedenen Bedeckungsgrade $\theta_{\text{H/OH}}$ angegeben. Nach dem Mechanismus für den Übergang von Ge-H nach Ge-OH und umge-

4.5. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

kehrt ist $z = 2$ nach Gleichung 4.1. Daraus folgt für den Durchtrittsfaktor $\alpha = 0.7$ für $\theta_{H/OH} = 0.5$.

4.5. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

Die bisherigen Messungen und die Diskussion der Ergebnisse bezogen sich in den vorangegangenen Kapiteln nur auf eine (111)-Oberfläche. In diesem Kapitel soll nun der Einfluss der unterschiedlichen Einkristallflächen am Beispiel der Bildung von Oberflächenzuständen untersucht werden.

Die Oberflächenatome in Halbleitereinkristallen haben üblicherweise eine relativ kleine Zahl von nächsten Nachbarn und werden durch starke Bindungen von Oberflächendiffusion abgehalten, im Gegensatz zu Metallelektroden, wo eine Wanderung sehr leicht auftritt. Das deutet darauf hin, dass die Einkristallorientierung (siehe Abb. 3.1) einen großen Einfluss auf das Verhalten z.B. der Helmholtzschicht hat. Das elektrochemische Verhalten auf verschiedenen Einkristallflächen ist mit unterschiedlichen Methoden untersucht worden, mittels Kapazitäts- und Fotospannungsmessungen [9], Leitfähigkeitsmessungen [33], Zyklovoltammetrie [58, 5] und AFM- und STM-Untersuchungen [41]. Der größte Teil der Untersuchungen in den letzten Jahren beschäftigt sich mit der Adsorption von unterschiedlichen Elementen und deren Einfluss auf die Oberfläche der verschiedenen Einkristalle mittels STM im UHV [16, 30, 99, 68]. Die elektrochemischen Untersuchungen auf den Einkristallflächen haben sich mit dem allgemeinen Verhalten unter steady-state Bedingungen und hauptsächlich mit der Auflösung der Germaniumproben beschäftigt. Daraus geht hervor, dass die (100)-Flächen eine bevorzugte Rolle bei der Germaniumauflösung spielen, da sich hier jedes Oberflächenatom schon in Halbkristalllage befindet. Genau die Hälfte der vier Valenzbindungen sind noch intakt, die anderen beiden sind durch Hydroxid oder

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

Hydrid abgesättigt (siehe Tabelle 4.7). Beim schichtweisen Abbau einer anderen kristallographischen Fläche treten abwechselnd dreibindige und einbindige Oberflächenatome auf, wodurch für die Auflösung der dreibindigen Schichten eine Art von Keimbildung notwendig wird, bei der sich eine Lücke in der Schicht bilden muss. Diese Keimbildung tritt bevorzugt an Versetzungen auf. Abbildung

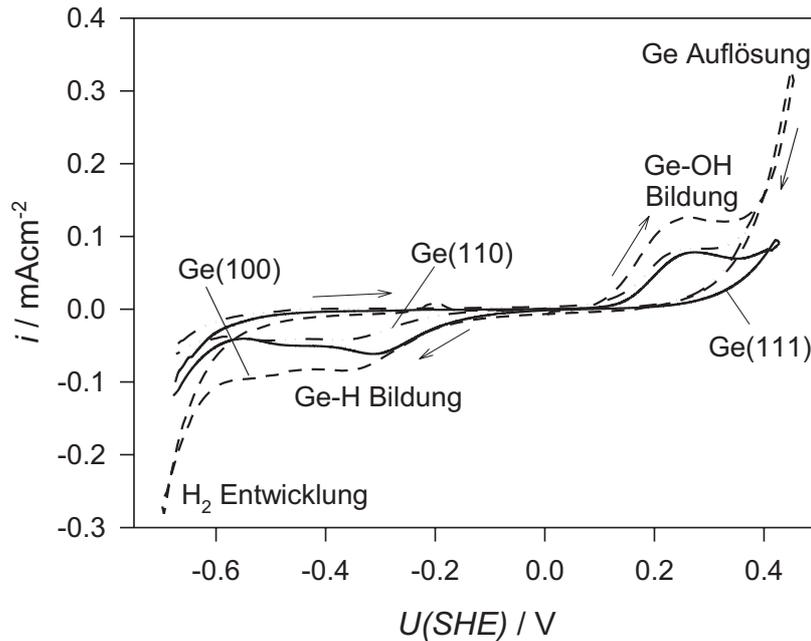
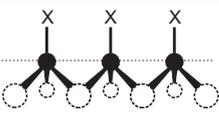
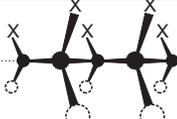
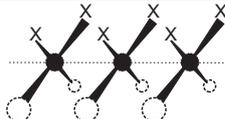


Abbildung 4.36.: Potentiodynamische Stromspannungskurve von n-Ge(111), n-Ge(110) und n-Ge(100) in 1N H_2SO_4 , $dU/dt = 50 \text{ mV/s}$

4.36 zeigt die Zyklovoltammogramme der verschiedenen Einkristalloberflächen in 1N H_2SO_4 mit einem Vorschub von 50 mV/s . Erkennbar ist, dass die Stromdichte in dem Potentialbereich, in dem die Hydrid- oder die Hydroxidbildung stattfindet, für die (100)-Oberfläche wesentlich höher ist als für die (110)- und die (111)-Oberfläche. An (110)- und (111)-Germaniumflächen werden ungefähr die gleichen Werte gemessen. Die Unterschiede beruhen auf den verschiedenen Dichten von Oberflächenatomen und daraus bedingt auch auf einer unterschiedlichen Anzahl von Hydroxid- oder Hydridgruppen mit verschiedenen Topographien. In Tabelle 4.7 sind die Unterschiede in der Anzahl der Oberflächenatome, der To-

4.5. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

Tabelle 4.7.: Eigenschaften der Einkristalloberflächen

	n-Ge(111)	n-Ge(110)	n-Ge(100)
Atome [cm^{-2}]	$6.9 \cdot 10^{14}$	$4.4 \cdot 10^{14}$	$6.3 \cdot 10^{14}$
Oberfläche			
Ladungsmenge $q [Ccm^{-2}]$ für den Übergang	$2.2 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$

pographie der Oberflächenzustände und die für einen Übergang von Ge-H zu Ge-OH und umgekehrt benötigte Ladungsmenge angegeben. Daraus ergibt sich für die Anzahl von $N_H^{max} = N_{OH}^{max}$:

$$(100) > (111) > (110) \quad (4.12)$$

4.5.1. Die Kinetik des Übergangs vom Hydrid zum Hydroxid

Damit die Kinetik des Übergangs von Ge-H zu Ge-OH in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung untersucht werden kann, sind auf allen drei Flächen Stromdichtetransienten unter den gleichen Bedingungen aufgenommen worden, wie sie in Kapitel 4.2.1 beschrieben worden sind. In Abbildung 4.37 sind die Stromdichtetransienten und die Ladung in Abhängigkeit von der Zeit doppeltlogarithmisch für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.25V$ dargestellt. Die abgebildeten Transienten zeigen alle einen komplizierten Verlauf, wobei sie sich bei allen Einkristallflächen in vier verschiedene Bereiche einteilen lassen, wie sie in Kapitel 4.2.1 definiert worden sind. Dabei ist der Übergang von Bereich C nach D wieder der wichtigste. Ist die entsprechende Ladungsmenge für den kompletten Übergang geflossen, fällt die Stromdichte stark ab. Die Ladungsmen-

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

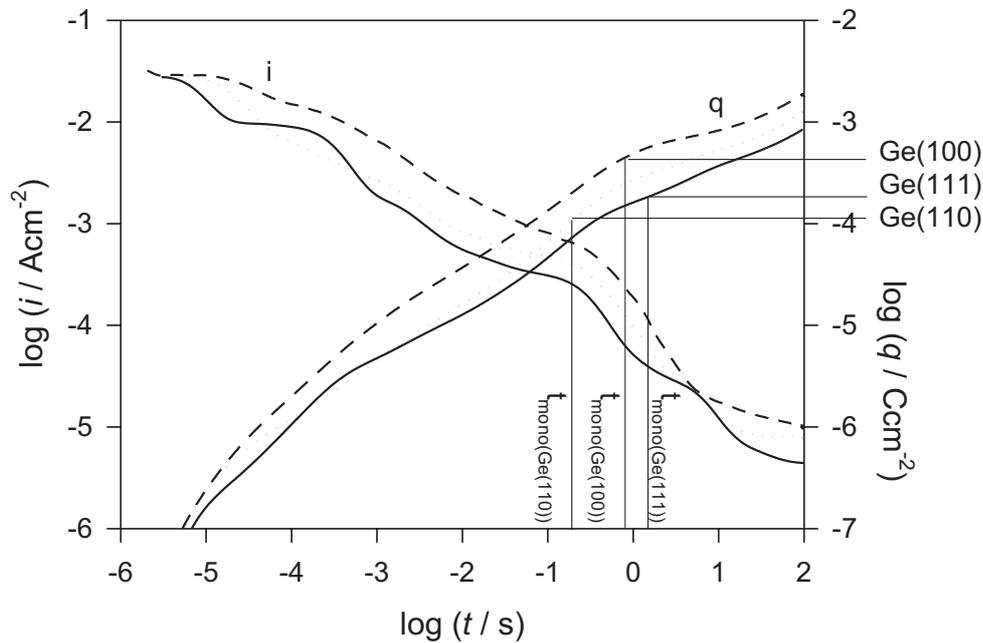


Abbildung 4.37.: Doppeltlogarithmische Auftragung der Stromdichte i und der Ladungsdichte q gegen t für den Potentialsprung nach $U_P = 0.25V$ auf einer n -Ge(111), n -Ge(110) und n -Ge(100)-Elektrode in $1N H_2SO_4$

ge für eine vollständige Hydroxidbildung stimmt sehr gut mit derjenigen überein, die in Tabelle 4.7 aus der Anzahl der Oberflächenatome in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur über das Faraday-Gesetz bestimmt worden ist. Ein gewisser Unterschied kann durch eine geringe Rauigkeit der Germaniumproben erklärt werden. Damit ist es möglich, aus jedem Transienten den Zeitpunkt für eine komplette Umwandlung von Ge-H zu Ge-OH zu bestimmen. Abbildung 4.38 zeigt die Abhängigkeit des Zeitpunktes der vollständigen Bildung der Hydroxidoberfläche t_{mono} in Abhängigkeit von U_P für die drei Einkristallflächen. Bei kleineren U_P geht die Bildung der Hydroxidschicht auf der (110)-Fläche am schnellsten, gefolgt von der (100)-Fläche. Am langsamsten erfolgt die Bildung auf der (111)-Fläche. Eigentlich sollte die (100)-Fläche nach Tabelle 4.7 zu einem späteren Zeitpunkt die Umwandlung der Oberfläche abgeschlossen haben, da für diese Reaktion die größte Ladungsmenge benötigt wird, nämlich fast doppelt soviel wie

4.5. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

auf der (111)-Fläche. Schon den Stromdichtetransienten kann man entnehmen, dass die Reaktivität auf der (100)-Fläche größer ist als auf der (111)-Fläche, da die Stromdichte des gesamten Transienten deutlich größere Werte präsentierte. Durch die erhöhte Reaktivität, die auch schon bei anderen Reaktion wie z.B. der Germaniumauflösung [5] registriert wurde, erfolgt die Bildung der hydroxidterminierten Oberfläche viel früher. Die erhöhte Reaktivität kann wie schon bereits erwähnt daran liegen, dass jedes Oberflächenatom schon in Halbkristalllage liegt. Ab $U_P = 0.4V$ geht der Zeitpunkt der abgeschlossenen Umwandlung in einem Grenzwert von $t_{mono} \approx 0.1s$ auf allen drei Einkristallflächen über. Ab den Potentialen $U_P \geq 0.4V$ ist die Stromdichte in diesen Zeitbereichen durch Diffusion der Minoritätsladungsträger an die Oberfläche bestimmt. Es ist eine ausreichende Ladungsmenge geflossen, um eine komplette Umwandlung der Oberfläche durchzuführen. Der Unterschied zwischen der (100)- und der (111)-Fläche liegt in den

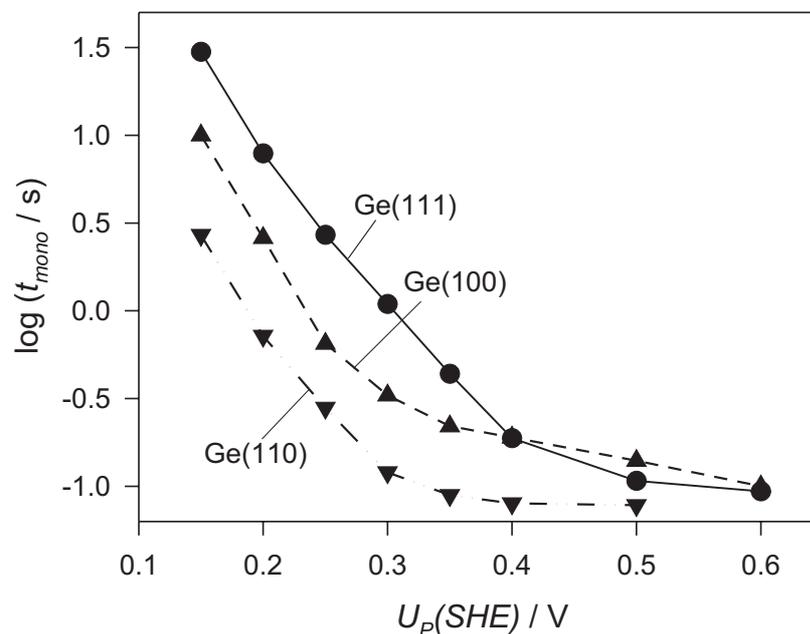


Abbildung 4.38.: Halblogarithmische Auftragung des Zeitpunkts t_{mono} für eine komplette Umwandlung der n-Ge(111), n-Ge(110) und einer n-Ge(100)-Oberfläche gegen U_P aus den Stromdichtetransienten

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

unterschiedlichen Aktivierungsenergien E_A begründet und nicht an der unterschiedlichen Ladungsmenge. Zwischen der (110)- und der (111)-Fläche könnten die Unterschiede sowohl eine Funktion von E_A , als auch von q sein.

4.5.2. Potentialabhängigkeit des Übergangs vom Hydrid zum Hydroxid

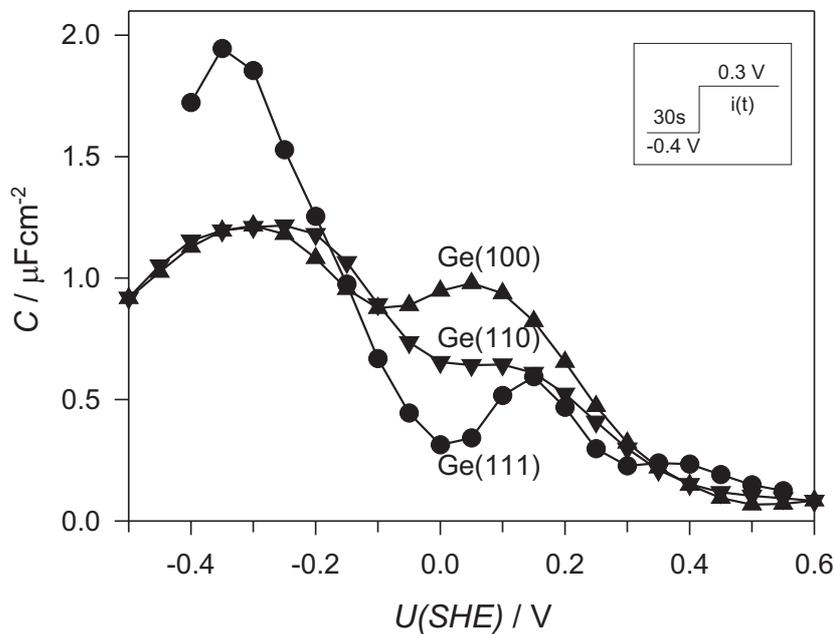


Abbildung 4.39.: $C(U,t)$ -Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = 0.3V$ bei $t_P = 1s$ einer n-Ge(111)-, n-Ge(110)- und n-Ge(100)-Elektrode in 1N H_2SO_4

Um die Potentialabhängigkeit der Oberflächenzustände für den Übergang vom Hydrid zum Hydroxid in Abhängigkeit von der Einkristalloberfläche untersuchen zu können, wurden auf den entsprechenden Einkristallen die zeitabhängigen Kapazitäts-Spannungskurven nach dem gleichen Programm aufgenommen, wie es in Kapitel 4.3 beschrieben worden ist. Abbildung 4.39 zeigt die Kapazitätskurven für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.3V$ bei der Polarisati-

4.5. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

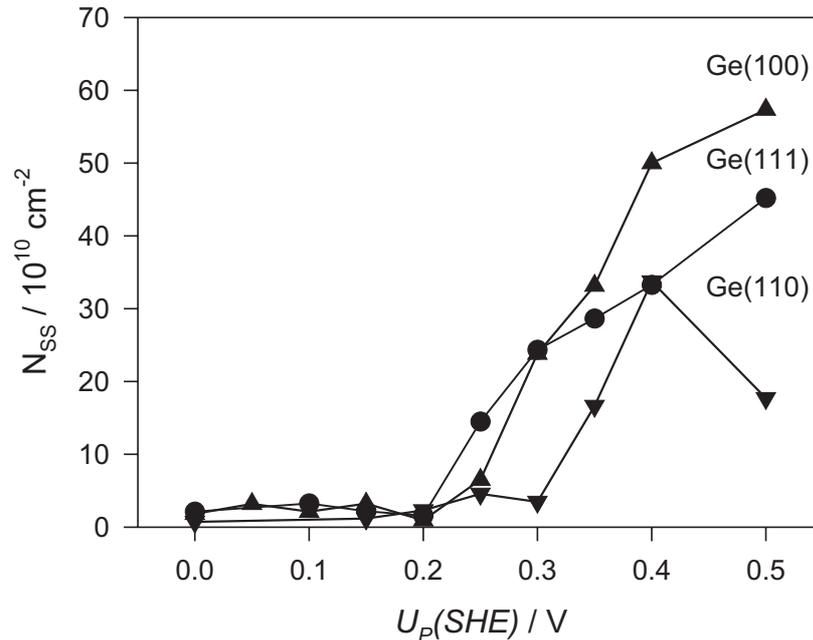


Abbildung 4.40.: Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen Polarisationspotential U_P bei $t_P = 1s$ in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung

onszeit $t_P = 1s$ für eine (111)-, eine (110)- und eine (100)-Fläche.

