



ulm university universität
uulm

Institut für Elektrochemie

Untersuchungen zur
Metallabscheidung auf
Si(111)-Elektroden

Dissertation von
Martin Metzler
2014

Untersuchungen zur Metallabscheidung
auf Si(111)-Elektroden

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

angefertigt am

Institut für Elektrochemie

von

Martin Metzler

aus Ulm

Ulm 2014

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von November 2009 bis Februar 2014 am Institut für Elektrochemie der Universität Ulm angefertigt.

Wissenschaftlicher Betreuer: Prof Dr. Dieter M. Kolb / Prof. Dr. Timo Jacob

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Joachim Ankerhold

1. Gutachter: Prof. Dr. Timo Jacob
2. Gutachter: Prof. Dr. Werner Tillmetz
3. Gutachter: Prof. Dr. Sebastian Fiechter

Tag der Promotion: 16. März 2015

„Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.“

Arno Penzias

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt zu haben. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, als solche kenntlich gemacht. Ebenfalls sind alle von anderen Personen erbrachten Leistungen als solche gekennzeichnet.

Ulm, den

Martin Metzler

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen.....	7
2.1	Energiebänder im Halbleiter.....	7
2.2	Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt	11
2.3	Das Prinzip der Quasi-Fermi-Niveaus.....	16
3	Materialien und Methoden	19
3.1	Zyklische Voltammetrie (CV).....	19
3.2	Rastersondenmikroskopie.....	21
3.2.1	<i>In-situ Rastertunnelmikroskopie (STM)</i>	21
3.2.2	<i>Rasterkraftmikroskopie (AFM)</i>	23
3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	25
3.4	Vorbehandlung der Siliziumelektroden.....	27
3.4.1	<i>Präparation der H-terminierten p-Si(111)-Elektroden</i>	27
3.4.2	<i>Präparation von gestuften, H-terminierten n-Si(111)-Elektroden</i>	27
3.4.3	<i>Präparation der Methyl-terminierten Siliziumoberfläche</i>	28
3.4.4	<i>Präparation der Pyridin-terminierten Siliziumoberfläche</i>	28
3.5	Verwendete Materialien	29

4	Metallisierung und Modifizierung von Siliziumoberflächen	33
4.1	Charakterisierung der Silizium-Elektroden.....	33
4.1.1	<i>Die H-terminierte p-Si(111)-Elektrode</i>	33
4.1.2	<i>Die H-terminierte n-Si(111)-Elektrode</i>	39
4.2	Elektrochemische Platinabscheidung auf Si(111)-Elektroden.....	42
4.2.1	<i>Mechanismen der Metallabscheidung auf Halbleitern</i>	42
4.2.2	<i>Anfangsstadien der Platinabscheidung auf n-Si(111)</i>	43
4.2.3	<i>Charakterisierung der Grenzschicht Silizium/Platin: Theorie und Experiment</i>	48
4.3	Silizium als Photokathode.....	53
4.3.1	<i>Stromlose Abscheidung von Gold-Nanopartikeln auf p-Si(111)</i>	54
4.3.2	<i>Stromlose Abscheidung von Platin bzw. Palladium auf Gold-Nanopartikeln</i>	57
4.3.3	<i>Simultane Abscheidung von Gold und Platin (Palladium) auf p-Si(111)</i>	63
4.4	Modifizierung von n-Si(111)-Elektroden mit organischen Monolagen.....	67
4.4.1	<i>Grignard-Reaktion an Siliziumoberflächen</i>	69
4.4.2	<i>Immobilisierung von 4-Pyridincarbaldehyd</i>	72
4.4.3	<i>Metallisierung der organischen Monolage</i>	76
5	Zusammenfassung und Ausblick	79
	Literaturverzeichnis	83
	Danksagung	97
	Liste der Veröffentlichungen	99
	Lebenslauf	101

1 Einleitung

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit Grenzflächenphänomenen, die an einer Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten stattfinden. Metaphorisch gesehen spielt sich das Geschehen ebenfalls in einem Grenzgebiet zwischen der physikalisch definierten Welt des Festkörpers und der Bildung bzw. Spaltung chemischer Bindungen an der Elektrodenoberfläche ab. Kommen halbleitende Materialien zum Einsatz, so ist die Symbiose von Physik und Chemie wohl am deutlichsten ausgeprägt. Metallelektroden wurden in der Elektrochemie für lange Zeit vor allem als Elektronenquelle bzw. Elektronenakzeptor betrachtet. Elektrokatalytische Aktivitäten oder die Korrosion bestimmter Metalle konnten zwar bestimmt werden, allerdings waren die experimentellen Befunde nur sehr vage mit den elektronischen Eigenschaften des Substrats in Verbindung zu bringen. In diesem Bereich lieferte die Verwendung von Halbleiterelektroden, und die damit verbundene physikalische Deutung deren elektrochemischen Verhaltens, einen bedeutenden Erkenntnisgewinn für das gesamte Feld der Elektrochemie [1]. Eine der am intensivsten untersuchten Materialien und gleichzeitig der gemeinsame Nenner dieser Arbeit ist die einkristalline Siliziumelektrode. Silizium ist ein Elementhalbleiter aus der IV. Hauptgruppe und kristallisiert in der Diamantstruktur (Abbildung 1.1) mit einem Gitterabstand von $a = 5.43 \text{ \AA}$ und einer Si–Si-Bindungslänge von 2.35 \AA [2]. Bereits 1918 stellte Czochralski eine Methode zur Herstellung einkristalliner Werkstoffe vor [3] und bis heute werden die meisten Siliziumwafer auf diese Art und Weise produziert (auch die in dieser Arbeit verwendeten Proben). Spätestens seit der Erfindung der integrierten Schaltkreise durch Noyce und Kilby [4] ist Silizium aus der Elektronikindustrie nicht mehr wegzudenken. Mit der fortschreitenden Miniaturisierung der elektronischen Bauteile wurden die bis dato auf Silizium aufgedampften Aluminiumleiter zunehmend durch Kupfer ersetzt [5], da letzteres weniger zu Elektromigration neigt. Vor allem Strukturen, deren Maße unter 100 nm liegen, operieren mit Aluminiumleitern nicht mehr zuverlässig und müssen durch Kupfer ersetzt werden [6]. Im Zuge dessen erfuhr Anfang der 1990er Jahre auch die elektrochemische Metallabscheidung sowohl auf Silizium [7]