Der Verlauf der Kapazitätskurven unterscheidet sich auf den verschiedenen Einkristallflächen. Auf der (111)-Fläche ist die Kapazität bei negativen U größer als bei den beiden anderen Flächen und fällt dann steiler ab. Die (110)- und (100)-Flächen zeigen bei den negativen Potentialen einen ähnlichen Verlauf mit gleichen Kapazitätswerten. Im Potentialbereich $0V \leq U \leq 0.4V$ steigt die Kapazität auf allen drei Flächen wieder an. Dieser Anstieg wird durch das Auftreten von Oberflächenzuständen hervorgerufen. Aus der Fläche unterhalb der Kurven kann die Anzahl dieser Zustände nach Gleichung 2.10 unter Berücksichtigung des Kapazitätsverlaufes bedingt durch die Raumladungsrandschicht berechnet werden. In Abbildung 4.40 ist N_{SS} gegen U_P für die drei Einkristallflächen bei $t_P = 1s$ aufgetragen. Bis zum Potential $U_P = 0.2V$ beobachtet man auf allen drei Einkristallflächen die gleiche Anzahl von Oberflächenzuständen mit $N_{SS} = 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Die Zahl steigt für die (111)- und die (100)-Fläche ab $U_P = 0.2V$ und für die

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

(110)-Fläche ab $U_P = 0.3V$ an bis sie ihren Grenzwert erreicht. Der Grenzwert für die (100)-Fläche liegt bei $N_{SS} = 6 \cdot 10^{11} cm^{-2}$ und ist damit größer als der für die (111)-Fläche ($N_{SS} = 4.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$) und dem für die (110)-Fläche ($N_{SS} = 3 \cdot 10^{11} cm^{-2}$). Die Reihenfolge der Grenzwerte für die Zahl der Oberflächenzustände ist analog zu Beziehung 4.12. Die Anzahl der Oberflächenzustände wird durch die Zahl der Oberflächenatome und das Arrangement der Bindungen bestimmt.

4.6. Zusammenfassung

Die Kinetik des Übergangs von Ge-H nach Ge-OH und umgekehrt und die Bildung von Oberflächenzuständen sind in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung und Lichteinstrahlung mit Stromdichtetransienten und zeitabhängigen Kapazitätsmessungen untersucht worden. Trotz des komplexen Verhaltens ist es möglich, das Ende des Übergangs von einem Zustand zum anderen mit Hilfe von Transientenmethoden zu bestimmen. Dabei verschiebt sich t_{mono} für Ge-H nach Ge-OH unter Lichteinstrahlung für $U_P < 0.35$ um eine Dekade zu kürzeren Zeiten hin, für $U_P > 0.35$ um eine halbe Dekade. Die Unterschiede, die sich durch die verschiedenen Einkristallflächen ergeben, lassen sich speziell für den Vergleich von Ge(111) mit Ge(100) mit der Aktivierungsenergie E_A erklären ($E_A^{Ge(111)} > E_A^{Ge(100)}$). Der Unterschied zwischen Ge(111) und Ge(110) kann nicht eindeutig durch E_A erklärt werden, sondern auch durch die Ladung analog nach Tabelle 4.7 und Gleichung 4.12.

N_{SS} folgt der Analogie aus Gleichung 4.12 für die unterschiedlichen Kristallflächen. N_{SS} nimmt mit zunehmender Zeit t_P bis zum Erreichen eines Grenzwertes von $N_{SS} = 4.5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$. Der größte Anstieg erfolgt, nachdem die Ge-OH-Schicht ausgebildet worden ist (siehe Kapitel 4.4). Obwohl die Oberflächenzustände weniger als 0.1% der Oberfläche bedecken, zeigen Simulationsrechnungen, dass mit steigendem N_{SS} der Potentialabfall $\Delta\phi_{SS}$ immer größer wird und

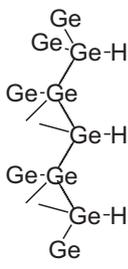
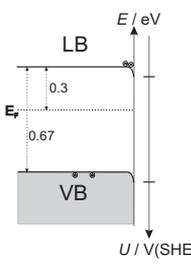
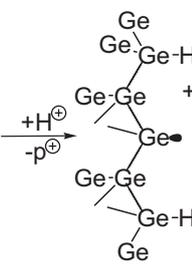
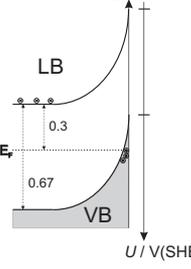
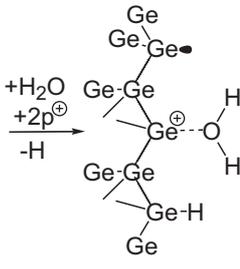
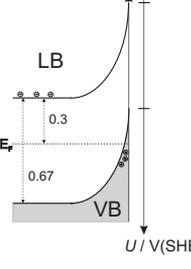
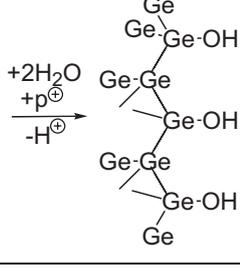
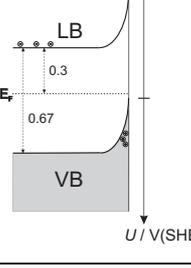
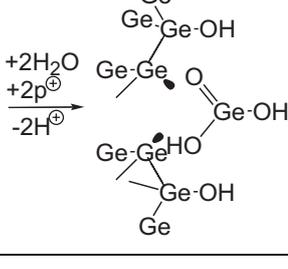
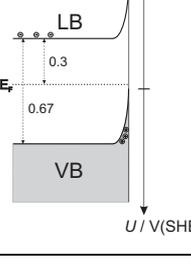
sich $\Delta\phi_{SC}$ aus der Summe von $\Delta\phi'_{SC}$ und $\Delta\phi_{SS}$ zusammensetzt. Die Schottky–Mott–Analysen der C(U,t)–Messungen zeigen durch $U_{FB} = f(U,t)$, dass der Potentialabfall $\Delta\phi_H$ während $U_P = \textit{konstant}$ von der geflossenen Ladung q abhängig ist. Durch die Differenz zwischen U_{FB}^{Ge-OH} und U_{FB}^{Ge-H} besteht $\Delta\phi_{HS}$ aus der Summe aus $\Delta\phi'_{HS}$ und $\Delta\phi_{Dip}$ mit $0V \leq \Delta\phi_{Dip} \leq 0.45V$. Der Potentialabfall über die Phasengrenze Germanium–Elektrolyt wird durch Gleichung 4.10 beschrieben. Durch die zeitliche Veränderung von $\Delta\phi_{Dip}$ sollte es möglich sein, auch t_{mono} zu bestimmen. Der Vergleich zeigt aber, dass nach Erreichen von t_{mono} sich $\Delta\phi_{Dip}$ noch verändert. Diese Beobachtung zeigt neben den in Kapitel 3.4.3 genannten Schwierigkeiten der C(U,t)–Messung noch eine weitere. Dadurch dass nah an der Grenze der Messtechnik gemessen wurde, kann eine geringe Änderung der Kapazität in der Schottky–Mott–Analyse mehrere lineare Bereiche hervorrufen, die ausgewertet werden können (siehe Abb. 4.23). Durch die kurzen Messpulse ist N_{SS} aus C(U,t)–Messungen kleiner als N_{SS} aus der Zyklovoltammetrie über Lock–In–Technik.

Die nach Gleichung 2.9 aus C(U,t)–Kurven bestimmten $N_{D,exp}$ sind mehr als drei Dekaden größer als $N_{D,theo}$ nach der Vierpunktmethode. $N_{D,exp} = f(t)$ zeigt, dass durch die Wanderung von Wasserstoff in und aus der Probe neue Donatorenzustände reversibel entstehen und wieder verschwinden (Kapitel 4.3.2.2). Durch die Kombination und den Vergleich der verschiedenen Transientenmethoden kann die Zeitabhängigkeit des Potentialabfalls untersucht und aufgeschlüsselt werden. Für den Potentialsprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.3V$ sind in Tabelle 4.8 die verschiedenen chemischen und elektronischen Zuständen der Germaniumoberfläche und der dort ablaufenden elektrochemischen Prozesse vergleichend gegenübergestellt.

Da bei $U_P = \textit{konstant}$ $\Delta\phi_{HS}$ von q abhängig ist, wurde die Kinetik der Oberflächenreaktion $Ge-H \rightleftharpoons Ge-OH$ bei definierten Bedeckungsgraden untersucht. Für $\theta_{H/OH} = 0.5$ wurde $i_0 = 1 \cdot 10^{-7} Acm^{-2}$ und $U_0 = 0.01V$ bestimmt.

4. Elektrochemische Eigenschaften der Germaniumoberfläche

Tabelle 4.8.: Chemische und elektronische Zustände (qualitativ) der Germaniumoberfläche und ablaufende elektrochemische Prozesse

Region	Oberfläche	Bandstruktur	Potentialabfall
Start			$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_{HS}$ $U_{FB} = -0.39V$
A			$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_{HS}$ $q < 0.2\mu Ccm^{-2}$
B			$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC}$ $+ \Delta\phi_{SS}(?) + \Delta\phi_{HS}$ $q < 4\mu Ccm^{-2}$
C			$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS}(t)$ $+ \Delta\phi_{Dip}(t) + \Delta\phi'_{HS}$ $q < 220\mu Ccm^{-2}$ $U_{FB} = 0.045V$
D			$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS}(t)$ $+ \Delta\phi_{Dip} + \Delta\phi'_{HS}$ $q > 220\mu Ccm^{-2}$ Korrosion

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

5.1. Zykovoltammetrische Messungen

Die Oberflächen der kovalenten Gruppe IV Halbleiter (z.B. Silizium und Germanium) sind gewöhnlich modifiziert durch adsorbierte Hydrid- oder Hydroxylgruppen mit einer kovalenten Bindung. Diese unterschiedlichen Oberflächenzustände können einen starken Einfluss auf die Keimbildung haben. Im Fall des Siliziums ist eine wasserstoffterminierte Oberfläche, die in einer HF/NH_4F -Lösung auf dem Silizium gebildet wurde, stabil in Lösungen mit pH-Werten bis hin zu 8 oder 14 bei Potentialen, die negativer sind als das Ruhepotential. Unter anodischen Polarisation wird die Si-H-Oberfläche irreversibel oxidiert, es bildet sich eine passivierende SiO_2 -Schicht. Im Gegensatz dazu können Germanium-Oberflächen reversibel modifiziert werden durch kathodische oder anodische Polarisation. Auf diese Weise sind sowohl H-terminierte als auch OH-terminierte Oberflächen möglich, wobei auch die Anzahl an Germaniumradikalen, die als Oberflächenzustände agieren, variiert werden kann. Abbildung 5.1 zeigt ein Zykovoltammogramm von n-Ge(111) in einer $0.01M HClO_4/0.5M NaClO_4$ -Lösung. Ausgehend von einer Hydridoberfläche beobachtet man in der Stromspannungs-

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

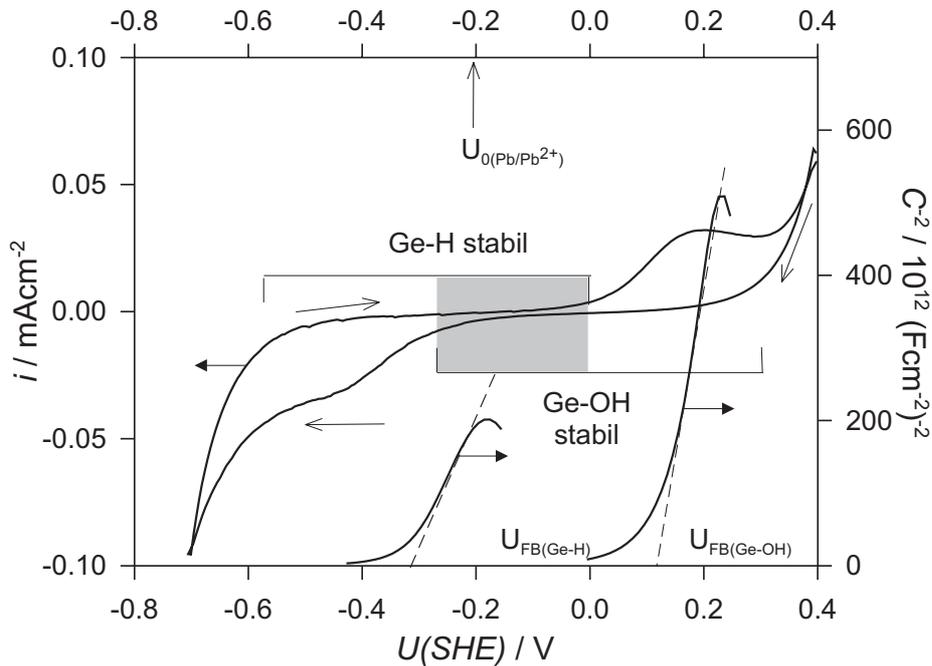


Abbildung 5.1.: Zyklovoltammogramm und Schottky–Mott–Auftragung von n-Ge(111) in $0.01M HClO_4/0.5M NaClO_4$, $dU/dt = 10 \text{ mV/s}$

kurve bei $0.15V$ einen anodischen Peak, der der Bildung einer Ge-OH-Oberfläche zugeordnet werden kann. Im Rücklauf ist die Hydroxidschicht im Potentialbereich von $0.35V \geq U \geq -0.3V$ stabil. Im kathodischen wird dann bei $-0.55V$ wieder die Hydridschicht gebildet, die bis $U = 0V$ stabil ist. Da sich die beiden Stabilitätsbereiche überschneiden, bietet sich die Möglichkeit zur Untersuchung des Einflusses von Oberflächenzuständen auf das Anfangsstadium der elektrochemischen Metallabscheidung. Als günstiges System erwies sich Pb/Pb^{2+} , da sein Gleichgewichtspotential in dem Bereich liegt, in dem nach kathodischer oder anodischer Polarisierung sowohl eine Ge-H als auch eine Ge-OH-Schicht relativ stabil existieren können.

Abbildung 5.2 zeigt typische Stromspannungskurven für die Abscheidung im negativen Überspannungsbereich und die Auflösung im positiven Überspannungsbereich für Blei auf einer hydrid- und hydroxidterminierten n-Ge(111)-Oberfläche.

5.1. Zyklovoltammetrische Messungen

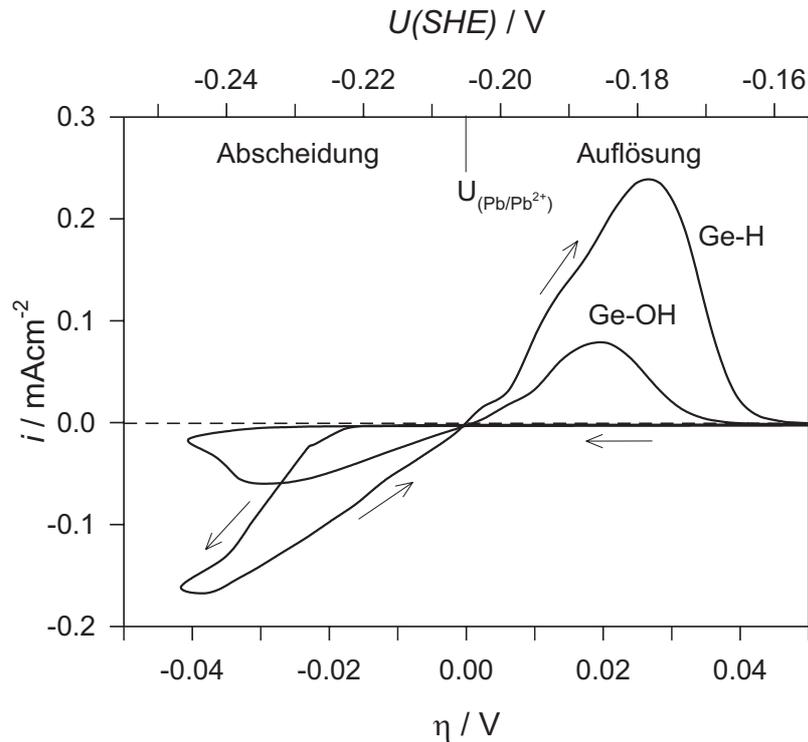


Abbildung 5.2.: Zyklovoltammogramm der Bleiabscheidung und -auflösung auf einer hydrid- und einer hydroxidterminierten n-Ge(111)-Oberfläche in $0.01M HClO_4/0.5M NaClO_4/0.0025M PbClO_4$, $dU/dt = 2 \text{ mV/s}$

Sowohl für die Abscheidung, als auch für die Auflösung fließt die gleiche Ladungsdichte $q_{Ge-H} = 1mCcm^{-2}$ und $q_{Ge-OH} = 0.6mCcm^{-2}$, was das Auftreten von kathodischen Parallelreaktionen wie z.B. die Wasserstoffentwicklung ausschließt. Außerdem konnte keine Bildung einer Monoschicht im UPD-Bereich beobachtet werden. Die Hysterese des kathodischen Stroms kann erklärt werden mit der Nukleation und dem Wachstum von 3D-Phasen von Blei in Übereinstimmung mit dem sogenannten Volmer-Weber-Wachstum. Ein Vergleich der beiden unterschiedlich terminierten Oberflächen zeigt, dass die Stromdichten auf der Ge-H-Oberfläche größer sind als auf Ge-OH. Auch beobachtet man auf n-Ge(111)-OH eine höhere Startüberspannung für die Bleiabscheidung, was mit einer stärkeren Inhibition auf diesem Substrat erklärt werden kann.

5.2. Abscheidung bei hohen Überspannungen

Um den Nukleationsmechanismus und die Wachstumskinetik im Initialstadium der Metallabscheidung zu bestimmen, benutzt man potentiostatische Methoden. Dabei wird im Allgemeinen ein Potentialsprung von einem Potential, bei dem keine Abscheidung stattfindet, also positiver als das Gleichgewichtspotential, zur Überspannung durchgeführt. Die Bildung stabiler Keime und ihr Wachstum kann durch Aufnahmen des Stroms beobachtet werden. Die Form der resultierenden Stromtransienten gibt Auskunft über die Nukleationsrate J , die Anzahl der Nukleationsstellen N_0 und den Wachstumsmechanismus. Um die Bleiabscheidung

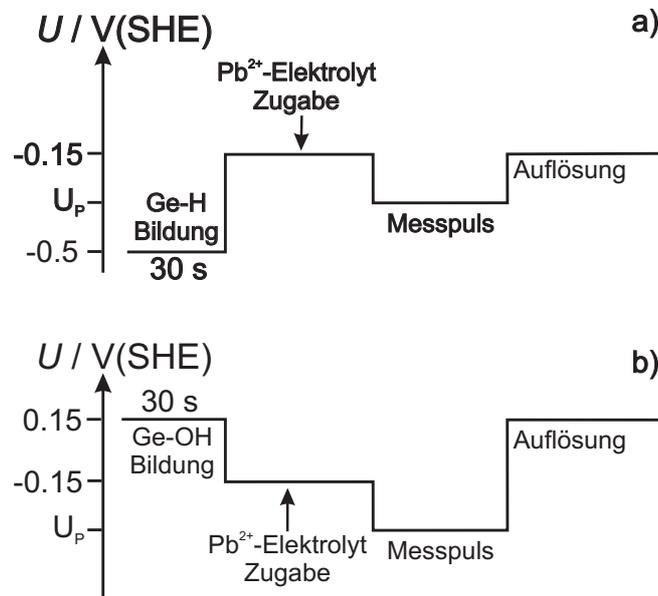


Abbildung 5.3.: Potentialprogramm für potentiostatische Messungen zur Untersuchung der Bleiabscheidung a) auf n-Ge(111)-H und b) auf n-Ge(111)-OH

auf einer H-terminierten und einer OH-terminierten Germaniumprobe untersuchen zu können, wurden zwei verschiedene Potentialprogramme benutzt (siehe Abb. 5.3). Eine n-Ge(111)-Oberfläche modifiziert mit einer Hydridschicht ist durch Vorpolarisierung in einem Pb^{2+} ionenfreien Elektrolyten bei $U_{vor} = -0.5V$ (Abb. 3.2a) für 60 s vorbereitet worden. Anschließend wurde zum Potential

5.2. Abscheidung bei hohen Überspannungen

$U_P = -0.15V$ gesprungen und die Pb^{2+} -ionenhaltige Lösung wurde in die Zelle unter Potentialkontrolle hinzugegeben, um die entsprechende Konzentration von Blei im Elektrolyten zu erhalten. Nach Einstellen des Gleichgewichtes im System nach ca. 30 s wurde die Kinetik der elektrochemischen Bleiabscheidung durch potentiostatische Einschaltmessungen untersucht. Für die Modifizierung der n-Ge(111)-Probe mit einer Hydroxidschicht wurde eine ähnliche Polarisationsroutine benutzt. Für diesen Fall ist wieder in einem Pb^{2+} -ionenfreien Elektrolyten gestartet worden. Das Substrat wurde erst auf $U_{vor} = 0.15V$ (Abb. 3.2b) für 60 s polarisiert, um eine OH-terminierte Oberfläche zu bekommen. Dabei wurde darauf geachtet, nicht in den Potentialbereich zu springen, in dem die Ge-Auflösung stattfindet. Danach wurde nach $U_P = -0.15V$ gesprungen und die Pb^{2+} -ionenhaltige Lösung unter Potentialkontrolle hinzugegeben. Vor jeder weiteren Messung wurde die Germaniumprobe für 60 s wieder bei $U_P = 0.15V$ polarisiert, um die Hydroxidschicht zu reproduzieren. Nach Einstellung des Gleichgewichtes nach 30 s wurden die verschiedenen Untersuchungen gestartet.

In Abbildung 5.4 sind typische Stromtransienten für die Abscheidung von Blei auf Ge-H und Ge-OH bei einer negativen Überspannung von $\eta = -130mV$ gezeigt. Der Vergleich zeigt, dass der Transient auf Ge-H die größeren Stromdichten aufweist ($i_{max}^{GeH} = 3.5 \cdot 10^{-3} Acm^{-2}$, $i_{max}^{GeOH} = 0.9 \cdot 10^{-3} Acm^{-2}$) und dass das Strommaximum bei kürzeren Zeiten liegt ($t_{max}^{GeH} = 0.054s$, $t_{max}^{GeOH} = 1.8s$). Bei relativ hohen Überspannungen bilden sich die Keime auf den Nukleationsstellen instantan, d.h. zum gleichen Zeitpunkt $t = 0$ und wachsen dann weiter. Mit größer werdender Zeit überlappen die hemisphärischen Diffusionszonen der wachsenden Keime, was zu einem Maximum im Stromtransienten führt. Die verschiedenen Stromtransienten der H- und OH-terminierten Oberflächen können direkt miteinander und mit dem theoretischen Modell verglichen werden, indem Gleichung 2.47 in eine reduzierte Form mit Termen des maximalen Stroms i_{max} und dem Zeitpunkt t_{max} , bei dem der maximale Strom beobachtet wird, umgewandelt wird. Für instantanes Wachstum erhält man Gleichung 5.1. Zum Vergleich ist auch die

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

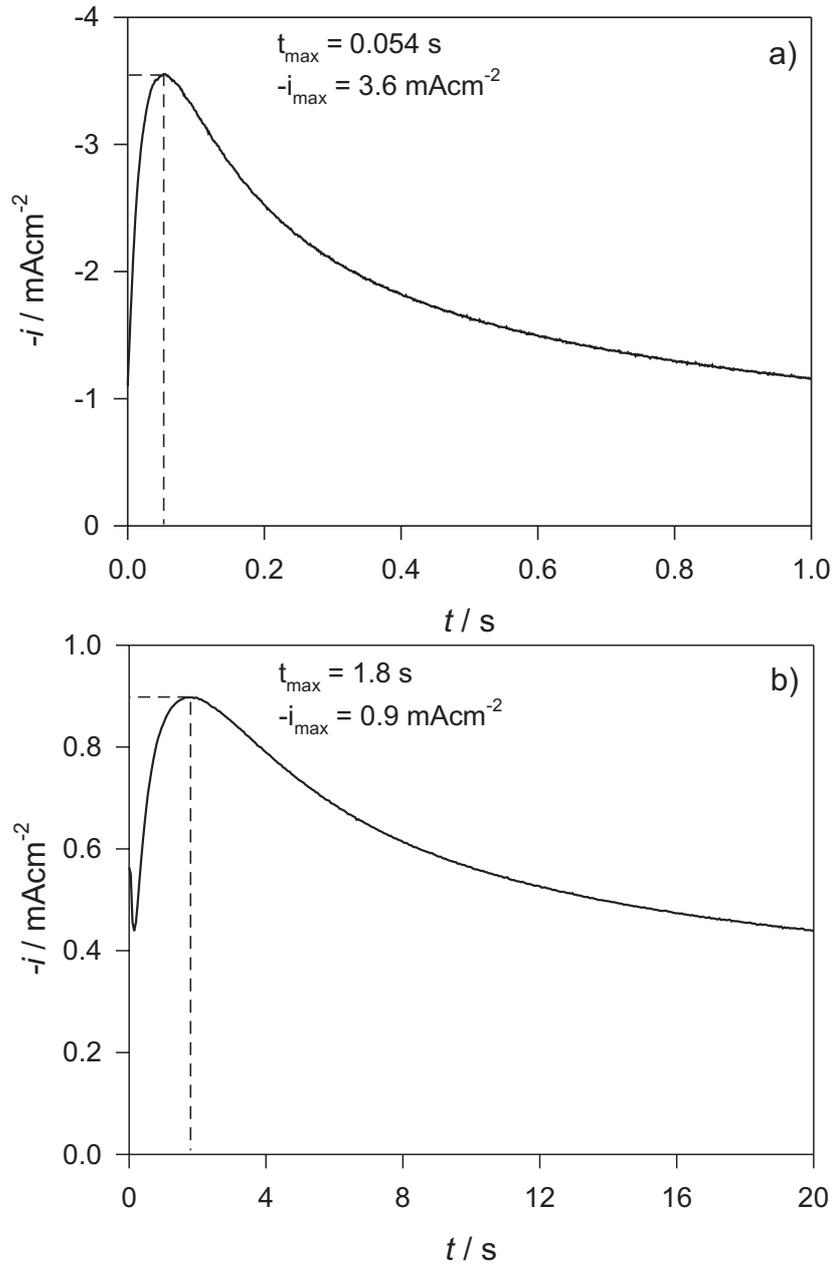


Abbildung 5.4.: Stromdichtetransienten für instantane Nukleation von Blei auf n-Ge(111)-H (a) und n-Ge(111)-OH (b) bei einer Überspannung von $\eta = -130 \text{ mV}$

entsprechende Form für ein progressives Wachstum angeben (Gleichung 5.2).

$$\left(\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} \right)_{\text{inst}} = 1.9542 \left(\frac{t_{\text{max}}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\text{max}}} \right) \right]^2 \quad (5.1)$$

5.2. Abscheidung bei hohen Überspannungen

$$\left(\frac{i^2}{i_{max}^2}\right)_{pro} = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad (5.2)$$

In Abbildung 5.5 sind Stromtransienten auf Ge-H und Ge-OH für eine Überspannung von $\eta = -130mV$ in der reduzierten Form angegeben. Zum Vergleich sind die theoretisch berechneten Kurven nach Gleichung 5.1 für das instantane Wachstum und Gleichung 5.2 für das progressive Wachstum mit eingezeichnet. Der Vergleich zeigt, dass bei hohen negativen Überspannungen das Wachstum von Blei auf Ge(111)-H und Ge(111)-OH sehr gut mit dem instantanen Wachstumsmodell beschrieben werden kann.

Aus dem Produkt $i_{max}^2 t_{max}$ ist es möglich, nach Gleichung 5.3 den Diffusionskoeffizienten der Bleiionen D zu bestimmen [31, 80].

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(zFc)^2} \quad (5.3)$$

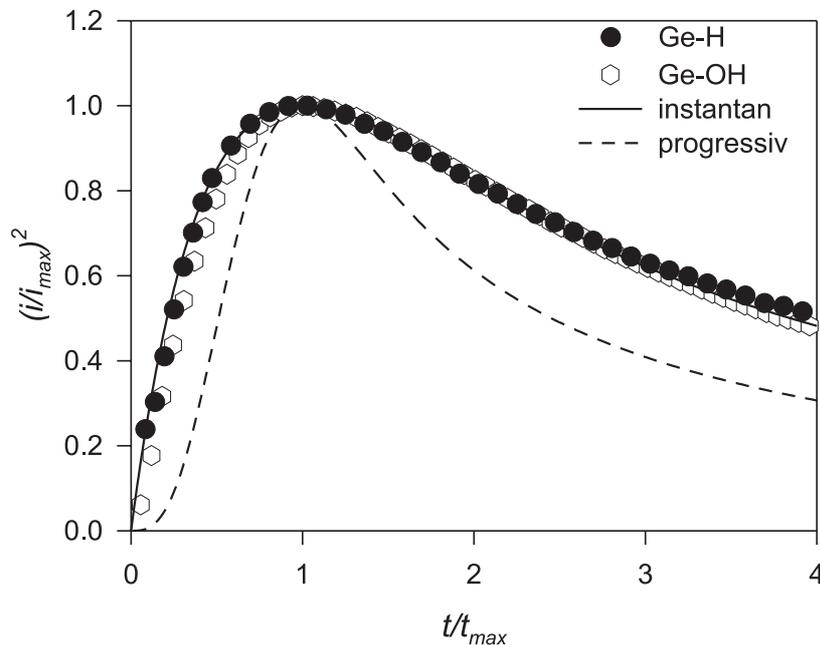


Abbildung 5.5.: Auftragung von $(i/i_{max})^2$ gegen (t/t_{max}) eines Transienten auf n-Ge(111)-H und n-Ge(111)-OH bei $\eta = -130mV$ im Vergleich mit dem Transienten, der durch Gleichung 5.1 beschrieben wird

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

D kann auch aus dem Bereich des Stromtransienten bei Zeiten $t \gg t_{max}$ bestimmt werden. Nach ausreichend langer Zeit wird die Abscheidungsgeschwindigkeit nur durch die lineare Diffusion zur Elektrodenoberfläche bestimmt, und die Stromdichte wird durch die Cottrell-Gleichung definiert:

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{d\sqrt{t}} \quad (5.4)$$

Aus dem Punkt i_{max}, t_{max} der Transienten bei $\eta = -130mV$ aus Abbildung 5.4a und 5.4b wurde mit Gleichung 5.3 $D = 1.9 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ (Ge-H) und $D = 3.8 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ (Ge-OH) bestimmt, die eigentlich gleich sein sollten. Aus dem späteren Teil der Stromtransienten nach dem Auftreten des Strommaximums erhält man mittels Gleichung 5.4 $D \approx 0.6 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$. In der Literatur finden sich unterschiedliche Werte für den Diffusionskoeffizienten auf; auf Glasscarbon ist ein Wert von $D = 1.0 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ [89] gefunden worden, auf n-Si(111) Werte von $D = 4.0 \cdot 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ [102]. Vergleicht man diese Werte mit den experimentellen Werten auf Germanium, so sind die nach Cottrell bestimmten Werte zu klein, während die mittels Gleichung 5.3 aus $i_{max}(t_{max})$ bestimmten sehr gut mit denen von Silizium übereinstimmen.

Direkt aus den Stromtransienten lässt sich mittels Gleichung 5.5 die Dichte der aktiven Nukleationsstellen N_0 bestimmen:

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{max}t_{max}} \right)^2 \quad (5.5)$$

Diese Beziehung ergibt für die Transienten aus Abbildung 5.4 $N_0^{GeH} = 9 \cdot 10^6 cm^{-2}$ und $N_0^{GeOH} = 5 \cdot 10^5 cm^{-2}$. Der Vergleich zeigt, dass auf der Hydridoberfläche eine größere Anzahl von Nukleationsstellen vorhanden ist. Eine andere Möglichkeit, die Anzahl der Nukleationszentren zu bestimmen, ist, die Zahl der Bleicluster auf den Germaniumelektroden zu zählen. Da nach der Theorie der instantanen Nukleation bei einem negativen Puls auf allen Zentren Keime wachsen, kann man über REM-Bilder die Zahl der Nukleationszentren auszählen.

Abbildung 5.6 zeigt die REM-Aufnahmen für die elektrochemische Abscheidung

5.2. Abscheidung bei hohen Überspannungen

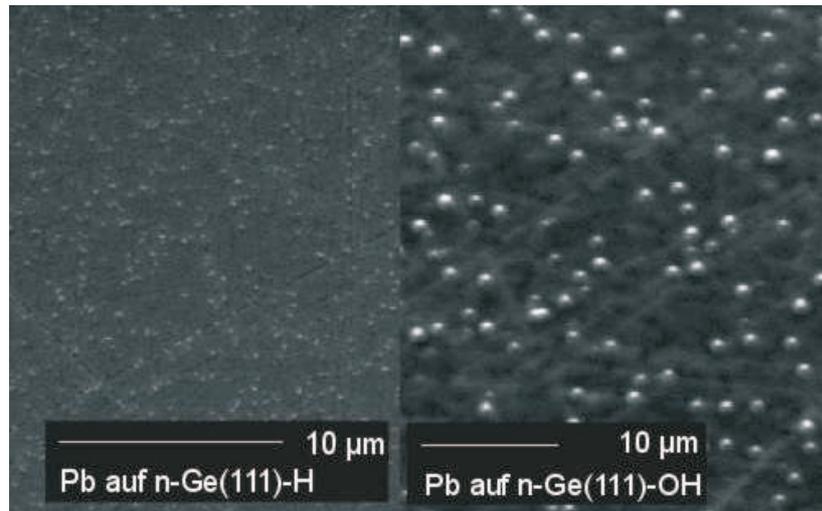


Abbildung 5.6.: REM-Bilder von Bleiclustern abgeschieden auf n-Ge(111)-H und n-Ge(111)-OH. Abgeschieden bei $\eta = -130mV$

von Blei auf hydrid- und hydroxidbedeckten Oberflächen bei einer Überspannung von $\eta = -130mV$. Die Kristallite auf Ge-H sind kleiner als auf Ge-OH, weil eine geringere Zeit abgeschieden wurde, um ein Zusammenwachsen von Keimen zu verhindern. Von den REM-Bildern erhält man Werte für die Anzahl der Nukleationsstellen von $N_0 = 2 \cdot 10^8 cm^{-2}$ ($N_0^{GeH} = 9 \cdot 10^6 cm^{-2}$ aus $i(t)$) für n-Ge(111)-H und $N_0 = 1 \cdot 10^7 cm^{-2}$ ($N_0^{GeOH} = 5 \cdot 10^5 cm^{-2}$ aus $i(t)$) für n-Ge(111)-OH. Diese Werte verdeutlichen, dass auf der Hydridoberfläche die höhere Anzahl von Nukleationszentren vorhanden ist. Wenn man davon ausgeht, dass die Radikale als Stellen für die Bildung von Keimen agieren, so gibt es auf der hydridterminierten Germaniumprobe eine größere Anzahl von Radikalen als auf der Hydroxidoberfläche.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass auf den REM-Aufnahmen mehr Kristallite gezählt wurden, als N_0 mittels Gleichung 5.5 aus den Stromtransienten erwarten lässt. Sowohl auf der Ge-H als auch auf der Ge-OH erhält man einen Unterschied von zwei Dekaden zwischen der Zählung der Keime und der Bestimmung aus $i_{max}(t_{max})$. Dabei zeigen die gemessenen Transienten ein sehr gute Überein-

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

stimmung mit der Theorie der instantanen Nukleation. Dieses Phänomen wurde auch auf anderen Substraten beobachtet (z.B. Pb auf Glasscarbon [72], Au auf GaAs [38] und Au auf Si [71]). Es muss berücksichtigt werden, dass die Bestimmung aus dem Stromtransienten eine integrale Aussage über die gesamte Elektrodenoberfläche ist, während die Bestimmung aus REM-Bildern nur lokale Aussagen macht. Mit REM-Bildern lassen sich nur kleinere Ausschnitte der Elektrodenoberfläche abbilden. Es ist möglich, dass die Verteilung der Kristallite auf der Germaniumprobe inhomogen ist, obwohl in dem Ausschnitt des REM-Bildes eine homogene Verteilung beobachtet wird.

In Abbildung 5.7 ist die Anzahl der Nukleationszentren N_0 gegen die Überspannung η für eine OH- und H-terminierte Oberfläche aufgetragen. Bei höheren Überspannungen wird N_0 auf beiden Oberflächen größer, wobei auf Ge-H bei gleicher Überspannung eine größere Anzahl der Nukleationsstellen und eine

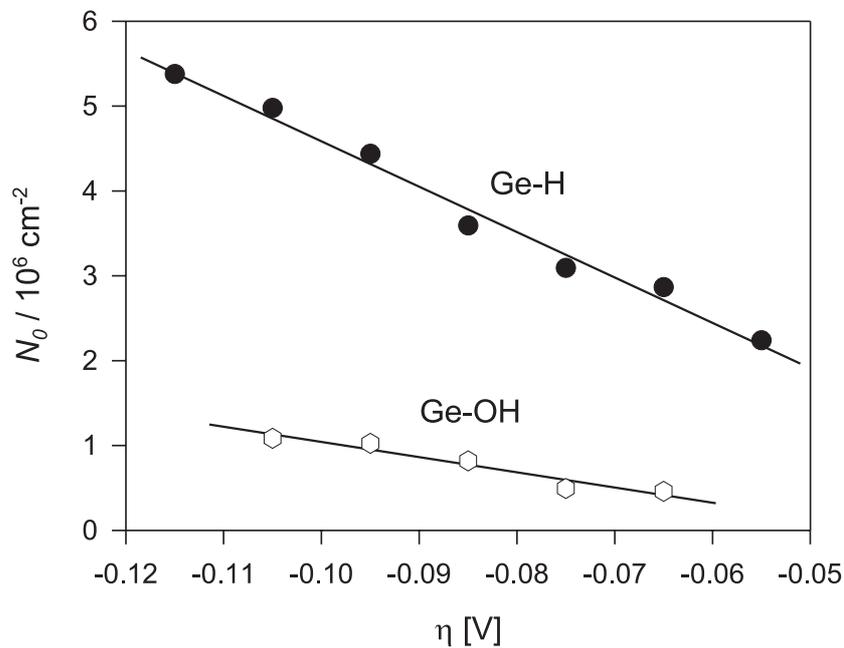


Abbildung 5.7.: Zahl der Nukleationszentren in Abhängigkeit von der Überspannung η aus den Stromdichtetransienten aus Abb. 5.4

5.3. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen

größere Potentialabhängigkeit vorhanden ist als auf Ge–OH. Auf Ge(111)–OH beobachtet man bei Überspannungen $\eta < -0.14V$ einen großen Sprung in der Zahl der Nukleationsstellen, was daran liegt, dass die Germaniumelektrode sich in diesem Überspannungsbereich unterhalb des Gleichgewichtspotentials des Bleis in einem Potentialbereich befindet, in dem sich die Hydroxidoberfläche wieder in eine Hydridoberfläche umwandelt (Abb. 5.1). Es tritt eine Konkurrenzreaktion auf, bei der zusätzliche Radikale auf der Oberfläche entstehen, die dann auch als Nukleationzentren agieren können. Die Abhängigkeit $N_0(\eta)$ widerspricht den Voraussetzungen für die instantanen Keimbildung. Die Oberfläche scheint sich mit größer werdender Überspannung zu verändern. Deshalb sind die weiteren Messungen zur Keimbildungskinetik in relativ schmalen Überspannungsintervallen bei kleineren η durchgeführt worden, um solche Oberflächenveränderungen zu minimieren. Außerdem erfolgte die Übersättigungsänderung durch Potentialänderung bei $c_{Pb^{2+}} = \textit{konstant}$, als auch durch Konzentrationsänderung bei $U = \textit{konstant}$.