als auch auf etlichen weiteren industrierelevanten Materialien neuen Aufwind [8–11]. Die elektrochemische Metallabscheidung bringt gegenüber der Abscheidung im UHV (engl.: *ultra high vacuum*) einige Vorteile mit sich. Zum einen kann unter Umgebungsbedingungen gearbeitet werden, was den Prozess kostengünstiger gestaltet, zum anderen bietet die Variation des Abscheidungspotentials bzw. des Elektrolyten die Möglichkeit den Wachstumsmechanismus des jeweiligen Metalls gezielt zu beeinflussen. Auch können große Flächen mit möglicherweise komplexer Geometrie beschichtet werden [12].

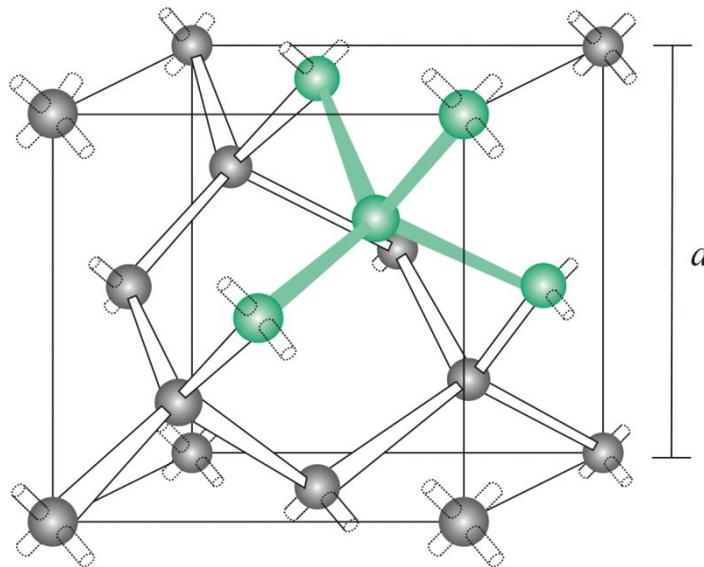


Abbildung 1.1: Einheitszelle der Diamantstruktur. Silizium kristallisiert in diesem Gittertyp, welcher durch zwei, um $1/4$ der Raumdiagonale, ineinander verschobene kubisch flächenzentrierte Gitter (engl.: *face-centered cubic*, fcc) dargestellt werden kann.

Ein bedeutendes Metall im Bereich der Elektrokatalyse ist Platin, das durch seine hohe Aktivität für eine Vielzahl von elektrochemischen Reaktionen ein sehr breites Anwendungsspektrum findet. Auf *n*-dotiertem Silizium kommen Platinpartikel beispielsweise in photoelektrochemischen (PEC) Solarzellen zum Einsatz [13,14]. Durch die Abscheidung des Metalls lassen sich sowohl die generierte Photospannung, als auch die Reaktionsrate steigern. Entscheidend für die Effizienz des Systems ist dabei die Verteilung der Platininseln auf der Siliziumoberfläche [15], die sich wiederum gezielt durch eine elektrochemische Abscheidung beeinflussen lässt. Im ersten Themenblock der vorliegenden Arbeit steht daher die elektrochemische Platinabscheidung auf *n*-Si(111) im Fokus (vgl. Abbildung 1.2, links). Die Abscheidung wird in Abhängigkeit verschiedener Oberflächenpräparationen und Abscheidungselektrolyten untersucht. Der Ladungstransfer

an den metallisierten Siliziumoberflächen findet in PEC Solarzellen über die Metallpartikel statt, wodurch dem Metall/Halbleiter-Kontakt im Bezug auf den Ladungstransport ebenfalls entscheidende Bedeutung zukommt. Zur Aufklärung der Vorgänge auf atomistischer Ebene werden die experimentellen Arbeiten durch Rechnungen, basierend auf der Dichtefunktionaltheorie (engl.: *density functional theory*, DFT), unterstützt, die interessante Erkenntnisse über die Metall/Halbleiter-Grenzschicht liefern. In Kombination mit dem Experiment kann auf diese Weise ein detailliertes Verständnis für die Beschaffenheit der Platin/Silizium-Grenzschicht entwickelt werden.

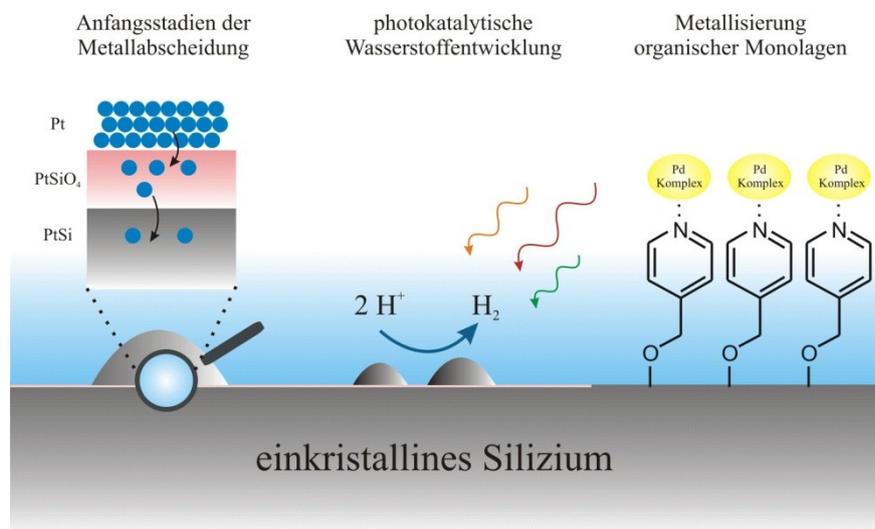


Abbildung 1.2: Zusammenfassung der behandelten Themen von den Anfangsstadien der Metallabscheidung über die photokatalytische HER hin zur Modifizierung von Silizium mit organischen Monolagen und anschließender Metallisierung.