5.3. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen

5.3.1. Änderung der Übersättigung durch Potentialänderung

bei $c_{Pb^{2+}} = \textit{konstant}$

Bei relativ geringen Überspannungen erfolgt die Keimbildung progressiv. Für relativ kurze Zeiten, in denen sich die Diffusionszonen der wachsenden Cluster noch nicht überlappen, kann die Stromdichte i_{free} durch die folgende Gleichung allgemein ausgedrückt werden:

$$i_{free} = -zF \frac{2}{3} \pi J V_M^{1/2} (2Dc_{Pb^{2+}})^{1/2} \left[1 - \exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right) \right]^{3/2} (t - t_0)^{3/2} \quad (5.6)$$

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

wobei t_0 die Induktionsperiode, J die Nukleationsrate, V_M das Molvolumen des Bleis sind. Abbildung 5.8 zeigt zwei typische Beispiele von Stromtransienten für die elektrochemische Abscheidung von Blei auf Ge-H und auf Ge-OH bei $\eta = -19\text{mV}$. Es ist zu beobachten, dass bei gleicher Überspannung die Stromdichte auf Ge-H größer ist als auf Ge-OH, und die Bleiabscheidung bei kleineren Überspannungen beginnt. Auf der Hydroxidoberfläche ist die Abscheidung von Blei mehr inhibiert als auf der hydridbedeckten Oberfläche.

Durch Umformung von Gleichung 5.6 in eine $i_{free}^{2/3}(t)$ -Abhängigkeit lassen sich die Anfangsbereiche der experimentellen Stromtransienten analysieren. Die Abbildung 5.9a zeigt die Stromtransienten für die Bleiabscheidung auf Ge-H, 5.9b zeigt die entsprechenden Auftragungen der Stromtransienten als $i_{free}^{2/3}(t)$. Aus der Steigung der linearen $i_{free}^{2/3}$ vs. t Auftragungen können die Keimbildungsgeschwindigkeiten J als Funktion der Überspannung mittels Gleichung 5.7 bestimmt wer-

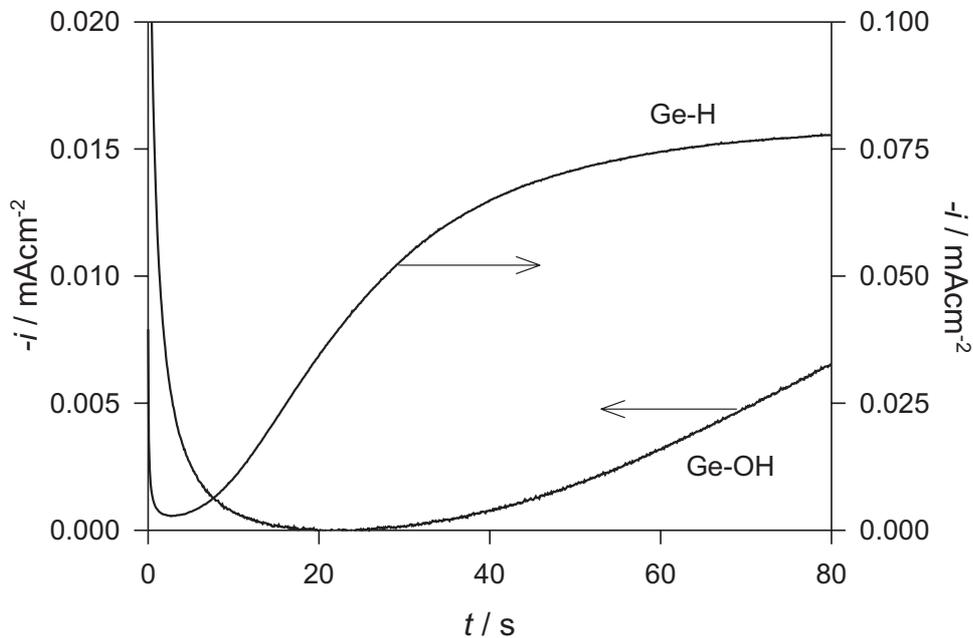


Abbildung 5.8.: Stromdichtetransienten der Bleiabscheidung auf n-Ge(111)-OH und auf n-Ge(111)-H, $\eta = -19\text{mV}$ bei $c_{Pb^{2+}} = 2.5\text{mMl}^{-1} = \text{konstant}$

5.3. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen

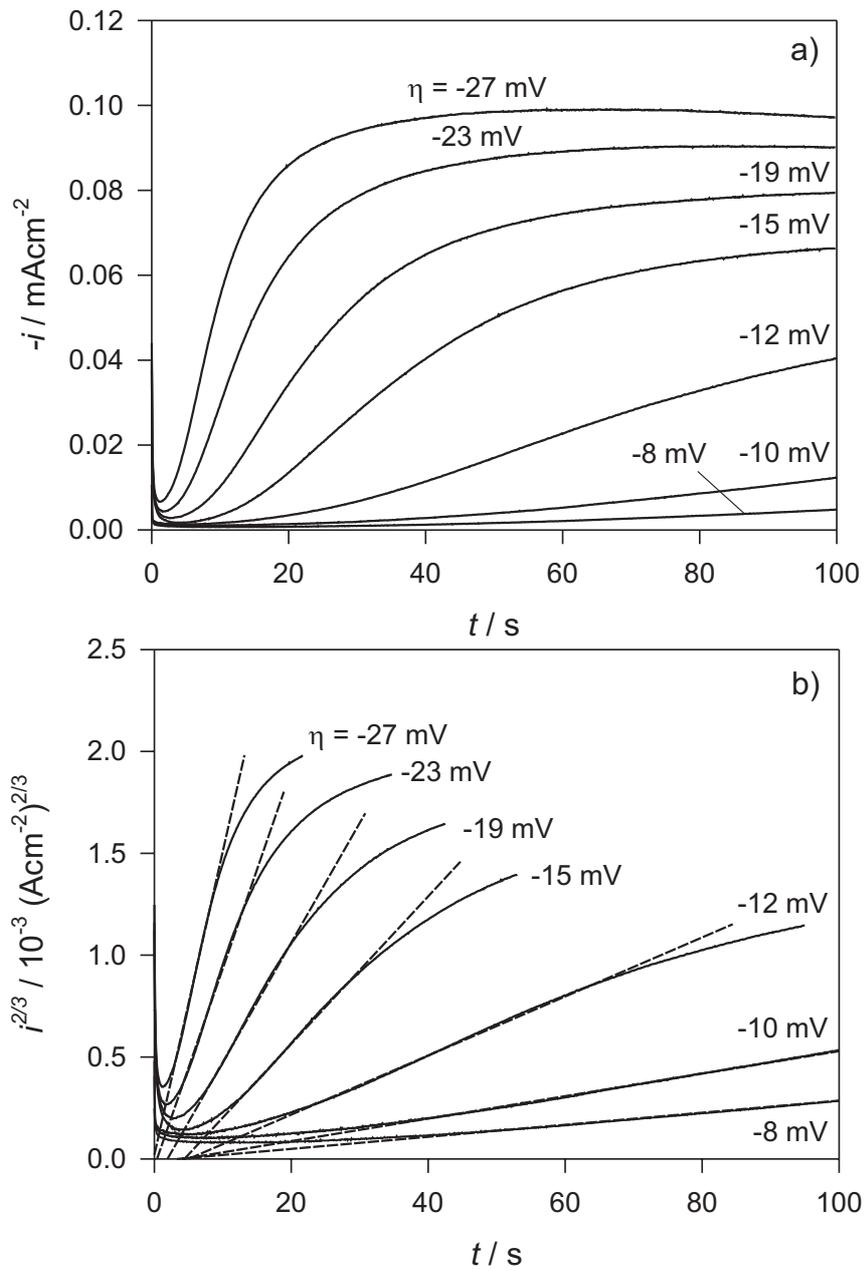


Abbildung 5.9.: Elektrochemische Abscheidung von Blei auf n-Ge(111)-H: (a) Stromdichtetransienten bei unterschiedlichen Überspannungen bei $c_{Pb^{2+}} = 2.5 \text{mMl}^{-1} = \text{konstant}$; (b) Auftragung von $i_{free}^{2/3}$ gegen t der Transienten aus (a)

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

den:

$$J = K_p N_0 \exp\left(-\frac{(N_{krit} + \alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad (5.7)$$

mit K_p als einer von der Konzentration $c_{Pb^{2+}}$ abhängigen Konstanten, N_{krit} als Anzahl der Atome im kritischen Keim und α als Durchtrittsfaktor. Die Ergebnisse für die Keimbildung von Blei auf H- und OH-terminierten Germaniumoberflächen sind in Abbildung 5.10 dargestellt. In dieser Darstellung sieht man, dass die Keimbildungsgeschwindigkeiten auf der Hydridfläche größer sind als auf der Hydroxidfläche. Die Auftragung für die n-Ge(111)-H-Elektrode zeigt zwei lineare Bereiche bedingt durch das verwendete atomistische Modell [60]. Die Anzahl der Atome im kritischen Keim N_{krit} wurde mit der Gleichung 5.8 aus der Steigung von der Keimbildungsgeschwindigkeit J zur Überspannung η berechnet

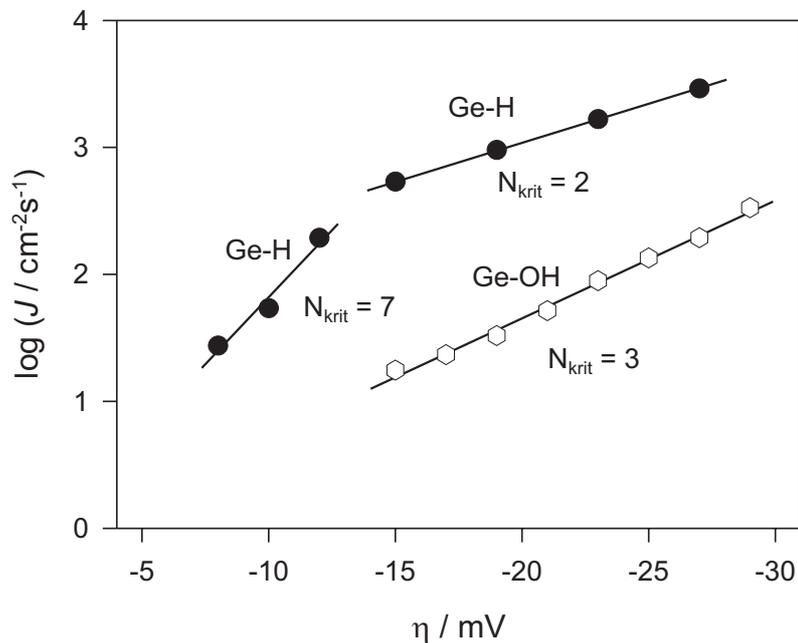


Abbildung 5.10.: Nukleationsgeschwindigkeit J als Funktion der Überspannung η der Abscheidung von Blei auf n-Ge(111)-H und auf n-Ge(111)-OH mit $c_{Pb^{2+}} = 2.5 \text{ mM l}^{-1} = \text{konstant}$

5.3. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen

[91, 11, 12].

$$N_{krit} = \frac{RT}{zF} \frac{d \ln J}{d |\eta|} \quad (5.8)$$

Man erhält für die H-terminierte Oberfläche für den Überspannungsbereich von $-15mV < \eta < -8mV$ $N_{krit} = 7 \text{ Atome}$ und für den Bereich von $-27mV < \eta < -15mV$ $N_{krit} = 2 \text{ Atome}$. Auf der OH-terminierten Oberfläche erhält man für den Potentialbereich von $-29mV < \eta < -15mV$ die Zahl von drei Atomen im kritischen Keim. Die Ergebnisse auf den beiden verschieden terminierten Germaniumoberflächen im gleichen Überspannungsbereich deuten auf eine ähnliche Aktivität der Nukleationsstellen hin. Die kinetischen und thermodynamischen Daten in Abbildung 5.10 zeigen, dass die unterschiedliche Keimbildungskinetik auf Ge-H und Ge-OH auf eine unterschiedliche Dichte von Nukleationszentren zurückzuführen ist. Die in den untersuchten Systemen bei geringen Übersättigungen gefundenen kleinen N_{krit} -Werte deuten auf eine relativ starke Bindung zwischen den Bleiatomen und den Nukleationszentren hin.

5.3.2. Änderung der Übersättigung durch

Konzentrationsänderung bei $U = konstant$

Die Stromspannungskurve (Abb. 5.1) zeigt, dass die elektrochemischen Eigenschaften der Germaniumoberflächen stark potentialabhängig sind. Es ist möglich, durch Potentialveränderung reversibel Hydroxid- oder Hydridzustände zu bilden (siehe Kapitel 4). Dadurch kann es bei der Untersuchung der Bleiabscheidung durch Änderung der Überspannung zu Parallelreaktionen durch eine Potentialverschiebung kommen. Daher bleibt die Frage, ob sich nicht auch schon bei geringen Potentialverschiebungen speziell bei der Untersuchung zur progressiven Keimbildung die Oberfläche verändert. Deshalb verändert man nicht das angelegte Potential, sondern die Konzentration der Bleiionen in der Lösung (siehe Abb. 2.3) und verwendet dabei das gleiche Potentialprogramm. Für die Hydridoberfläche startet man bei $U = -0.5V$ für 30s, um den Zustand zu generieren

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

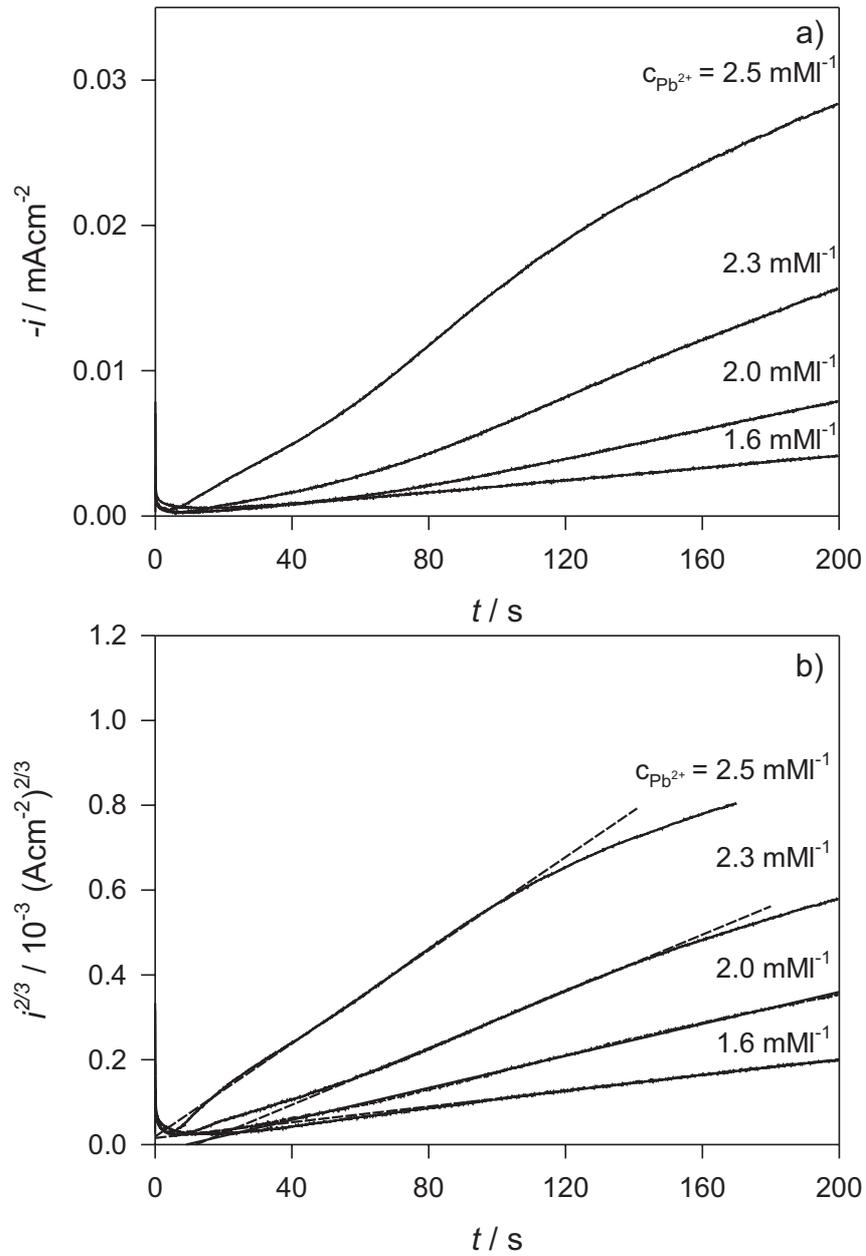


Abbildung 5.11.: Elektrochemische Abscheidung von Blei auf n-Ge(111)-H: (a) Stromdichtetransienten bei unterschiedlichen Konzentrationen bei $U = -0.198 \text{ V} = \text{konstant}$; (b) Auftragung von $i_{free}^{2/3}$ gegen t der Transienten aus (a)

5.3. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen

und springt dann zu einem Potential unterhalb des Gleichgewichtspotentials von Blei $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$. Bei dieser Spannung wird die Bleilösung hinzugefügt und zum Messpotential gesprungen. Zum Schluss geht es zurück zum Ausgangspotential oberhalb von $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$, um das abgeschiedene Blei wieder aufzulösen. Jetzt wird die nächste Bleilösung hinzugefügt und das Programm wiederholt. Für die Hy-