Neben der Nutzung der Sonnenenergie ist vor allem die Speicherung selbiger ein Schlüsselproblem, das es in naher Zukunft zu lösen gilt. Ein vielversprechender Ansatz liegt in der direkten Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Bindungsenergie [16–18]. Seit der Pionierarbeit von Honda und Fujishima [19], welche die elektrochemische Photolyse von Wasser an Titandioxid (TiO₂) thematisiert, sind eine Vielzahl an Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet erschienen. Photoelektrolysezellen, die ohne eine zusätzliche Spannung von außen arbeiten, sind meist sehr effizient in der Umwandlung von UV-Licht, da die Erzeugung der nötigen Zellspannung eine große Bandlücke des Absorbers voraussetzt [20]. Das bedeutet jedoch gleichzeitig, dass der Großteil des solaren Spektrums (ca. 97 %) nicht genutzt werden kann und somit die Gesamteffizienz sehr niedrig ist. Andere Systeme nutzen eine zusätzliche Spannungsquelle, entweder um

fehlende Photospannung zu kompensieren, oder aber um die Rekombinationsrate der erzeugten Elektron/Loch-Paare zu minimieren und so die Reaktionsrate zu erhöhen. Die zusätzlich benötigte elektrische Energie kann beispielsweise durch verschiedene Elektrolyte auf Anoden- und Kathodenseite [21,22], durch Farbstoffsolarzellen [23,24] oder aber durch monolithische PV-PEC-Systeme [25,26] gewonnen werden. Um einen möglichst großen Anteil des Sonnenspektrums nutzen zu können, ist auch die Kombination von mehreren Absorbermaterialien möglich [27–29]. Solche Tandemzellen erlauben den Einsatz von Halbleitern mit geringerer Bandlücke und sind somit in der Lage über einen breiteren Wellenlängenbereich zu absorbieren. Silizium qualifiziert sich mit einer Bandlücke von 1.12 eV [6] für die Verwendung als Photokathode, da es nahezu unbegrenzt vorhanden, relativ kostengünstig und unter kathodischen Bedingungen korrosionsbeständig ist. Bedauerlicherweise ist die (photo)elektrochemische Bildung von molekularem Wasserstoff (engl.: *hydrogen evolution reaction*, HER) auf H-terminierten Siliziumoberflächen kinetisch stark gehemmt, sodass die Rekombination der generierten Elektron/Loch-Paare mit der HER in Konkurrenz steht. Für einen effizienteren Ladungstransfer an der fest/flüssig-Phasengrenze kommen deshalb metallische Co-Katalysatoren zum Einsatz (vgl. Abbildung 1.2, Mitte). Analog zu den PEC Solarzellen bestimmt der gebildete Metall/Halbleiter-Kontakt das (photo)elektrochemische Verhalten der Elektrode. Der zweite Teil dieser Arbeit legt dar, wie entscheidend die Zusammensetzung der Grenzschicht von der jeweiligen Probenpräparation abhängt. Durch eine oberflächensensitive Analyse mittels Photoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) kann das entsprechende elektrochemische Verhalten der metallisierten Siliziumelektroden verstanden werden.

Wie eingangs bereits erwähnt schreitet die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen, wie z.B. Transistoren, weiter voran. Dieser Vorgang lässt sich allerdings nicht beliebig weiterführen, da die Grenze spätestens auf atomarer, bzw. molekularer Ebene erreicht ist. Die Idee einzelne Moleküle als Bauelemente zu verwenden entstand daher schon Mitte der 1970er Jahre [30]. Neben der extrem geringen Größe, ist auch der Vielzahl an verschiedenen Moleküleigenschaften durch die organische Synthesechemie kaum Grenzen gesetzt. Die Kontaktierung solcher nanodimensionierter molekularer (Halb-)Leiter ist allerdings nicht trivial [31]. Um den Molekül/Metall-Kontakt auf fundamentaler Basis studieren zu können, sind Modellsysteme von Nöten, die es erlauben, ein grundlegendes Verständnis von Vorgängen auf atomarer Ebene zu

entwickeln [32]. Baunach *et al.* entwickelten ein solches Modellsystem auf Basis eines Goldeinkristalls [33]. Die Kombination von stromlosen und elektrochemischen Methoden erlaubt den Aufbau von hoch definierten Metall/Molekül/Metall-Kontakten, deren elektronische Eigenschaften untersucht werden können [34]. Im letzten Kapitel der vorliegenden Arbeit wird der Versuch unternommen das metallische Substrat durch eine Siliziumelektrode zu substituieren, um einen weiteren Schritt in Richtung Anwendungsbezug zu realisieren. Neben der Funktionalisierung der Oberfläche durch organische Moleküle steht die Palladiumabscheidung auf einer Pyridin-terminierten Oberfläche im Mittelpunkt (Abbildung 1.2, rechts).

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Energiebänder im Halbleiter

Das Bändermodell liefert eine Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Metallen und Halbleitern, dessen Grundlagen im Folgenden erläutert werden. Aus der Quantenmechanik ist bekannt, dass Elektronen, die einem bestimmten Kernpotential ausgesetzt sind, nur diskrete Energiewerte annehmen können. Tritt ein Atom mit einem weiteren Atom in Wechselwirkung, so kommt es zu einer Aufspaltung der Atomorbitale in bindende und anti-bindende Molekülorbitale. Ist das Ensemble gegenüber den einzelnen Atomen energetisch bevorzugt, so entsteht ein mehr oder weniger stabiles Molekül. Fügt man weitere Atome hinzu, so entstehen zusätzliche Molekülorbitale, deren Anzahl stets der Summe der einzelnen Atomorbitale entspricht. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, führt das im Falle eines makroskopischen Festkörpers, beispielsweise einer Metallelektrode mit ca. 10^{22} Atomen pro cm^3 [35], zu einer sehr hohen Zahl an Energieniveaus. Der Energieunterschied zwischen benachbarten Niveaus wird damit verschwindend gering, weshalb es vernünftig ist, von einem Energiekontinuum, einem sogenannten Band, zu sprechen.