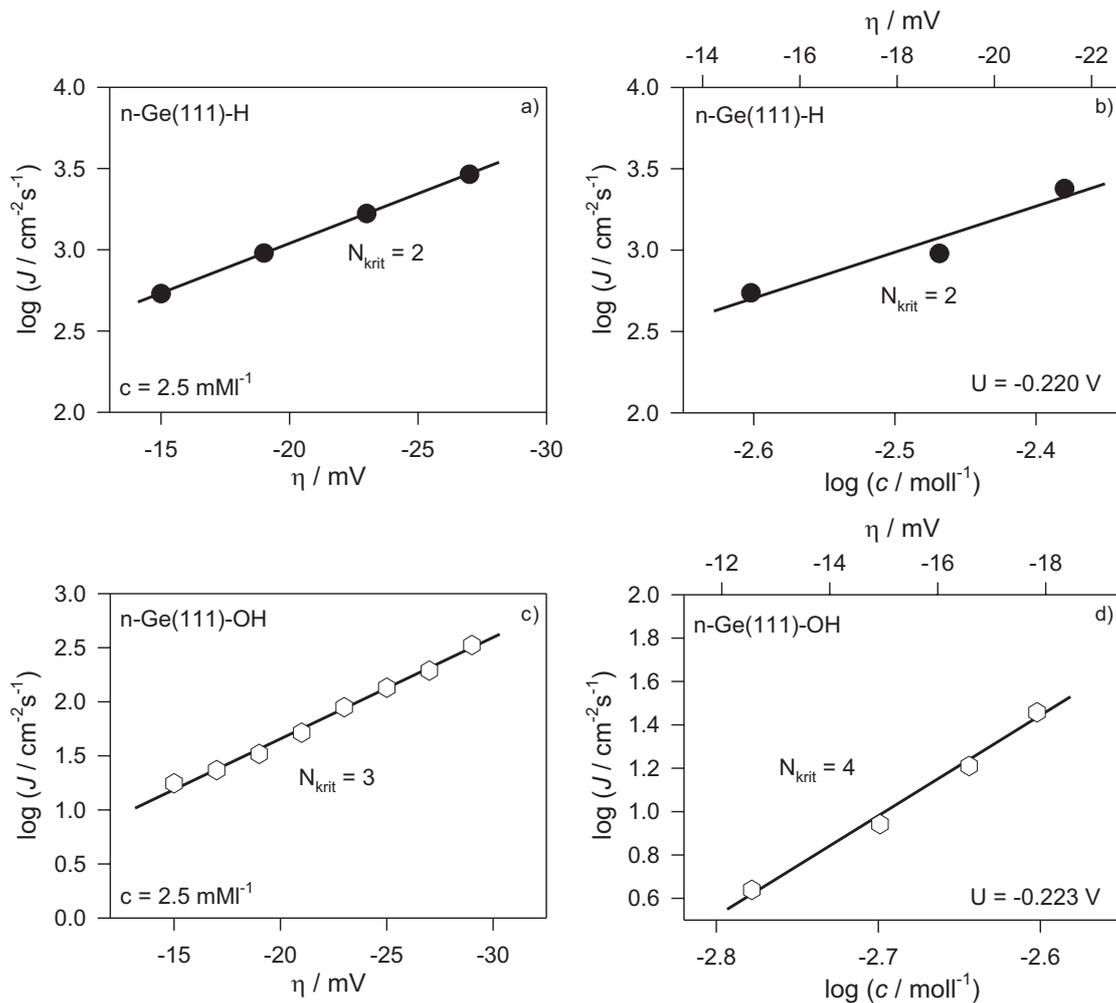


Abbildung 5.12.: Nukleationsgeschwindigkeit J als Funktion der Konzentration c der Abscheidung von Blei auf n-Ge(111)-H und auf n-Ge(111)-OH mit $U = \text{konstant}$ b) und d) und als Funktion der Überspannung η mit $c = \text{konstant}$ a) und c)

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

droxidoberfläche wird ein ähnliches Programm verwendet. Dabei startet man bei $U = 0.15V$ zur Präparierung der Oberfläche. Danach werden die Bedingungen ausgeführt wie auf der H-terminierten Germaniumelektrode. Es werden wieder Stromtransienten aufgenommen, wie sie in Abbildung 5.11a beispielhaft für n-Ge(111)-OH beim Messpotential $U = -0.198V$ dargestellt sind. Die erhaltenen Messkurven werden analog zu den Transienten aus Kapitel 5.3.1 ausgewertet. Aus der Auftragung von $i^{2/3}$ gegen t (Abb. 5.11b) werden aus dem linearen Teil die Keimbildungsgeschwindigkeiten J für die verschiedenen Konzentrationen bestimmt. In Abbildung 5.12 sind die Keimbildungsgeschwindigkeiten gegen die Konzentration doppeltlogarithmisch aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die Auftragungen aus Abbildung 5.10 aufgeführt.

Es ist zu erkennen, dass J auf Ge-H größer ist als auf Ge-OH. Aus der Steigung der Geraden erhält man mit Gleichung 5.9 die Anzahl der Atome im kritischen Keim N_{krit} :

$$J = K_c N_0 c_{Me^{z+}}^{N_{krit}+1} \quad (5.9)$$

mit c als Konzentration der Bleiionen im Elektrolyten und K_c als vom Potential abhängige Konstante und N_0 als Anzahl der Nukleationsstellen. Die Werte für N_{krit} sind für beide Oberflächen mit einer Ungenauigkeit von ± 1 Atom gleich groß ($N_{krit(Ge-H)} = 2$ und $N_{krit(Ge-OH)} = 1$). Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen aus Kapitel 5.3.1 in Hinsicht auf die Übereinstimmung der Werte, die man für die Anzahl der Atome im kritischen Keim erhält, deutet darauf hin, dass in dem kleinen Überspannungsbereich die Anzahl der vorhandenen Nukleationsstellen N_0 im großen und ganzen konstant bleibt. Damit verändern kleine Potentialänderungen, die negativer als $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$ sind, nicht die Verhältnisse auf der Oberfläche.

5.4. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

Der Vergleich der potentiodynamischen Stromspannungskurven von (111)-, (110)- und (100)-Germaniumproben im metallfreien Elektrolyten zeigt, dass in dem Potentialbereich, in dem die Bleiabscheidung untersucht wird, auf allen Einkristallflächen sowohl eine Hydrid- als auch eine Hydroxidschicht stabil sind (siehe Abbildung 4.36). Damit kann die elektrochemische Abscheidung von Blei auf allen Flächen mit den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Programmen untersucht werden. Abbildung 5.13 zeigt die Zyklovoltammogramme für die Bleiabscheidung auf hydridterminierten Proben auf unterschiedlichen Einkristallflächen. Die Abbildung zeigt typische Stromspannungskurven für die Abscheidung

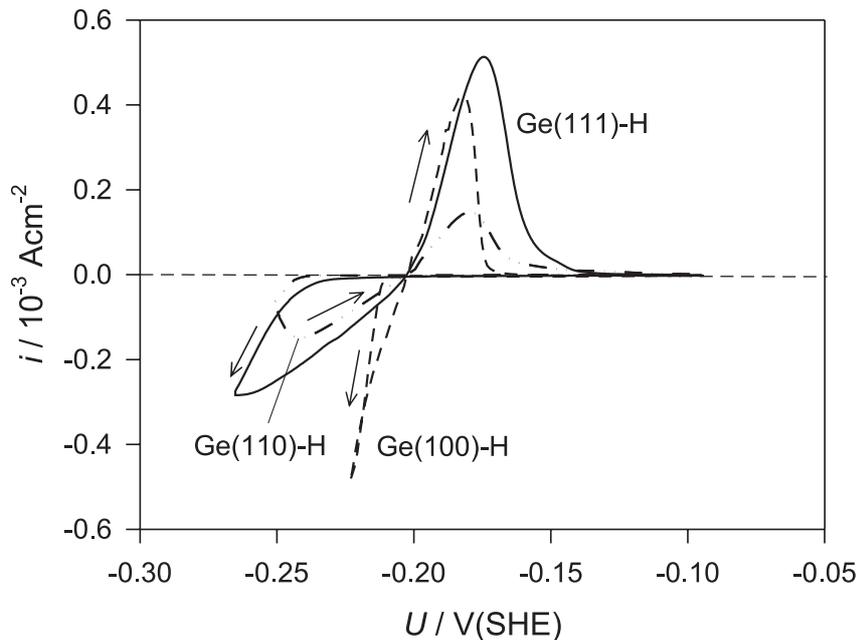


Abbildung 5.13.: Zyklovoltammogramm der Bleiabscheidung und -auflösung auf einer hydridterminierten n-Ge(100)-, n-Ge(110)- und n-Ge(111)-Oberfläche in $0.01M HClO_4/0.5MNaClO_4/0.0025MPbClO_4$

bei Potentialen $U < U_{Pb/Pb^{2+}}^0$ und für die Auflösung bei Potentialen $U > U_{Pb/Pb^{2+}}^0$.

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

Man beobachtet für die (100)-Fläche tendentiell die größten Stromdichten, da zu beachten ist, dass sie unterschiedliche Umkehrpotentiale haben. Danach folgt die (111)-Fläche und zum Schluss die (110)-Fläche. Es wird das gleiche Verhalten beobachtet, dass analog zu Beziehung 4.12 beschrieben wird. Diese Beziehung spielt sich auch in der Startüberspannung für die Bleiabscheidung auf Ge-H wieder; auf der (100)-Fläche ist sie am kleinsten, auf der (110)-Oberfläche am größten.

5.4.1. Abscheidung bei hohen Überspannungen

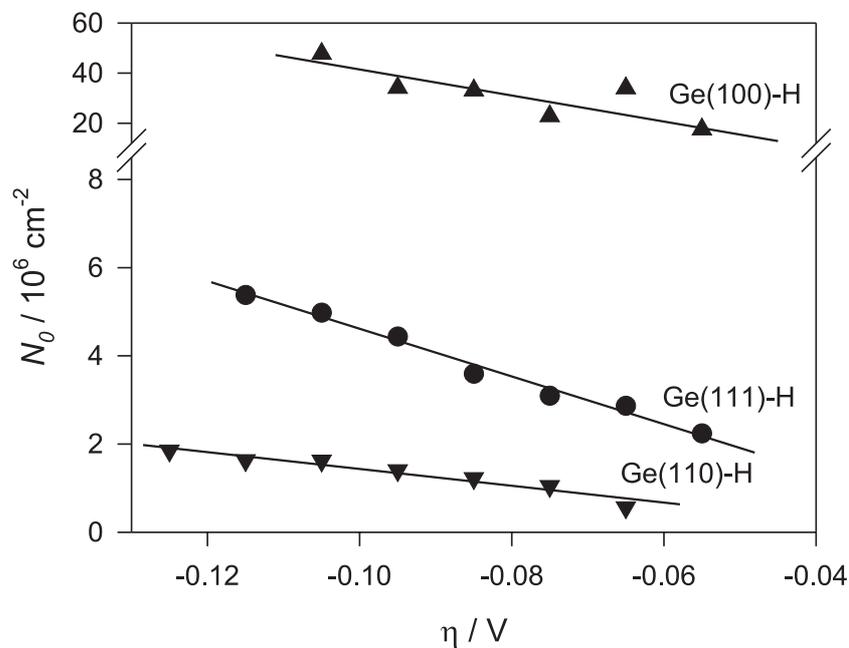


Abbildung 5.14.: Zahl der Nukleationszentren in Abhängigkeit von der Überspannung η aus den Stromdichtetransienten in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung auf einer Hydridschicht

Zur Untersuchung der Wachstumskinetik und des Nukleationsmechanismus sind auf allen drei Einkristallflächen Messungen mit den Programmen, wie sie in Kapitel 5.2 erläutert sind, durchgeführt worden. Bei relativ hohen Überspannungen lässt sich instantane Keimbildung beobachten. Aus den erhaltenen Tran-

5.4. Vergleich der Ergebnisse auf den Einkristallflächen (111), (110) und (100)

sienten ist es dann möglich, die Zahl der Nukleationsstellen nach Gleichung 5.5 zu bestimmen. In Abbildung 5.14 ist die Zahl der Nukleationsstellen gegen die Überspannung in Abhängigkeit von der Einkristallfläche für hydridterminierte Oberflächen dargestellt. Da N_0 abhängig von N_{SS} ist, kann man aus den Ergebnissen aus Kapitel 4.5 annehmen, dass die Beziehung 4.12 auch den Unterschied der N_0 der drei Einkristallflächen beschreiben sollte. Bei Ge–OH ist N_0 auf der (100)–Fläche wesentlich größer als auf den anderen Flächen. Die Werte für die (110)–Fläche liegen bei den kleineren negativen Überspannungen unterhalb von denen auf der (111)–Fläche, steigen dann aber steil an und erreichen Werte, die auf Ge–H über denen der (110)– und der (111)–Fläche liegen. Der Vergleich der hydridterminierten Oberflächen führt zu den gleichen Ergebnissen, wie sie durch Beziehung 4.12 beschrieben werden. Für die (100)–Fläche ist der Unterschied zwischen der Hydrid– und der Hydroxidschicht sehr gering, was sich auch in Zyklovoltammogrammen widerspiegelt.

5.4.2. Abscheidung bei niedrigen Überspannungen

Analog zu Kapitel 5.3.1 und Kapitel 5.3.2 wurden Stromdichtetransienten auf den drei Einkristallflächen zur Untersuchung der progressiven Keimbildung von Blei auf n–Germanium aufgenommen. Abbildung 5.15 zeigt die Stromtransienten für die Bleiabscheidung bei einer Überspannung von $\eta = -12mV$ an den hydridterminierten (100)–, (110)– und (111)–Flächen. Die Stromdichten sind auf der (100)–Fläche am größten und auf der (110)–Fläche am kleinsten. Durch dieses Verhalten wird die Beziehung 4.12 bestätigt. Analog zu Kapitel 5.3.1 sind in Abbildung 5.16 die Werte für die Keimbildungsgeschwindigkeiten J gegen die Überspannung η für die drei Einkristallflächen aufgetragen. Die Keimbildungsgeschwindigkeiten folgen wiederum der Beziehung 4.12. Die Reaktivität ist auf der (100)–Fläche am größten, da die Keimbildung schon bei kleineren Überspannungen beginnt. Auf der Hydroxidfläche ist dagegen die Keimbildungsgeschwindigkeit auf

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

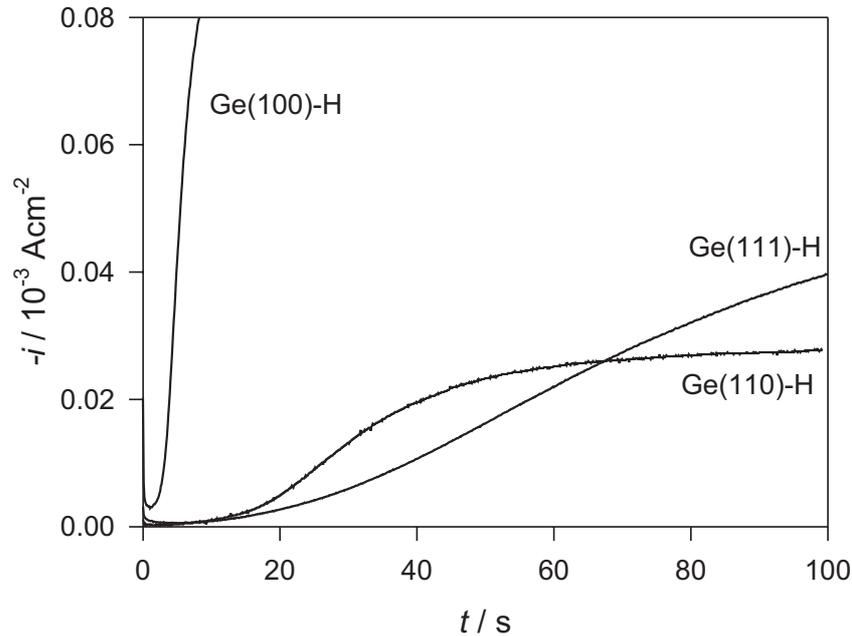


Abbildung 5.15.: Elektrochemische Abscheidung von Blei auf n-Ge-H: Stromdichtetransienten bei einer Überspannung von $\eta = -12 \text{ mV}$ auf einer n-Ge(111)-, n-Ge(110)- und n-Ge(100)-Elektrode bei $c_{\text{Pb}^{2+}} = 2.5 \text{ mM l}^{-1} = \text{konstant}$

der (110)-Fläche größer als auf der (111)-Fläche. Aus der Steigung der linearen Bereiche aus Abbildung 5.16 kann nach Gleichung 5.8 die Anzahl der Atome im kritischen Keim N_{krit} bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.1 für die verschiedenen Einkristalle in Abhängigkeit von der Terminierung angegeben.

Die Messungen mit variierender Konzentration lassen sich analog zu den Messungen bei konstanter Konzentration auswerten. Aus der Steigung der linearen Bereiche aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Keimbildungsgeschwindigkeit J gegen die Konzentration c erhält man nach Gleichung 5.9 die Größe des kritischen Keims N_{krit} . Die erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.1 angegeben. Der Vergleich der Werte für den kritischen Keim aus den beiden Methoden untereinander zeigt, dass im kleinen Überspannungsbereich eine ähnliche Anzahl

Tabelle 5.1.: Vergleich der Größe des Kritischen Keims N_{krit} auf den verschiedenen Oberflächen der Einkristallorientierungen

Zustand	Bedingung	Ge(100)	Einkristall Ge(110)	Ge(111)
H	U=konstant	3 (-12 – -18 mV)	5 (-16 – -29 mV)	2 (-14 – -21 mV)
	c=konstant	10 (-3 – -9 mV)	6 (-3 – -9 mV)	7 (-7 – -12 mV)
		5 (-11 – -15 mV)	2 (-13 – -23 mV)	2 (-15 – -27 mV)
OH	U=konstant	4 (-12 – -22 mV)	5 (-9 – -25 mV)	4 (-12 – -18 mV)
	c=konstant	9 (-10 – -19 mV)	4 (-15 – -37 mV)	3 (-15 – -29 mV)

von Atomen für den kritischen Keim auftritt, was auf ein konstantes J deuten lässt.

5.5. Zusammenfassung

Die Kinetik und Thermodynamik der Keimbildung von Blei auf Germanium sind mittels potentiostatischen Einschaltmessungen in Abhängigkeit von der Einkristallfläche und der Oberflächenterminierung (H oder OH) untersucht worden. Es wurden zwei Wachstumsmodelle verwendet, für große η instantane Nukleation und für kleine η progressive Nukleation. Die Stromdichten sind in allen Messungen bei gleichem η auf Ge–H größer als auf Ge–OH. Die Bleiabscheidung ist auf Ge–OH stärker gehemmt als auf Ge–H.