Der grundlegende Unterschied zwischen einem Metall und einem Halbleiter liegt nun in der Lage des Fermi-Niveaus E_F im Bezug auf die entsprechende elektronische Zustandsdichte des Materials. Einen metallischen Leiter zeichnet unter anderem der niedrige elektrische Widerstand aus, da das entsprechende Leitungsband nur partiell gefüllt ist (vgl. Abbildung 2.1) oder aber mit dem Valenzband überlappt. Die Konsequenz ist eine Vielzahl von möglichen freien Zuständen, welche von Elektronen ohne nennenswerten Energieaufwand besetzt werden können. Aus der Delokalisierung der Elektronen resultiert die hohe elektrische Leitfähigkeit des Metalls, die mit steigender Temperatur abnimmt. Dafür verantwortlich sind die zunehmenden Gitterschwingungen

(Phononen), die bei einer Temperaturzunahme die Elektronen mehr und mehr streuen und somit einer gerichteten Bewegung entgegenwirken.

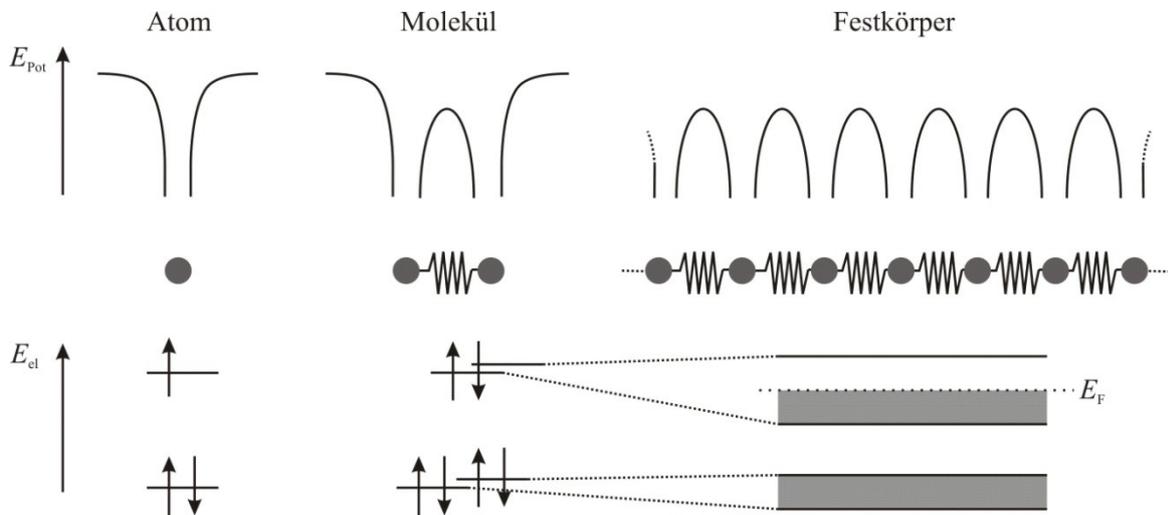


Abbildung 2.1: Schematische Entwicklung der Bändertheorie ausgehend vom Atom über das Molekül hin zum Festkörper. Kernpotentiale E_{Pot} , sowie elektronische Zustände E_{el} sind skizziert [36].

Im Gegensatz zu einem Metall ist die elektrische Leitfähigkeit eines Isolators verschwindend gering. Grund hierfür sind die fest gebundenen Valenzelektronen in einem Material wie SiO_2 . Die Zustände bis zur Valenzbandkante E_V sind vollständig besetzt und durch eine Zone ohne Zustände, der sogenannten Bandlücke (ΔE_G), von der Leitungsbandkante E_C getrennt. Die thermische Energie (für Raumtemperatur $k_B \cdot T \approx 25 \text{ meV}$) reicht hier in der Regel nicht aus, um Elektronen vom Valenzband in das leere Leitungsband anzuregen ($\Delta E_G = 8 \text{ eV}$ für SiO_2 [37]).

Betrachtet man Materialien mit einer Bandlücke von einigen wenigen eV, so spricht man von Halbleitern. Bei $T = 0 \text{ K}$ ist die Situation vergleichbar mit einem Isolator, weshalb Halbleiter bei niederen Temperaturen den elektrischen Strom nur sehr schlecht leiten. Erhöht man die Temperatur allerdings, so sind einige Ladungsträger in der Lage die Bandlücke zu überwinden, infolgedessen die Leitfähigkeit mit der Temperatur deutlich ansteigt. Sind dem Halbleiter keinerlei Fremdatome zugesetzt, so spricht man von einem intrinsischen Halbleiter, wobei die entsprechende Elektronendichte n im Leitungsband gleich der Dichte an zurückbleibenden Defektelektronen p (auch Löcher genannt) im Valenzband ist, also $n = p = n_i$, wobei n_i die intrinsische Trägerdichte darstellt.

Allgemein berechnet sich die Elektronendichte innerhalb eines Energieintervalls dE zu:

$$n = \int D(E) \cdot f(E) dE \quad (2.1)$$

Neben den Ladungsträgerkonzentrationen sind in Abbildung 2.2 (1) sowohl die Zustandsdichte (engl.: *density of states*, DOS) $D(E)$, als auch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E)$ für den intrinsischen Halbleiter skizziert.

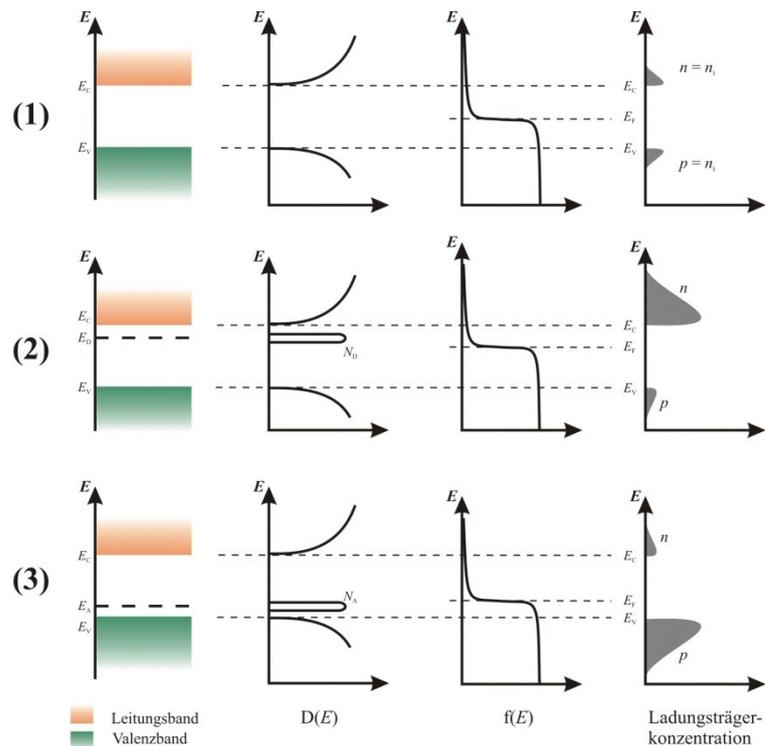


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Bandstruktur, Zustandsdichte $D(E)$, Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion $f(E)$ und Ladungsträgerkonzentration für einen (1) intrinsischen, (2) n -dotierten bzw. (3) p -dotierten Halbleiter [6].

Sowohl im Leitungsband als auch im Valenzband existieren Zustände, die allerdings kaum zur Leitfähigkeit beitragen, da kaum Elektronen bzw. Löcher als mobile Ladungsträger zur Verfügung stehen. Charakteristisch für einen nicht dotierten Halbleiter ist die Lage des Fermi-Niveaus E_F , welches sich aus der Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion [5, 6] ergibt:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/(k_B T)}} \quad (2.2)$$

Wie in Abbildung 2.2 gezeigt, ist die Verteilungsfunktion symmetrisch um E_F . Gilt außerdem die Bedingung der Gleichheit von Ladungsträgerkonzentrationen in Leitungs- und Valenzband, so muss sich das Fermi-Niveau unabhängig von der Temperatur in der Mitte der Bandlücke befinden (bei identischen DOS in Leitungs- und Valenzband).

Durch den Einbau von Fremdatomen in das Gitter des Halbleiters, kann die elektrische Leitfähigkeit gezielt beeinflusst werden. Der Vorgang wird als Dotieren bezeichnet und man unterscheidet grundsätzlich zwischen Elementen, die überschüssige Elektronen in das System bringen (Donor) oder aber einen Elektronenmangel aufweisen (Akzeptor). Ersetzt beispielsweise ein Phosphoratom einen Platz im Siliziumkristall, so werden, wie für das Diamantgitter üblich, vier kovalente Bindungen ausgebildet. Phosphor besitzt im Gegensatz zu Silizium jedoch fünf statt vier Valenzelektronen. Das verbleibende Elektron ist relativ schwach an das Phosphoratom gebunden und wird deshalb schon bei niederen Temperaturen an das Gitter abgegeben und besetzt so ein Energieniveau im Leitungsband. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, muss sich das Fermi-Niveau anpassen und verschiebt sich deshalb zu höheren Energien, wie in Abbildung 2.2 (2) gezeigt. In diesem Fall spricht man von einem n -dotierten Halbleiter, dessen Hauptladungsträger die Elektronen darstellen.

Substituiert man Siliziumatome im Gitter statt mit Phosphor mit Bor, welches nur drei Valenzelektronen besitzt, so werden Elektronen aus dem Siliziumverbund benötigt, um vier Bindungen ausbilden zu können. Die so im Gitter fehlenden Elektronen werden als Löcher bezeichnet und bilden die Hauptladungsträger im Valenzband des nun p -dotierten Halbleiters. Komplementär zu n -dotierten Halbleitern senkt sich das Fermi-Niveau energetisch ab (Abbildung 2.2 (3)).

Unter der Annahme, dass die Donorniveaus E_D (Akzeptorniveaus E_A) vollständig ionisiert sind und die Donor- (Akzeptor-) Konzentration deutlich geringer als die effektive DOS des Leitungsbandes N_C (Valenzbandes N_V) ist, gilt für die Ladungsträgerkonzentrationen:

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}} \quad (2.3)$$

$$p = N_V \cdot e^{-\frac{E_F - E_V}{k_B T}} \quad (2.4)$$

Für extrem hohe Konzentrationen an Fremdatomen kann E_F die Bandkanten des Halbleiters passieren. Tritt dieser Fall ein, so spricht man von einem degenerierten Halbleiter, für den die oben aufgeführten Gesetzmäßigkeiten nicht gelten. Die Elektrode zeigt dann ein metallähnliches Verhalten.