Bei der instantanen Nukleation zeigen die Ergebnisse eine Abhängigkeit von

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

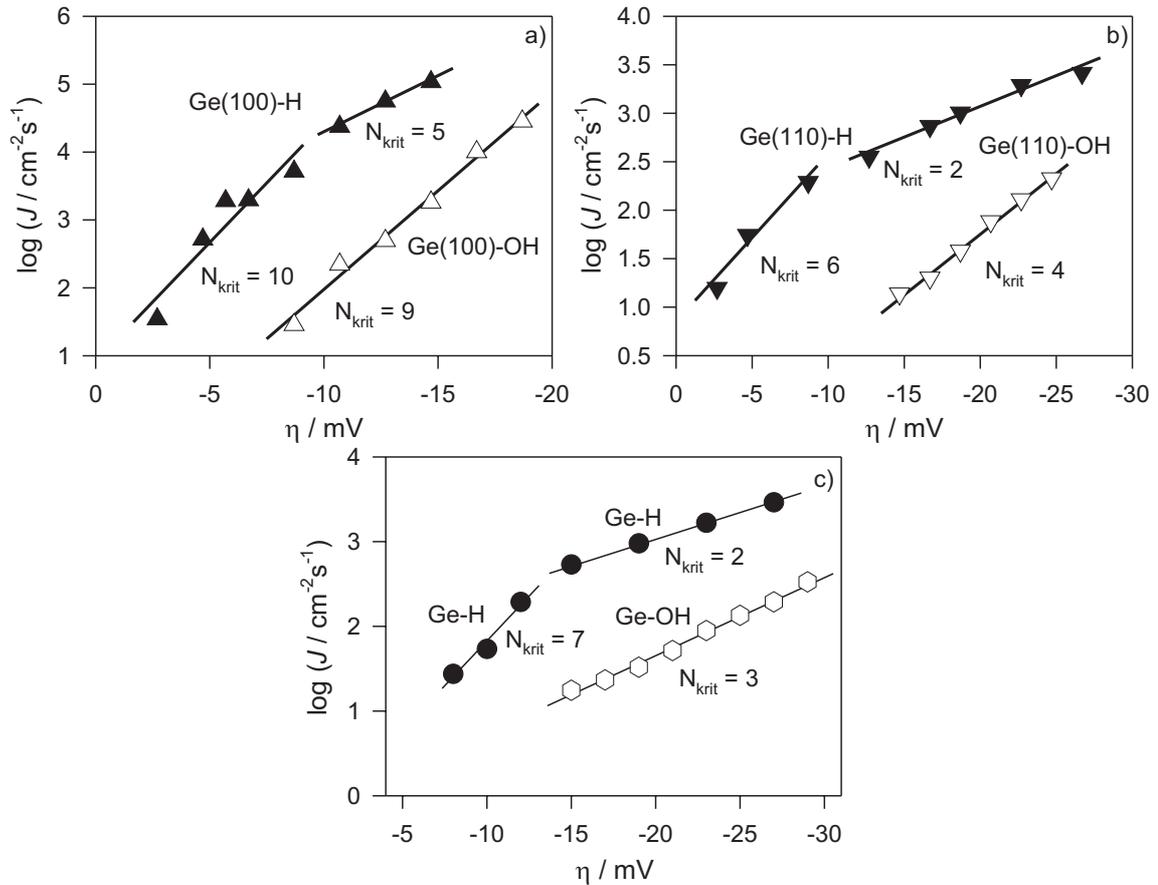


Abbildung 5.16.: Nukleationsgeschwindigkeit als Funktion der Überspannung η der Abscheidung von Blei auf Hydrid- und Hydroxidoberflächen auf einer n-Ge(100)- (a), n-Ge(110)- (b) und n-Ge(111)-Elektrode (c) mit $c = \text{konstant} = 2.5\text{mMl}^{-1}$

$N_0(\eta)$ (siehe Abb. 5.7 und 5.14). Das widerspricht den Voraussetzungen, die für dieses Wachstumsmodell angenommen werden, obwohl die gemessenen Stromtransienten gut mit der Theorie korrelieren (siehe Abb. 5.5). Auch war $N_0^{\text{REM}} \gg N_0^{\text{z}(t)}$. Dieser Unterschied kann in der Messmethodik begründet sein. Die Stromdichtetransienten geben eine integrale Aussage über die gesamte Fläche, während auf REM-Bildern nur ein kleiner Ausschnitt dargestellt ist, der keine Aussage über die gesamte Fläche zulässt. Auf den Einkristallflächen folgt N_0 auf Ge-H der Beziehung 4.12. Auf Ge-OH wird die Abscheidung durch die Hemmung be-

einflusst und folgt dieser Beziehung nicht mehr.

Die Messungen zur progressiven Keimbildung wurden zum ersten Mal sowohl in Abhängigkeit von U bei $c_{Pb^{2+}} = \textit{konstant}$ als auch in Abhängigkeit von $c_{Pb^{2+}}$ bei $U = \textit{konstant}$ gemacht. Die Nukleationsgeschwindigkeiten J waren auf Ge–H größer als auf Ge–OH. J folgte für die unterschiedlichen Kristallorientierungen wieder der Beziehung 4.12. Aus der Abhängigkeit $J(\eta)$ und $J(c_{Pb^{2+}})$ ist die Größe des kritischen Keims auf Ge–H und Ge–OH bestimmt worden. In Tabelle 5.2 ist N_{krit} für Ge–H und Ge–OH in Abhängigkeit von der Messmethode und der Kristallorientierung sowie zum Vergleich Literaturwerte auf verschiedenen Substraten angegeben. Der Vergleich mit anderen Substraten, speziell mit anderen Gruppe IV Elementen zeigt, dass die Zahl der Atome im kritischen Keim in gleichen Überspannungsbereichen ($-10mV < \eta < -4mV$) ähnliche Größenordnungen haben, z.B. $N_{krit} = 11 \textit{ Atome}$ auf n-Si(111)–H, $N_{krit} = 11 \textit{ Atome}$ auf HOPG und $N_{krit} = 7 \textit{ Atome}$ auf n-Ge(111)–H. Die auf allen Oberflächen beobachteten kleinen Größen des kritischen Keims deuten auf eine relativ starke Bindungsenergie zwischen den Bleiatomen und den als Nukleationszentren dienenden Radikalen hin, wobei $N_0 \approx 10^5 - 10^7 cm^{-2} \ll N_{SS} \approx 5 \cdot 10^{11} cm^{-2}$ (siehe Kap. 4.3 und Kap. 5.4.1) ist.

Die kleinen N_{krit} , die auf Ge–H und Ge–OH auch eine ähnliche Größe haben, erklären nicht, warum $v_{Pb/Pb^{2+}}^{Ge-H} > v_{Pb/Pb^{2+}}^{Ge-OH}$ ist. Denn sieht man sich die elektronischen Verhältnisse an, die aus Kapazitätskurven gewonnen werden (siehe Abb. 5.1), dann sollte es auf Ge–H nicht möglich sein bei kleinen η unterhalb von $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$ Blei abzuscheiden. Abbildung 5.17 zeigt die Bandverbiegungen des Germaniums in $0.001NHClO_4$ bei $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$ für Ge–H (Abb. 5.17a) und Ge–OH (Abb. 5.17b). Für Ge–OH liegt bei $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$ eine Anreicherungsrandschicht vor. Damit sind genug Elektronen an der Oberfläche vorhanden und die Abscheidung läuft über einen Leitungsbandmechanismus ab. Die Hemmung, kann durch die Hydroxidschicht bedingt werden, durch die der Übergang behindert wird. Für Ge–H liegt bei $U_{Pb/Pb^{2+}}^0$ eine Verarmungsrandschicht vor. Damit ist

5. Elektrochemische Bleiabscheidung

Tabelle 5.2.: Vergleich der Größe des Kritischen Keims N_{krit} auf den verschiedenen Oberflächen der Einkristallorientierungen mit Literaturwerten

Substrat	Überspannungsbereich [mV]	N_{krit} [Atome]	Literatur
n-Si(111)-H	-6 bis -10	11	[78]
Ag(111)	-15 bis -19	11	[8]
Ag(100)	-13 bis -18	13	[8]
C	-50 bis -300	0	[65]
HOPG	-4 bis -7	11	[78]
n-Ge(111)-H	-7 bis -12 / -15 bis -27	7 / 2	diese Arbeit
n-Ge(111)-OH	-15 bis -29	3	diese Arbeit
n-Ge(111)-H	-14 bis -21	2	diese Arbeit
n-Ge(111)-OH	-12 bis -18	1	diese Arbeit
n-Ge(110)-H	-3 bis -9 / -13 bis -23	6 / 2	diese Arbeit
n-Ge(110)-OH	-15 bis -37	4	diese Arbeit
n-Ge(110)-H	-16 bis -29	5	diese Arbeit
n-Ge(110)-OH	-9 bis -25	5	diese Arbeit
n-Ge(100)-H	-3 bis -9 / -11 bis -15	10 / 5	diese Arbeit
n-Ge(100)-OH	-10 bis -19	9	diese Arbeit
n-Ge(100)-H	-12 bis -18	3	diese Arbeit
n-Ge(100)-OH	-12 bis -22	4	diese Arbeit

ein Leitungsbandmechanismus nicht möglich, und die Abscheidung läuft über die Oberflächenzustände (Radikale) nach folgendem Mechanismus ab:



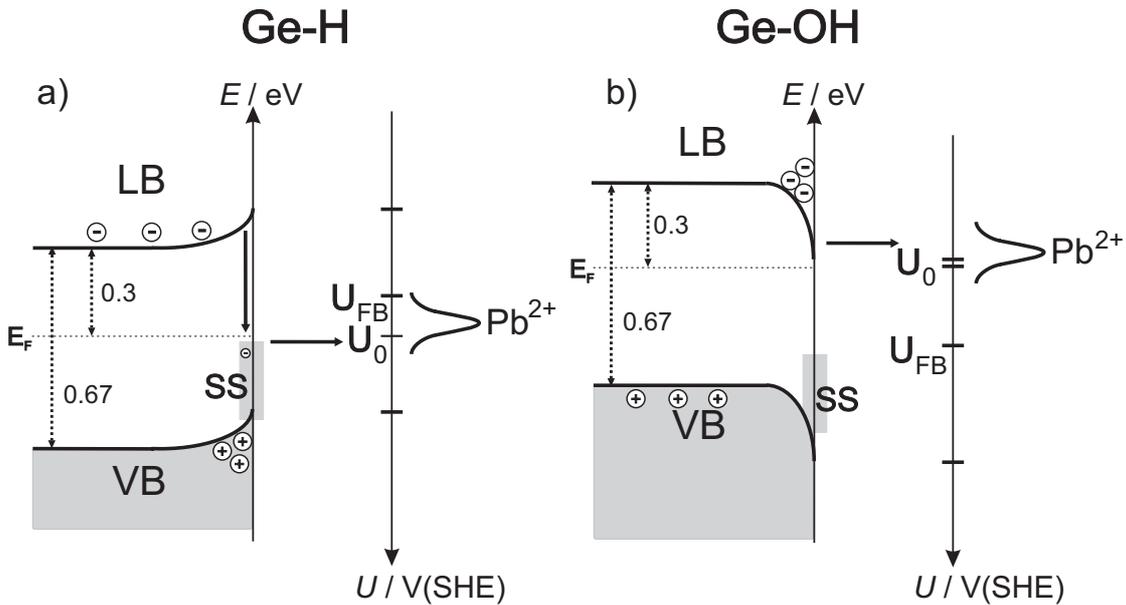


Abbildung 5.17.: Bandschema für die elektrochemische Bleiabscheidung auf einer Hydrid- oder Hydroxidoberfläche einer n-Germaniumelektrode

Im Vergleich zwischen Ge-H und Ge-OH lässt sich feststellen, dass wahrscheinlich Oberflächenzustände (Radikale) in beiden Fällen als Ort für die Nukleation von Bleikeimen dienen. Für die Abscheidung auf einer Hydridfläche nehmen die Radikale aktiv am Elektronentransfer nach den Gleichungen 5.10 und 5.11 teil, wobei die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 größer sind als die Geschwindigkeitskonstante k für den direkten Übergang auf Ge-OH.

5. *Elektrochemische Bleiabscheidung*

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Kinetik der Oberflächenreaktion $Ge - H \rightleftharpoons Ge - OH$ nach dem Mechanismus von Gleichung 4.1 mittels verschiedener potentiostatischer Einschaltmessungen in Abhängigkeit von der Einkristallorientierung und Lichteinstrahlung. Die Stromtransienten lassen sich in verschiedene Bereiche einteilen, denen unterschiedliche Oberflächenreaktionen zugeordnet wurden (für anodische $i(t)$ siehe Kap. 4.2.1 und für kathodische $i(t)$ siehe Kap. 4.2.3). Die Zeit t_{mono} für den Übergang von Ge-H nach Ge-OH und zurück konnte bei allen Transienten eindeutig bestimmt werden. Aus Kapazitätsspannungskurven wurden Flachbandpotentiale für Ge-H und Ge-OH ermittelt ($U_{FB}^{GeH} = -0.39V$ und $U_{FB}^{GeOH} = 0.045V$, siehe Kap. 4.1.1). Der Potentialabfall $\Delta\phi_{HS}$ setzt sich damit folgendermaßen zusammen:

$$\Delta\phi_{HS} = \Delta\phi'_{HS} + \Delta\phi_{Dip} \quad (6.1)$$

Daraus lassen sich zwei Pourbaix-Diagramme darstellen, weiterentwickelt mit den elektronischen Eigenschaften, eins für Ge-H (Abb. 6.1a) und eins für Ge-OH (Abb. 6.1b). Die Ungleichung $N_{D,exp} \gg N_{D,theo}$ (siehe Kap. 4.1.1) und $N_{D,exp}(t)$ (siehe Kap. 4.3.2.2) wird reversibel durch zusätzliche N_D durch Einwanderung von Wasserstoff ins Germanium erklärt.

C(U,t)-Messungen (siehe Kap. 4.3.1.2 und Kap. 4.3.2.2) ergaben eine Abhängigkeit von $U_{FB}(t, U_P)$. Dadurch sind $\Delta\phi_{Dip}$ und nach Gleichung 6.1 auch $\Delta\phi_{HS}$ glei-

6. Zusammenfassung

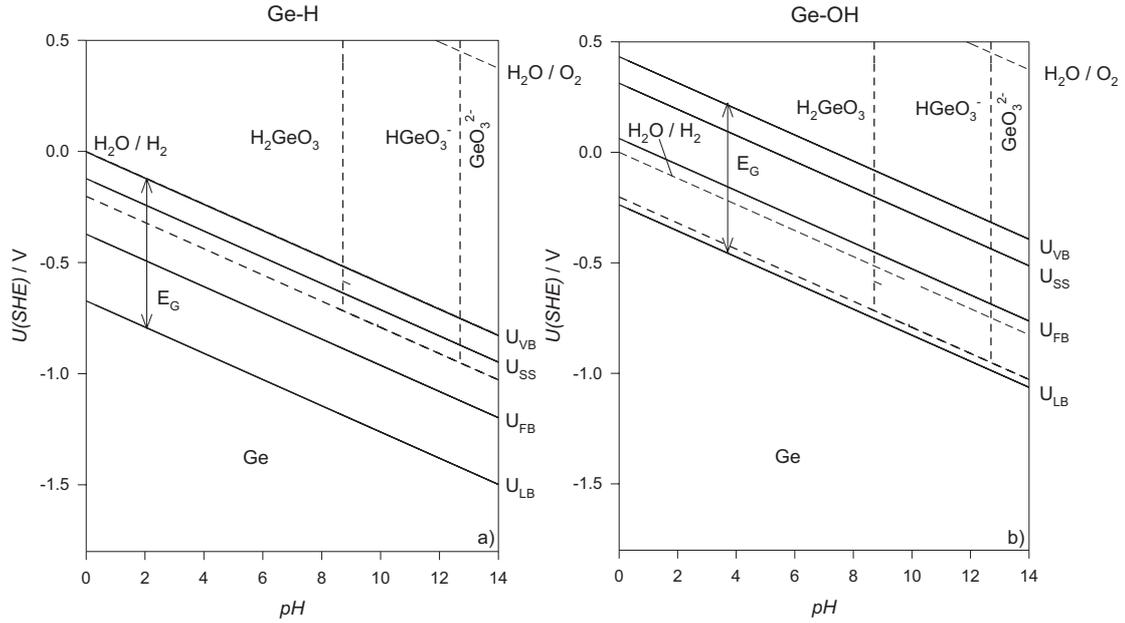


Abbildung 6.1.: Pourbaix-Diagramm kombiniert mit elektronischen Daten für Ge-H (a) und Ge-OH (b)

chermaßen abhängig von t und U_P . Also ist bei $U_P = \textit{konstant}$ $\Delta\phi_{HS} \neq \textit{konstant}$. Die Kinetik der Oberflächenreaktion wurde bei $q = \textit{konstant}$ für ein $\theta_{\text{H/OH}} = 0.5$ untersucht, dann gilt $\Delta\phi_{HS} = \textit{konstant}$. Aus Tafelauftragungen wurden bei $\theta_{\text{H/OH}} = 0.5$ $i_0 = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{Acm}^{-2}$ und $U_0 = 0.01 \text{V}$ bestimmt.

Der Vergleich zwischen $C(U,t)$ -Messungen mit Simulationen (siehe Kap. 4.3.1.3) ergab, dass auftretende Oberflächenzustände auch einen Term zum Potentialabfall beitragen. $\Delta\phi_{SS}$ ist dabei abhängig von N_{SS} und aufgrund von $N_{SS}(t)$ auch abhängig von t . $\Delta\phi_{SC}$ setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

$$\Delta\phi_{SC} = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS} \quad (6.2)$$

Der gesamte Potentialabfall $\Delta\phi$ über die Phasengrenze Germanium-Elektrolyt kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS} + \Delta\phi'_{HS} + \Delta\phi_{Dip} \quad (6.3)$$

Auf den beiden Grenzfällen der Oberflächenreaktion (Ge-H und Ge-OH) mit

$\theta_{H/OH} = 1$ wurde deren Einfluss auf die elektrochemische Bleiabscheidung untersucht. Die Geschwindigkeit der Bleiabscheidung ist auf Ge–H höher als auf Ge–OH. Die OH–Schicht hemmt diesen Prozess. Bei großen Überspannungen η ist N_0 abhängig von η (siehe Kap. 5.2). Für kleine η werden für Ge–H $N_{krit} \approx 2-5 \text{ Atome}$ und für Ge–OH $N_{krit} \approx 5 \pm 2 \text{ Atome}$ in Abhängigkeit von der Einkristallfläche bei $U = \textit{konstant}$ (siehe Kap. 5.3.2 und 5.4.2) und bei $c_{Pb^{2+}} = \textit{konstant}$ (siehe Kap. 5.3.1 und 5.4.2) gefunden. Durch unterschiedliche U_{FB}^{GeOH} und U_{FB}^{GeH} muß die Bleiabscheidung auf Ge–OH und Ge–H nach verschiedenen Mechanismen ablaufen. Auf Ge–OH läuft die Reaktion über einen Leitungsbandmechanismus ab, auf Ge–H über Oberflächenzustände (siehe Kap. 5.5).