2.2 Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt

Entsprechend dem Bändermodell für Festkörper existiert für Redox-Systeme in Lösung ebenfalls ein Modell zur Beschreibung der Energieniveaus in einem Elektrolyten. Für den einfachsten Fall einer Redox-Reaktion gilt:



Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Reaktion ist durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$U_{\text{Redox}} = U_{\text{Redox}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right) \quad (2.6)$$

Die Aktivität a der oxidierten bzw. reduzierten Spezies ist über den Aktivitätskoeffizient f mit der Konzentration c verknüpft ($a = f \cdot c$). Für hinreichend verdünnte Lösungen gilt $f \approx 1$, weshalb die Aktivität dann mit der Konzentration gleichzusetzen ist. Die Verwendung von Halbleiterelektroden verlangt, wie bereits in den einleitenden Worten erwähnt, die Kombination der Theorien der Festkörperphysik mit denen der Elektrochemie. Fermi-Niveaus sowie Bandkanten sind für gewöhnlich als negative Energien in Bezug auf das Vakuumniveau angegeben. Die Elektrochemie hingegen bezieht sich aus praktischen Gründen bei der Angabe von Redox-Potentialen im Allgemeinen auf eine Referenzelektrode. Das Potential der Normalwasserstoffelektrode (engl.: *normal hydrogen electrode*, NHE) dient definitionsgemäß als Nullpunkt der elektrochemischen Spannungsreihe (vgl. Abbildung 2.3). Messungen zur Austrittsarbeit der NHE sind allerdings nicht trivial, sodass sich in der Literatur Werte von -4.3 bis -4.7 eV finden lassen [40–43]. In wissenschaftlichen Kreisen hat sich der Wert von

–4.5 eV für die Austrittsarbeit einer NHE durchgesetzt und so ist die Beziehung zwischen der elektrochemischen und der Vakuumskala aus Abbildung 2.3 gegeben.

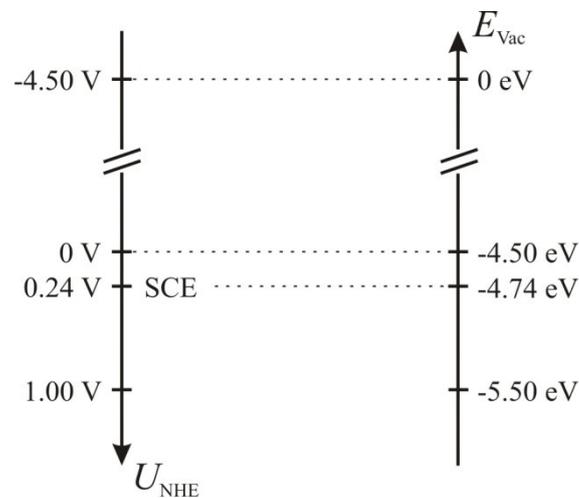


Abbildung 2.3: Über die Beziehung $E(\text{NHE}) = -4.5 \text{ eV}$ ist die Vakuumskala mit der elektrochemischen Potentialskala verknüpft. Außerdem ist das Referenzpotential der SCE eingezeichnet.

Die NHE ist nicht sehr praktikabel in ihrer Anwendung, weshalb für gewöhnlich benutzerfreundlichere Referenzelektroden, wie zum Beispiel die gesättigte Kalomel-Elektrode (engl.: *saturated calomel electrode*, SCE), verwendet werden, die um einen konstanten Wert gegenüber der Normalwasserstoffelektrode verschoben sind.

Die oxidierten und reduzierten Spezies in Lösung besitzen aufgrund ihrer unterschiedlichen Ladung verschiedene Solvatationsenergien. Daraus resultiert eine Aufspaltung des Redox-Niveaus in zwei separate Zustände für E_{Red} bzw. E_{Ox} . Durch die thermische Fluktuation der Moleküle sind diese nicht diskret, sondern die jeweilige Zustandsdichte $D(E)$ wird, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, durch eine Gauß-Kurve beschrieben. Die Fläche unter den Kurven ist proportional zur Konzentration der entsprechenden Spezies, weshalb für Abbildung 2.4 $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}}$ gilt. Mithilfe der oben dargelegten Beziehungen ist es möglich, die Bandkanten des Halbleiters und die Redox-Niveaus auf eine gemeinsame Energieskala zu legen, und somit vom Fermi-Niveau der Lösung E_{Redox} zu sprechen, wie von Gerischer vorgeschlagen [44].

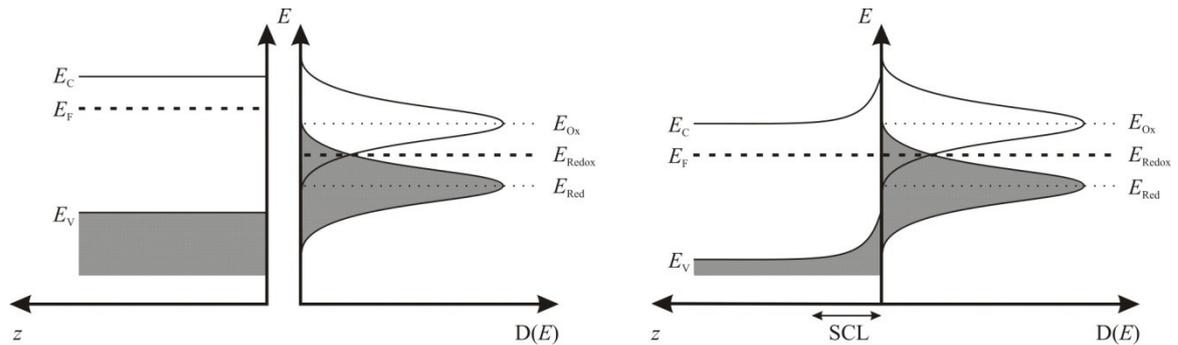


Abbildung 2.4: Energetische Betrachtung der Bandstruktur eines n -dotierten Halbleiters vor (links) und nach Kontakt mit einem Redox-System in Lösung (rechts). Das Angleichen der Fermi-Niveaus bewirkt hier die Ausbildung einer Verarmungsschicht im Halbleiter.

Tritt eine Halbleiterelektrode in Wechselwirkung mit einem Elektrolyten, so gleichen sich die Fermi-Niveaus an (Abbildung 2.4, rechte Seite). In diesem konkreten Fall liegt E_F eines n -dotierten Halbleiters vor dem Kontakt energetisch höher als E_{Redox} auf Seiten des Elektrolyten. Damit fließt bei Kontakt negative Ladung von der Elektrode in Richtung der Lösung. Die Ladungsträgerkonzentration eines Halbleiters ist erheblich geringer als die eines Metalls, weshalb sich eine positive Raumladungszone (engl.: *space charge layer*, SCL) an der Halbleiteroberfläche ausbildet. Abhängig von der jeweiligen Dotierung kann sich die SCL bis zu einigen hundert Nanometern tief in das Volumen des Materials ausdehnen [45]. Man spricht von einer Verarmungsschicht, da an der Elektrodenoberfläche die Konzentration an Hauptladungsträgern, hier Elektronen, verringert wird. Die energetische Lage der Bänder kann mittels eines von außen angelegten Potentials beeinflusst werden. Durch die negative Polarisation der Elektrode wird das Fermi-Niveau des Halbleiters angehoben bis die positive Raumladung ausgeglichen, und somit keine Bandverbiegung mehr vorhanden ist. In diesem Fall spricht man vom Flachbandpotential U_{FB} (vgl. Abbildung 2.5), das mit dem pzc (engl.: *point of zero charge*) einer Metallelektrode vergleichbar ist. Negativ von U_{FB} akkumulieren Elektronen an der Oberfläche, was demnach als Anreicherungsschicht bezeichnet wird. Die negative Überschussladung führt zu einer Bandverbiegung in entgegengesetzter Richtung und die Ladung ist im Vergleich zur Verarmungsschicht in einem viel kleineren Bereich an der Oberfläche konzentriert [1]. Liegt im Falle eines n -dotierten Halbleiters ein sehr positives Potential an, so befindet sich E_F an der Grenzfläche im Bereich von E_{VB} . Infolgedessen steigt die Konzentration an Löchern an der Oberfläche und wird größer als die Konzentration der Elektronen. Eine solche Konstellation wird als Inversion bezeichnet und die SCL ist ebenfalls deutlich weniger

weit ausgedehnt (ca. 1-10 nm [6]) als unter Verarmungsbedingungen. Für einen p -dotierten Halbleiter sind die Bezeichnungen gerade umgekehrt zu verwenden. Für $U < U_{FB}$ bildet sich demnach eine Verarmungsschicht aus, da dann die Konzentration der Defektelektronen (nun Hauptladungsträger) an der Grenzfläche sinkt.

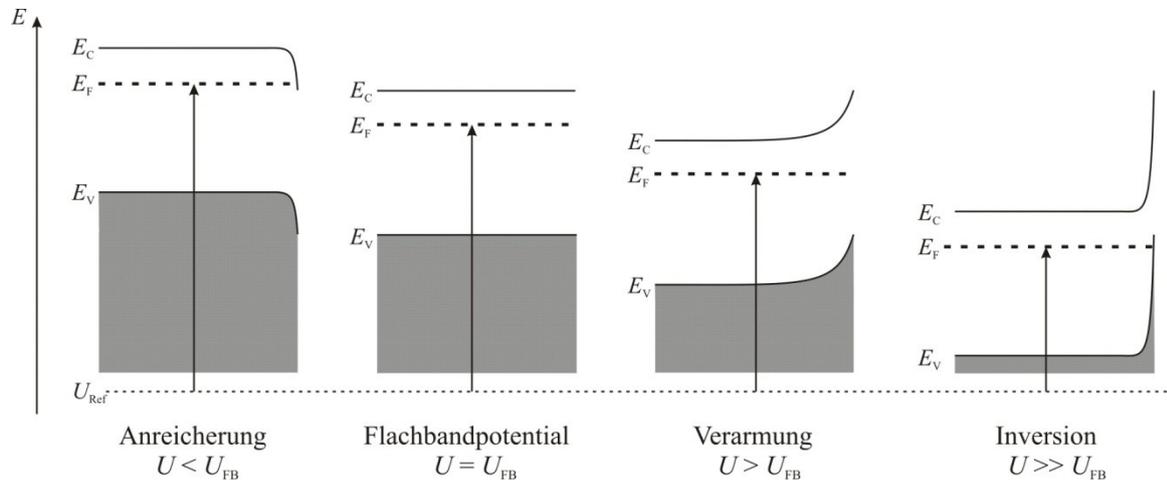


Abbildung 2.5: Bei Potentialen negativ des Flachbandpotentials bildet sich im Falle eines n -dotierten Halbleiters eine Anreicherungsschicht aus, da Elektronen als Hauptladungsträger an der Elektrodenoberfläche akkumuliert werden. Positiv vom Flachbandpotential verarmt die Elektrodenoberfläche an Elektronen und der Halbleiter sperrt. Überschreitet man jedoch ein kritisches Potential, so kommt es zur Inversion, da die Konzentration an Minoritätsladungsträgern (hier Löcher) größer wird als die der Hauptladungsträger.

Eine elektrochemische Reaktion ist stets mit einem Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt verknüpft. Gerischer liefert ein anschauliches Modell für die theoretische Beschreibung dieses Vorgangs [46–48]. Wie bereits in Abbildung 2.5 gezeigt, kann durch ein vorgegebenes Potential die Lage von E_F , und damit die Bandverbiegung eines Halbleiters beeinflusst werden. Auf diese Weise ist es möglich Spezies auf Seiten des Elektrolyten zu oxidieren bzw. zu reduzieren. Der Unterschied zu einer Metallelektrode besteht nun darin, dass je nach Dotierung nur eine der beiden Reaktionen unter Standardbedingungen im Dunkeln abläuft. Das Prinzip wird in Abbildung 2.6 anhand eines n -dotierten Halbleiters verdeutlicht. Bei Metallen findet der Elektronentransfer für gewöhnlich im Bereich des Fermi-Niveaus statt, da dort ausreichend gefüllte bzw. leere Zustände vorhanden sind. Bei Halbleitern befindet sich E_F allerdings innerhalb der Bandlücke und somit stehen dort weder besetzte noch unbesetzte Zustände zur Verfügung. Geht man von einem idealen Halbleiter aus (und vernachlässigt somit Oberflächenzustände in der Bandlücke, auf welche in Abschnitt 4.1.1 gesondert eingegangen wird), muss der Ladungstransfer über das Leitungs- oder das Valenzband