6. Zusammenfassung

A. Experimentelle Kurven zur Potentialabhängigkeit der Kapazität

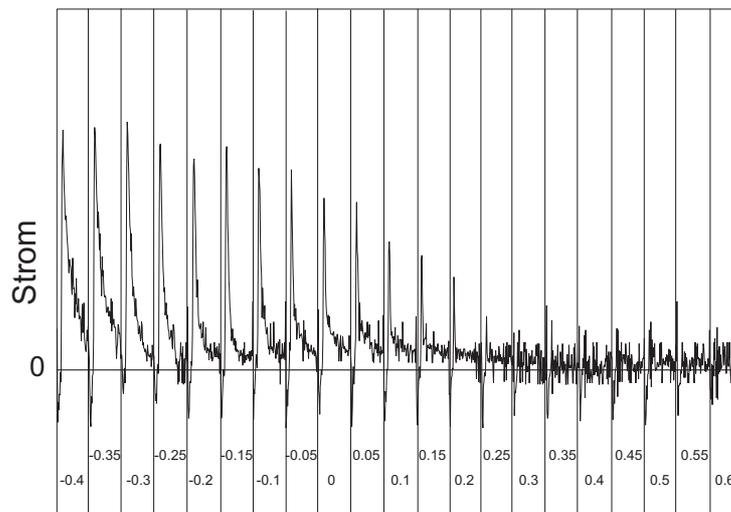


Abbildung A.1.: Zeitlicher Verlauf des Stroms, während eines Messzyklusses zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität nach $t_p = 10\text{ms}$ für den Sprung von $U_{vor} = -0.4\text{V}$ nach $U_P = 0.4\text{V}$

A. Experimentelle Kurven zur Potentialabhängigkeit der Kapazität

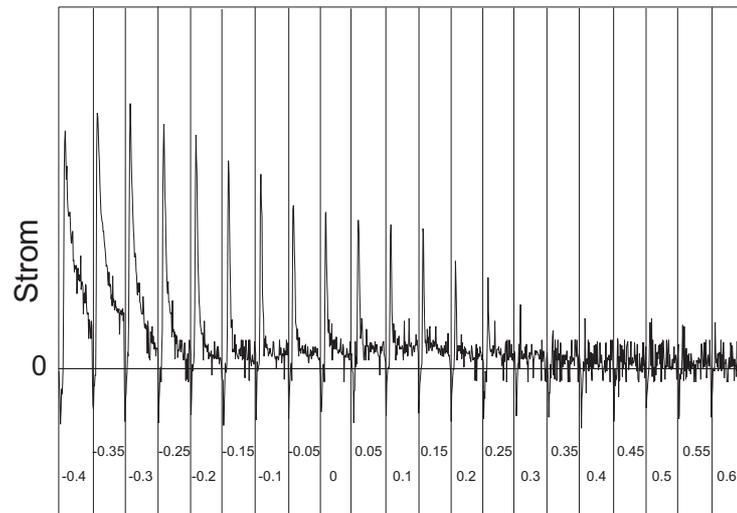


Abbildung A.2.: Zeitlicher Verlauf des Stroms, während eines Messzyklusses zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität nach $t_p = 100ms$ für den Sprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.4V$

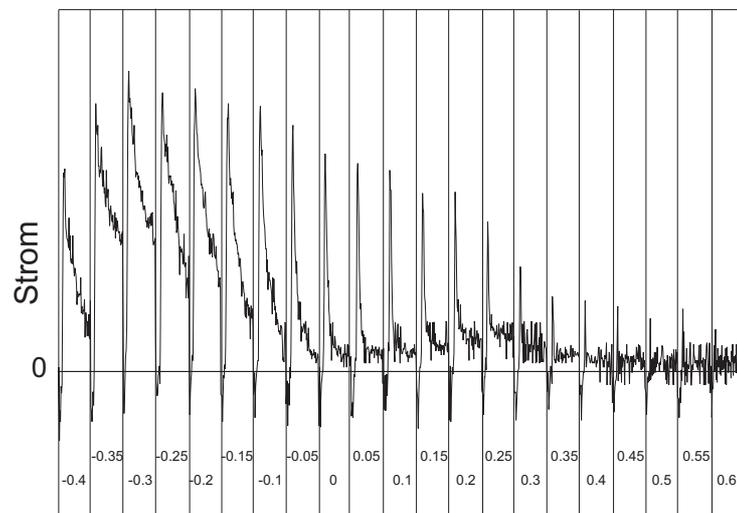


Abbildung A.3.: Zeitlicher Verlauf des Stroms, während eines Messzyklusses zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität nach $t_p = 1s$ für den Sprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.4V$

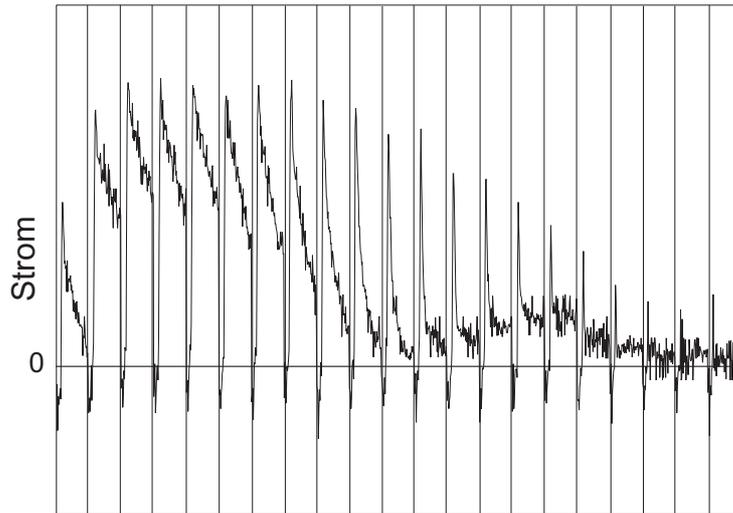


Abbildung A.4.: Zeitlicher Verlauf des Stroms, während eines Messzyklusses zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität nach $t_p = 10s$ für den Sprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.4V$

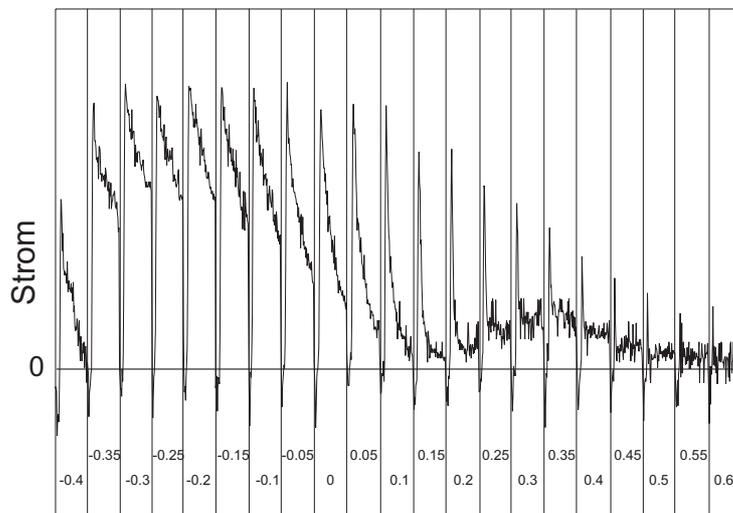


Abbildung A.5.: Zeitlicher Verlauf des Stroms, während eines Messzyklusses zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität nach $t_p = 100s$ für den Sprung von $U_{vor} = -0.4V$ nach $U_P = 0.4V$

A. *Experimentelle Kurven zur Potentialabhängigkeit der Kapazität*

B. Physikalische Daten von Germanium

Tabelle B.1.: Kristalleigenschaften

Atomdichte	$4.42 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$
Atomgewicht	72.59gmol^{-1}
Kristallstruktur	Diamant
Raumgruppe	$O_h^7 - Fd\bar{3}m$
Dichte	5.323gcm^{-3}
Gitterkonstante	566pm
Schmelzpunkt	945°C
Siedepunkt	2850°C
Atomdichte (111)	$6.9 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$
Atomdichte (110)	$4.4 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$
Atomdichte (100)	$6.3 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$

B. Physikalische Daten von Germanium

Tabelle B.2.: Elektrische Eigenschaften

Bandlücke	$0.67eV$
intrinsische Ladungsträgerkonzentration	$2.33 \cdot 10^{13} cm^{-3}$
intrinsische Leitfähigkeit	$2.1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$
spezifischer Widerstand (intrinsisch)	$47 \Omega cm$
Elektronenbeweglichkeit	$3800 cm^2 V^{-1} s^{-1}$
Lochbeweglichkeit	$1800 cm^2 V^{-1} s^{-1}$
Dielektrizitätszahl	16.2
Elektronegativität	1.8

C. Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Größe (Einheit)
A	Fläche (cm^{-2})
C	Kapazität (Fcm^{-2})
D	Dielektrizitätszahl
D	Difusionskoeffizient (cm^2s^{-1})
E	Energie (J)
E	Feldstärke (Vm^{-1})
F	Faradaykonstante ($Cmol^{-1}$)
G	Freie Enthalpie ($Jmol^{-1}$)
I	Strom (A)
J	Nukleationsgeschwindigkeit ($cm^{-2}s^{-1}$)
N	Teilchenanzahl
Q	Ladung (C)
R	Gaskonstante ($JK^{-1}mol^{-1}$)
R	Widerstand (Ω)
T	Temperatur (K)
U	Spannung, Potential (V)
U_0	Gleichgewichts-, Standardpotential (V)
V	Volumen (cm^3)

C. Abkürzungsverzeichnis

V_M	Molvolumen
a	Aktivität (moll^{-1})
a	Gitterkonstante (pm)
c	Konzentration (moll^{-1})
d	Dicke (m)
e	Elementarladung (C)
h	Plancksches Wirkungsquantum
i	Stromdichte (Acm^{-2})
i_0	Austauschstromdichte (Acm^{-2})
k	Boltzmannkonstante (JK^{-1})
k	Geschwindigkeitskonstante
l	Länge (m)
p	Druck (Pa)
q	Ladungsdichte (Ccm^{-2})
r	Radius (m)
r	Rauhigkeitsfaktor
t	Zeit (s)
v	Geschwindigkeit (ms^{-1})
x	Molenbruch
x	Abstand (m)
z	Zahl der Ladungsträger
α	Durchtrittsfaktor
ϕ	Galvanipotential (V)
η	Überspannung (V)
μ	chemisches Potential (Jmol^{-1})
μ	Dipolmoment (Cm)
$\tilde{\mu}$	elektrochemisches Potential (Jmol^{-1})
ν	Frequenz (s^{-1})

θ	Bedeckungsgrad
ρ	Ladungsdichte (Cm^{-3})
ρ	Dichte (kgm^{-3})
ρ	spezifischen Widerstand (Ωm)
Δ	Änderung

Indizes	Bedeutung
A	Akzeptor
D	Donator
Dip	Dipol
HS	Helmholzschicht
Ox	Oxidation
Red	Reduktion
SC	Raumladungsrandschicht
SS	Oberflächenzustände
e	Elektrolyt
m	Metall

C. *Abkürzungsverzeichnis*

D. Liste der verwendeten Gleichungen

$$\frac{d^2 \Delta \phi_{SC}}{dx^2} = -\frac{1}{DD_0} \rho(x) \quad 2.1$$

$$\rho(x) = e [N_D - N_A - n(x) + p(x)] \quad 2.2$$

$$n(x) = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta \phi_{SC}}{kT}\right) \xrightarrow{x=0} n_S = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta \phi_{SC}}{kT}\right) \quad 2.3$$

$$p(x) = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta \phi_{SC}}{kT}\right) \xrightarrow{x=0} p_S = p_0 \exp\left(-\frac{\Delta \phi_{SC}}{kT}\right) \quad 2.4$$

$$Q_{SC} = DD_0 E_S \quad 2.5$$

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{d(\Delta \phi_{SC})} \quad 2.6$$

$$C_{SC} = \frac{DD_0}{L_D} \cosh\left(\frac{e\Delta \phi_{SC}}{kT}\right) \quad 2.7$$

$$L_D = \sqrt{\frac{DD_0 kT}{2ne^2}} \quad 2.8$$

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \left(\frac{2L_D}{DD_0}\right)^2 \left(\frac{e\Delta \phi_{SC}}{kT} - 1\right) \quad 2.9$$

$$Q_{SS} = efN_{SS} \quad 2.10$$

$$f = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_{SS}}{kT}\right)} \quad 2.11$$

$$C_{SS} = \frac{dQ_{SS}}{d(\Delta \phi_{SC})} = eN_{SS} \frac{df}{d(\Delta \phi_{SC})} \quad 2.12$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{SC} + C_{SS}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad 2.13$$



$$i = i_a + i_k \quad 2.15$$

$$i_a = ek_a c_{Red} \quad 2.16$$

$$i_k = -ek_k c_{Ox} \quad 2.17$$

D. Liste der verwendeten Gleichungen

$$k_a = \nu N_{LB} W_{Red}(E_{LB,S}) \quad 2.18$$

$$k_k = \nu n_S W_{Ox}(E_{LB,S}) \quad 2.19$$

$$i = -ek'_k c_{Ox} n_0 \exp\left(-\frac{\Delta\phi_{SC}}{kT}\right) \quad 2.20$$

$$SS^0 + e^-(LB) \rightleftharpoons SS^- \quad 2.21$$

$$SS^- + Ox \rightleftharpoons SS^0 + Red \quad 2.22$$

$$i_k^{SC} = -ek_{SS1} n_S N_{SS} (1 - \theta) \quad 2.23$$

$$i_a^{SC} = ek_{SS2} N_{SS} \theta \quad 2.24$$

$$i_k^H = -ek_k \theta c_{Ox} \quad 2.25$$

$$k_k = \nu' N_{SS} W_{Ox}(E_{SS}) \quad 2.26$$

$$i_a^H = ek_a (1 - \theta) c_{Red} \quad 2.27$$

$$k_a = \nu' N_{SS} W_{Red}(E_{SS}) \quad 2.28$$

$$i = i_k^{SC} + i_a^{SC} = i_k^H + i_a^H \quad 2.29$$

$$Me_e^{z+} \rightleftharpoons Me_m^{z+} \quad 2.30$$

$$Me^{z+} + ze^- \rightleftharpoons Me \quad 2.31$$

$$\Delta\tilde{\mu} = -zF(U - U_{Me/Me^{z+}}) = -zF\eta \quad 2.32$$

$$U_{Me/Me^{z+}} = U_{Me/Me^{z+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad 2.33$$

$$\Delta G(N) = \Phi(N) - \frac{N}{N_A} \Delta\tilde{\mu} \quad 2.34$$

$$\Phi = \Phi_{3D} = \sum_{i \neq j^*} \sigma_i A_i + A_{j^*} (\sigma_j - \beta) \quad 2.35$$

$$\Delta G_{krit} = \frac{4BV_m^2 \sigma^3}{27(\Delta\tilde{\mu})^2} \quad 2.36$$

$$N_{krit} = \frac{8BN_A V_m^2 \sigma^3}{27(\Delta\tilde{\mu})^3} \quad 2.37$$

$$\Phi(N) = N\phi_{Kink} - \sum_{i=1}^N \phi_i \quad 2.38$$

$$G_{krit} = -\frac{N_{krit}}{N_A} \Delta\tilde{\mu} + N_{krit} \phi_{Kink} - \sum_{i=1}^{N_{krit}} \phi_i \quad 2.39$$

$$N-1 \stackrel{\omega_{bin,N-1}}{\rightleftharpoons} N \stackrel{\omega_{bin,N}}{\rightleftharpoons} N+1 \quad 2.40$$

$$J = \omega_{bin,N_{krit}} \omega_{ab,N+1} N_0 \Gamma \exp\left(-\frac{\Delta G_{krit}}{kT}\right) \quad 2.41$$

$$\frac{d \ln J}{d \Delta\tilde{\mu}} = \frac{N_{krit}}{RT} \quad 2.42$$

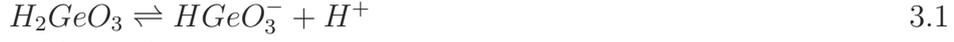
$$N_{Nuk}(t) = N_0 [1 - \exp(-f_{Nuk} t)] \quad 2.43$$

$$i_{free}(t) = I_1 * (t) \left(\frac{dN_{Nuk}}{dt} \right) \quad 2.44$$

$$S(t) = 1 - \exp[-S_{ex}(t)] \quad 2.45$$

$$I(t) = \frac{zF\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{2}{3}aN_0\pi\sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}}Dt^2\right) \right] \quad 2.46$$

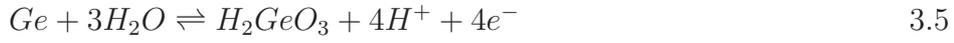
$$I(t) = \frac{zF\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi t}} \left[1 - \exp\left(-N_0\pi\sqrt{\frac{8\pi cM_{e,z}+M}{\rho}}Dt\right) \right] \quad 2.47$$



$$\log\left(\frac{HGeO_3^-}{H_2GeO_3}\right) = 8.52 + pH \quad 3.2$$

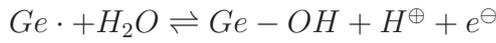
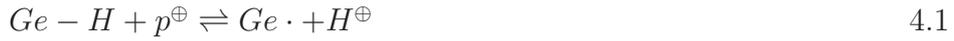


$$\log\left(\frac{GeO_3^{2-}}{HGeO_3^-}\right) = 12.72 + pH \quad 3.4$$



$$U_0 = -0.202V - 0.059V \cdot pH \quad 3.6$$

$$C = \frac{dq}{\Delta U} \quad 3.7$$



$$q_{SS} = \int (C - C_{SC}) dU = e \cdot N_{SS} \quad 4.2$$

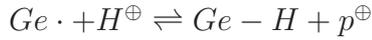
$$\mu = |\chi_A - \chi_B| \quad 4.3$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi'_{HS} + \Delta\phi_{Dip} \quad 4.4$$

$$x = \frac{U_{FB}(x) - U_{FB}(x=0)}{U_{FB}(x=1) - U_{FB}(x=0)} \quad 4.5$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{SC} + \Delta\phi_{HS} \quad 4.6$$

$$C_{SC} = \frac{D_0D}{d_{SC}} \quad 4.7$$



$$\Delta\phi_{Dip} = (U_{FB}(x_{GeOH} = 1) - U_{FB}(x_{GeOH} = 0)) \cdot x_{GeOH} \quad 4.9$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS} + \Delta\phi_{Dip} + \Delta\phi'_{HS} \quad 4.10$$

$$x_{Ge-H} = 1 - x_{Ge-OH} \quad 4.11$$

$$(100) > (111) > (110) \quad 4.12$$

$$\left(\frac{i^2}{i_{max}^2}\right)_{inst} = 1.9542 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-1.2564\frac{t}{t_{max}}\right)\right]^2 \quad 5.1$$

$$\left(\frac{i^2}{i_{max}^2}\right)_{pro} = 1.2254 \left(\frac{t_{max}}{t}\right) \left[1 - \exp\left(-2.3367\frac{t^2}{t_{max}^2}\right)\right]^2 \quad 5.2$$

$$D = \frac{i_{max}^2 t_{max}}{0.1629(zFc)^2} \quad 5.3$$

D. Liste der verwendeten Gleichungen

$$\sqrt{D} = \frac{\sqrt{\pi}}{zFc} \frac{di}{d\sqrt{t}} \quad 5.4$$

$$N_0 = 0.065 \left(\frac{8\pi cM}{\rho} \right)^{-1/2} \left(\frac{zFc}{i_{max}t_{max}} \right)^2 \quad 5.5$$

$$i_{free} = -zF \frac{2}{3} \pi J V_M^{1/2} (2Dc_{Pb^{2+}})^{1/2} \left[1 - \exp\left(\frac{zF\eta}{RT}\right) \right]^{3/2} (t - t_0)^{3/2} \quad 5.6$$

$$J = K_p N_0 \exp\left(-\frac{(N_{krit} + \alpha)zF\eta}{RT}\right) \quad 5.7$$

$$N_{krit} = \frac{RT}{zF} \frac{d \ln J}{d|\eta|} \quad 5.8$$

$$J = K_c N_0 c_{Me^{z+}}^{N_{krit}+1} \quad 5.9$$



$$\Delta\phi_{HS} = \Delta\phi'_{HS} + \Delta\phi_{Dip} \quad 6.1$$

$$\Delta\phi_{SC} = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS} \quad 6.2$$

$$\Delta\phi = \Delta\phi'_{SC} + \Delta\phi_{SS} + \Delta\phi'_{HS} + \Delta\phi_{Dip} \quad 6.3$$

Literaturverzeichnis

- [1] M.Y. Abyaneh und M. Fleischmann, *Electrochim. Acta* **27** (1982), 1513. [22](#)
- [2] P. Allongue. Band 23 von *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1992. [2](#), [23](#)
- [3] P. Allongue. Band 4 von *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. VCH, Weinheim, 1995. [2](#)
- [4] A.L. Allred, *J. Inorgan. Nucl. Chem.* **17** (1961), 215. [41](#)
- [5] F. Beck und H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* **63** (1959), 500. [48](#), [50](#), [81](#), [85](#)
- [6] P. Bindra, H. Gerischer und D.M. Kolb, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977), 1012. [2](#), [23](#)
- [7] O. Blum und U. König, *Dechema-Monographie* **2** (1994), 277. [56](#), [76](#)
- [8] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, G. Staikov und E. Budevski, *Electrochim. Acta* **28** (1983), 985. [116](#)
- [9] W.H. Brattain und P.J. Boddy, *J. Electrochem. Soc.* **109** (1962), 574. [41](#), [81](#)

Literaturverzeichnis

- [10] W.H. Brattain und C.G.B. Garret, *Bell System Tech. J.* **34** (1955), 129. [3](#), [37](#)
- [11] E. Budevski, G. Staikov und W.J. Lorenz: *Electrochemical Phase Formation and Growth*. VCH, Weinheim, 1996. [1](#), [14](#), [15](#), [16](#), [17](#), [19](#), [23](#), [105](#)
- [12] E. Budevski, G. Staikov und W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **45** (2000), 2559. [1](#), [105](#)
- [13] J.N. Chazalviel, A. Belaidi, M. Safi, F. Maroun, B.H. Erne und F. Ozanam, *Electrochim. Acta* **45** (2000), 3205. [39](#)
- [14] D. Ebling: Düsseldorf, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Dissertation, 1991. [29](#)
- [15] D. Ende und K.M. Mangold, *Chemie in unserer Zeit* **27** (1993), 134. [29](#)
- [16] G. Falkenberg, L. Seehofer, R. Rettig und R.L. Johnson, *Surf. Sci.* **372** (1997), 155. [81](#)
- [17] M. Fleischmann und H.R. Thirsk. Band 3 von *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Wiley, New York, 1963. [20](#), [21](#), [22](#)
- [18] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.* **26** (1960), 223. [10](#)
- [19] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.* **26** (1960), 325. [10](#)
- [20] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.* **27** (1961), 48. [10](#), [57](#)
- [21] H. Gerischer, *Electrochim. Acta* **35** (1990), 1677. [10](#)
- [22] H. Gerischer, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 1356. [10](#)
- [23] H. Gerischer, M. Hofmann-Perez und W. Mindt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69** (1965), 130. [3](#), [41](#), [42](#), [64](#), [66](#), [76](#), [77](#)

- [24] H. Gerischer, A. Mauerer und W. Mindt, *Surface Science* **4** (1966), 431. [3](#), [38](#), [46](#)
- [25] H. Gerischer und W. Mindt, *Surface Science* **4** (1966), 440. [3](#), [38](#), [46](#)
- [26] H. Gobrecht und O. Meinhardt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67** (1963), 142. [37](#)
- [27] H. Gobrecht und O. Meinhardt, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67** (1963), 151. [37](#)
- [28] H. Gobrecht, O. Meinhardt und M. Lerche, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **67** (1963), 486. [3](#), [37](#)
- [29] W.P. Gomes und F. Cardon, *Progr. Surf. Sci.* **12** (1979), 155. [5](#), [10](#)
- [30] M. Göthelid, G. LeLay, C. Wigren, M. Björkqvist und U.O. Karlsson, *Surf. Sci.* **371** (1997), 264. [81](#)
- [31] G.A. Gunarwardena, G. Hills, I. Montenegro und B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982), 225. [22](#), [97](#)
- [32] J.A. Harrison und H.R. Thirsk. Band 5 von *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1971. [20](#), [21](#), [22](#)
- [33] H.U. Harten und R. Memming, *Phys. Lett.* **3** (1962), 95. [81](#)
- [34] W.W. Harvey, S. Sheff und A.C. Gatos, *J. Electrochem. Soc.* **107** (1960), 560. [3](#)
- [35] G.J. Hills, D.J. Schiffrin und J. Thompson, *Electrochim. Acta* **19** (1974), 657. [21](#), [22](#)
- [36] M. Hofmann-Perez und H. Gerischer, *Z. Elektrochemie* **65** (1961), 771. [41](#), [64](#), [66](#), [76](#), [77](#)

Literaturverzeichnis

- [37] P.J. Holmes: *The Electrochemistry of Semiconductor*. Academic Press, New York, 1962. 25
- [38] J.W.M. Jacobs, *J. Electroanal. Chem.* **247** (1988), 135. 100
- [39] D. Kashchiev, *J. Chem. Phys.* **76** (1982), 5098. 19
- [40] D. Kashchiev und A. Milchev, *Thin Solid Films* **28** (1975), 189. 21, 22
- [41] K.D. Kepler und A.A. Gewirth, *Surf. Sci.* **303** (1994), 101. 81
- [42] U. Koenig und J.W. Schultze. *Bulk and surface states of reactive oxide films: an extended semiconductor model with Ti, Ni and Fe as examples*. Interfacial Electrochemistry. Marcel Dekker, New York, 1999. Seiten 649–672. 33
- [43] U. König: *Kinetik der anodischen Oxidschichtbildung unter Raumeinfluß - Modelle und Experimente am Beispiel des Eisens*. Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Dissertation, 1989. 33, 34, 59, 67
- [44] U. König, M.M. Lohrengel und J.W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987), 426. 29, 59
- [45] R. Krumm, B. Guel, C. Schmitz und G. Staikov, *Electrochim. Acta* **45** (2000), 3255. 2, 23
- [46] M.M. Lohrengel. *Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metall Corrosion*. Kluwer Academic Publishers, 1991. Seite 69. 29
- [47] B. Lovrecek und J.O. Bockris, *J. Phys. Chem.* **63** (1959), 1368. 27
- [48] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24** (1956), 966. 10
- [49] R.A. Marcus, *Can. J. Chem.* **37** (1959), 155. 10

- [50] R.A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **67** (1963), 853. 10
- [51] R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43** (1965), 679. 10
- [52] R.A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993), 1111. 10
- [53] F. Maroun, F. Ozanam und J.N. Chazalviel, *Chem. Phys. Lett.* **292** (1998), 493. 39
- [54] R. Memming. *Charge Transfer Process at Semiconductor Electrodes*, Band 11 von *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 1979. Seite 1. 5
- [55] R. Memming. *Process at Semiconductor Electrodes*, Band 7 von *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1983. Kapitel 8, Seite 529. 5
- [56] R. Memming: *Semiconductor Electrochemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001. 5
- [57] R. Memming und G. Neumann, *Surface Science* **10** (1968), 1. 3, 57, 77
- [58] R. Memming und G. Neumann, *J. Electroanal. Chem.* **21** (1969), 295. 56, 77, 81
- [59] A. Milchev, *Contemp. Phys.* **32** (1991), 331. 16, 17, 19
- [60] A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **457** (1998), 47. 1, 104
- [61] A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **457** (1998), 35. 1
- [62] F. Möllers und R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972), 469. 10
- [63] F. Möllers und R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76** (1972), 475. 10

Literaturverzeichnis

- [64] S.R. Morrison: *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*. Plenum Press, New York, 1980. 5, 10
- [65] J. Mostany, J. Mozota und B.R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **177** (1984), 25. 116
- [66] N.F. Mott, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **34** (1938), 568. 8
- [67] V.A. Myamlin und Y.V. Pleskov: *Electrochemistry of Semiconductors*. Plenum Press, New York, 1967. 5
- [68] B. Naydenov und L. Surnev, *Surf. Sci.* **370** (1997), 155. 81
- [69] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan und P. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31** (1998), 1927. 2
- [70] G. Oskam und P. Searson, *Surf. Sci.* **446** (2000), 2199. 2
- [71] G. Oskam und P. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000), 2199. 2, 100
- [72] Palmisano, Desimoni, Sabbatini und Torsi, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979), 517. 100
- [73] Y.V. Pleskov. Band 7 von *Progress in Surface and Membrane Science*. Academic Press, New York, 1973. Seite 57. 5
- [74] Y.V. Pleskov. *Electric Double Layer on Semiconductor Electrodes*, Band 1 von *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1980. Kapitel 6, Seite 291. 5
- [75] Y.V. Pleskov und Y.Y. Gurevich. Band 16 von *Modern Aspects of Electrochemistry*. Plenum Press, 1985. Seite 189. 29
- [76] R.T. Pötzschke, G. Staikov, W.J. Lorenz und W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999), 141. 2

- [77] M. Pourbaix: *Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25° C.* Gauthier Villars, Paris, 1963. 27
- [78] B. Rashkova, B. Guel, R.T. Pötzschke, G. Staikov und W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **43** (1998), 3021 . 2, 116
- [79] S. Rüße: Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Dissertation, 1995. 34
- [80] B.R. Scharifker und G. Hills, *Electrochim. Acta* **28** (1983), 879. 22, 97
- [81] G. Scherb und D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **396** (1995), 151. 2
- [82] W. Schottky, *Z. Phys.* **113** (1939), 367. 8
- [83] W. Schottky, *Z. Phys.* **118** (1942), 539. 8
- [84] J.W. Schultze und A. Bressel, *Electrochim. Acta* **47** (2001), 3. 1
- [85] J.W. Schultze und L. Elfenthal, *J. Electroanal. Chem.* **204** (1986), 153. 10
- [86] J.W. Schultze und V.A. Macagno, *Electrochim. Acta* **31** (1986), 335. 10
- [87] J.W. Schultze, A. Michaelis, O. Karstens und C. Buchtal. Band 12 von *Modification of Passive Films*. The Institute of Materials, 1994. 2
- [88] J.W. Schultze und V. Tsakova, *Electrochim. Acta* **44** (1999), 3605. 1
- [89] A. Serruya, J. Mostany und B.R. Scharifker, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993), 255. 98
- [90] E. Spenke: *Elektronische Halbleiter*. Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York, 1965. 67, 69
- [91] G. Staikov. *Electrochemical Microsystem Technologies*, Band 2 von *New Trends in Electrochemical Technologies*. Taylor and Francis, UK, 2001. Kapitel Nucleation and Growth in Microsystem technology. 1, 14, 16, 17, 19, 105

Literaturverzeichnis

- [92] G. Staikov und W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chem.* **208** (1999), 17. 1, 23
- [93] R.M. Stiger, S. Gorer, B. Craft und R.M. Penner, *Langmuir* **15** (1999), 790. 2
- [94] S. Stoyanov. Band 3 von *Current Topics in Material Science*. North-Holland, Amsterdam, 1979. 16, 17, 19
- [95] S.M. Sze: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley ans Sons, New York, 1981. 40, 67
- [96] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* **103** (1956), 252. 3, 37, 50
- [97] D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **42** (1997), 1121. 11
- [98] D. Vanmaekelbergh, *Electrochim. Acta* **42** (1997). 11
- [99] J.A. Venables, F.L. Metcalfe und A. Sugawara, *Surf. Sci.* **371** (1997), 420. 81
- [100] P.M. Vereecken, K. Strubbe und W.P. Gomes, *J. Electroanal. Chem.* **433** (1997), 19. 2
- [101] O. Voigt, B. Davepon, G. Staikov und J.W. Schultze, *Electrochim. Acta* **44** (1999), 3731. 2
- [102] J.C. Ziegler, R.I. Wielgosz und D.M. Kolb, *Electrochim. Acta* **45** (199), 827. 2, 98

Abbildungsverzeichnis

1.1. REM-Bilder von Bleicluster abgeschieden auf n-Ge(111)-H und n-Ge(111)-OH	4
2.1. Anreicherungs-, Verarmungs- und Inversionsrandschicht	7
2.2. Energieschema eines n-Halbleiters und eines einfachen Redoxsystems	10
2.3. Übersättigung in Abhängigkeit von Aktivität a und Potential U .	15
2.4. Bandschemata für verschiedene Mechanismen für die Metallabscheidung auf n-dotierten Halbleitern	24
3.1. Einkristalloberflächen der (100)-, (110)- und (111)-Orientierung .	26
3.2. Schematischer Aufbau des Elektrodenhalters	27
3.3. Potential-pH-Diagramm für das System Germanium-Wasser . . .	28
3.4. Pulsprogramm zur Messung der Potentialabhängigkeit der Elektrodenkapazität	31
3.5. Schematische Darstellung eines Kapazitätsmesspulses mit Stromantwort und integrierter Ladung	32
4.1. Zyklovoltammogramm von n-Ge(111) in 1N H_2SO_4	38
4.2. Kapazitätsspannungskurve und Schottky-Mott von n-Ge(111) . .	39
4.3. Kapazitätsspannungskurven von n-Ge(111) in Abhängigkeit vom Umkehrpotential	42

Abbildungsverzeichnis

4.4. Flachbandpotentiale als $f(U_{Umkehr})$ und $f(q)$	43
4.5. Schematische Darstellung des Potentialabfalls	44
4.6. Stromdichte- und Ladungstransient für den Potentialsprung nach $U_P = 0.3V$	45
4.7. Stromdichtetransienten für verschiedene U_P	46
4.8. Reaktionen auf der n-Ge(111)-Oberfläche	47
4.9. Doppeltlogarithmische Auftragung der Stromdichte i gegen die La- dungsdichte q	48
4.10. Tafelauftragung ermittelt aus $i(t)$ aus Abb. 4.7	49
4.11. Stromdichte- und Ladungstransient nach $U_P = 0.3V$ unter Licht- einstrahlung	50
4.12. Stromdichte in Abhängigkeit von t und q unter Lichteinstrahlung	51
4.13. Photostromtransienten	53
4.14. Auftragung des Zeitpunkt t_{mono} gegen U_P	53
4.15. Stromdichte- und Ladungstransient von $U_{vor} = 0.2V$ nach $U_P =$ $-0.4V$	54
4.16. Stromdichtetransienten für negative U_P	55
4.17. Doppeltlogarithmische Auftragung der Stromdichte i gegen die La- dungsdichte q	56
4.18. Reaktionen auf der n-Ge(111)-Oberfläche	57
4.19. Tafelauftragung ermittelt aus $i(t)$ aus Abb. 4.16	58
4.20. C(U,t)-Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = 0.3V$	59
4.21. C(U,t)-Kurven in Abhängigkeit von U_P	61
4.22. Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen Polarisationspotential U_P	62
4.23. Schottky-Mott-Auftragung der C(U,t)-Kurven aus Abb. 4.20 bei $U_P = 0.3V$	64
4.24. Flachbandpotentiale aus der Schottky-Mott-Analyse aus Abb. 4.23 bei $U_P = 0.3V$	65

4.25. Auftragung der Flachbandpotentiale U_{FB} und des Molenbruch x_{GeOH} gegen U_P	65
4.26. Kapazitätskurven aus der C(U,t)-Messung und aus Simulations- rechnungen	68
4.27. Potentialabfall $\Delta\phi_{SC}$ in der Raumladungsrandschicht in Abhängig- keit von den Oberflächenzuständen N_{SS}	70
4.28. C(U,t)-Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = -0.4V$	71
4.29. C(U,t)-Kurven in Abhängigkeit vom Polarisationspotential U_P	72
4.30. Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen Polarisationspotential U_P	73
4.31. Schottky–Mott–Auftragung der C(U,t)-Kurven nach $U_P = -0.5V$ und zurück nach $U_{vor} = 0.15V$	75
4.32. Auftragung der Flachbandpotentiale U_{FB} gegen U_P	76
4.33. Oberflächenzustände N_{SS} in Abhängigkeit von der Ladung q	78
4.34. Potentialabhängigkeit der Flachbandpotentiale	79
4.35. Tafelgeraden a) aus CV und i(t) bei $t_P = 10\mu s$, $t_P = 10ms$ und $t_P = 10s$, b) bei $\theta_{H/OH} = 0.1$, $\theta_{H/OH} = 0.5$ und $\theta_{H/OH} = 0.9$	80
4.36. Potentiodynamische Stromspannungskurve von n–Ge(111), n–Ge(110) und n–Ge(100) in 1N H_2SO_4	82
4.37. Auftragung der Stromdichte i und der Ladungsdichte q gegen t auf n–Ge(111), n–Ge(110) und n–Ge(100)	84
4.38. Auftragung des Zeitpunkt t_{mono} gegen das Polarisationspotential U_P	85
4.39. C(U,t)-Kurven für den Potentialsprung nach $U_P = 0.3V$	86
4.40. Zahl der Oberflächenzustände N_{SS} gegen Polarisationspotential U_P	87
5.1. Zyklovoltammogramm von n–Ge(111)	92
5.2. Zyklovoltammogramm der Bleiabscheidung und -auflösung	93
5.3. Potentialprogramm zur Untersuchung der Bleiabscheidung	94

Abbildungsverzeichnis

5.4. Stromdichtetransienten für instantane Nukleation von Blei auf n-Ge(111)-H (a) und n-Ge(111)-OH (b) bei einer Überspannung von $\eta = -130mV$	96
5.5. Auftragung von $(i/i_{max})^2$ gegen (t/t_{max})	97
5.6. REM-Bilder von Bleicluster auf n-Ge(111)-H und n-Ge(111)-OH	99
5.7. Zahl der Nukleationszentren in Abhängigkeit von der Überspannung η	100
5.8. Stromdichtetransienten der Bleiabscheidung auf n-Ge(111)-OH und auf n-Ge(111)-H	102
5.9. Elektrochemische Abscheidung von Blei auf n-Ge(111)-H	103
5.10. Nukleationsgeschwindigkeit J als Funktion der Überspannung η	104
5.11. Elektrochemische Abscheidung von Blei auf n-Ge(111)-OH	106
5.12. Nukleationsgeschwindigkeit J als Funktion der Konzentration c	107
5.13. Zykovoltammogramm der Bleiabscheidung und -auflösung	109
5.14. Zahl der Nukleationszentren in Abhängigkeit von Überspannung und Einkristallorientierung	110
5.15. Elektrochemische Abscheidung von Blei auf n-Ge-H	112
5.16. Nukleationsgeschwindigkeit als Funktion der Überspannung η	114
5.17. Bandschema für die elektrochemische Bleiabscheidung	117
6.1. Pourbaix-Diagramm kombiniert mit elektronischen Daten für Ge-H (a) und Ge-OH (b)	120
A.1. Zeitlicher Verlauf des Stroms nach $t_p = 10ms$	123
A.2. Zeitlicher Verlauf des Stroms nach $t_p = 100ms$	124
A.3. Zeitlicher Verlauf des Stroms nach $t_p = 1s$	124
A.4. Zeitlicher Verlauf des Stroms nach $t_p = 10s$	125
A.5. Zeitlicher Verlauf des Stroms nach $t_p = 100s$	125

Tabellenverzeichnis

2.1. Initialstromdichte, $ i_{free} $, als Funktion der Zeit t für unterschiedliche Wachstumsarten, geschwindigkeitsbestimmende Schritte und Nucleationstypen	21
3.1. Physikalische Daten von Germanium	28
3.2. Zeitlich Änderung der Strom- und Ladungsanteile für faraday'sche und kapazitive Prozesse	33
3.3. Verwendete Chemikalien und Arbeitshinweise	35
4.1. Tafelfaktoren berechnet aus den Tafelauftragungen aus Abb. 4.10	49
4.2. Tafelfaktoren berechnet aus den Tafelauftragungen aus Abb. 4.19	58
4.3. Molenbruch x_{GeOH} und Potentialabfall in der Dipolschicht $\Delta\phi_{Dip}$ bei $U_P = 0.3V$	66
4.4. Experimentell bestimmte Zahl der Oberflächenzustände und die Bedingungen für die Simulationsrechnung	68
4.5. Donatorenkonzentration N_D zu verschiedenen Zeitpunkten bei $U_P = -0.5V$ und den Rücksprung nach $U_{vor} = 0.15V$	74
4.6. Gleichgewichtspotential U_0 und Austauschstromdichte i_0 für verschiedenen Bedeckungsgrade $\theta_{H/OH}$	79
4.7. Eigenschaften der Einkristalloberflächen	83

Tabellenverzeichnis

4.8. Chemische und elektronische Zustände (qualitativ) der Germaniumoberfläche und ablaufende elektrochemische Prozesse	90
5.1. Vergleich der Größe des Kritischen Keims N_{krit}	113
5.2. Vergleich der Größe des Kritischen Keims N_{krit} mit Literaturwerten	116
B.1. Kristalleigenschaften	127
B.2. Elektrische Eigenschaften	128