stattfinden. Die Grundlage für das Modell von Gerischer liefert das Franck-Condon-Prinzip [39, 40]. Auf Grund der Tatsache, dass elektronische Übergänge (Dauer ca. 10^{-15} s) im Vergleich zu Molekülschwingungen (Dauer ca. 10^{-11} s) deutlich schneller ablaufen [51], finden sie isoenergetisch statt, daher in Abbildung 2.6 (links) als waagrechter Pfeil dargestellt. Negativ vom Flachbandpotential ($U < U_{FB}$) reichern sich im Falle eines n -dotierten Halbleiters Elektronen an der Oberfläche an. Befinden sich nun auf Seiten des Elektrolyten vakante Zustände (E_{Ox}), kann eine elektrochemische Reduktion über das Leitungsband stattfinden.

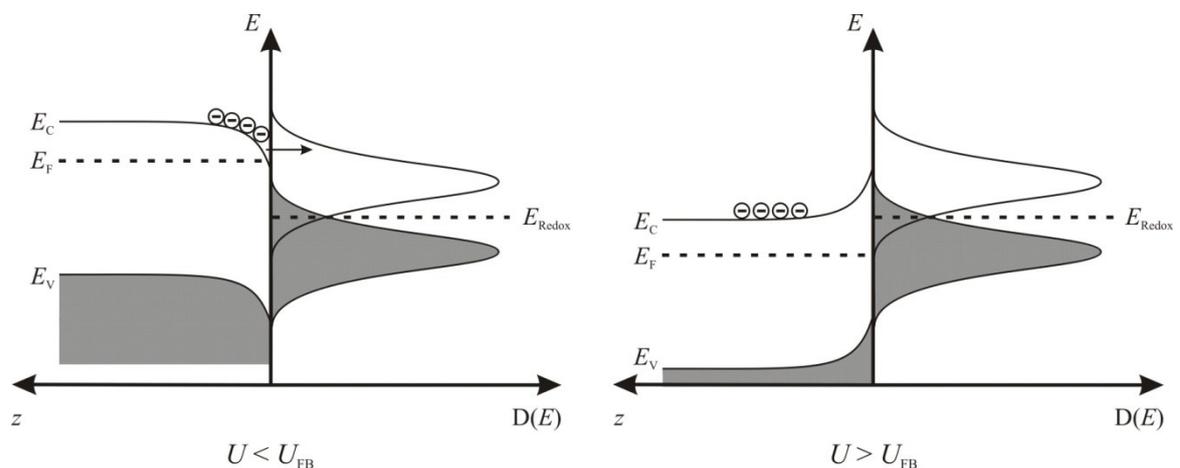


Abbildung 2.6: Modell des Ladungsdurchtritts an einem n -dotierten Halbleiter für Potentiale negativ von U_{FB} nach Gerischer (links). Positiv von U_{FB} sinkt die Ladungsträgerkonzentration an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt (rechts).

Befindet man sich hingegen positiv des Flachbandpotentials ($U > U_{FB}$), so verarmt die Oberfläche an Elektronen und die Wahrscheinlichkeit für einen Ladungsdurchtritt nimmt mit steigendem Potential ab (Abbildung 2.6, rechts), bis die Elektrode im Idealfall komplett sperrt. Entsprechend umgekehrt stellt sich die Situation für p -dotierte Halbleiter dar. Hier akkumulieren Löcher an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt für $U > U_{FB}$ und eine elektrochemische Oxidation über das Valenzband wird möglich, wenn sich entsprechende reduzierte Zustände (E_{Red}) auf Lösungsseite befinden.

2.3 Das Prinzip der Quasi-Fermi-Niveaus

Die bisher betrachteten elektrochemischen Prozesse liefen stets über den Durchtritt von Hauptladungsträgern ab. Dabei sind diese im Gleichgewicht mit den Minoritätsladungsträgern, selbst wenn ein Strom fließt. Die Fermi-Niveaus von Elektronen und Löchern sind demnach identisch ($E_{F,n} = E_{F,p}$) und innerhalb des Festkörpers auch in der SCL konstant, wie Kapazitätsmessungen belegen [45]. Das ändert sich jedoch, wenn Minoritätsladungsträger an elektrochemischen Reaktionen beteiligt sind und somit das Gleichgewicht zwischen Elektronen und Löchern gestört wird. Die Absorption von Lichtquanten führt bei Halbleitern zur Entstehung von Elektron-Loch-Paaren. Das führt dazu, dass sich die belichtete Region nicht mehr im elektronischen Gleichgewicht befindet, folglich auch das chemische Potential der Elektronen bzw. der Löcher sich vom Gleichgewichtszustand unterscheidet. Das Ausmaß der Abweichung ist lokal unterschiedlich und abhängig von der Strahlungsintensität, dem Absorptionskoeffizienten des Halbleiters, der Rekombinationskinetik, den Transporteigenschaften und der Ladungsverteilung des belichteten Bereichs [52]. Im Folgenden soll es genügen ein qualitatives Bild der photoelektrochemischen Prozesse an Halbleiteroberflächen zu zeichnen. Für eine quantitative Behandlung der Problematik sei auf die Literatur verwiesen [35].

Die Abhängigkeit des Fermi-Niveaus von der Ladungsträgerkonzentration unter Gleichgewichtsbedingungen wurde bereits in Abschnitt 2.1 erläutert. Mit den Gleichungen (2.3) und (2.4) berechnet sich nun die Lage der Quasi-Fermi-Niveaus E_F^* zu:

$$E_{F,n}^* = E_C + k_B T \ln[(n + \Delta n^*)/N_C] = E_{F,n} + k_B T \ln(1 + \Delta n^*/n) \quad (2.7)$$

$$E_{F,p}^* = E_V - k_B T \ln[(p + \Delta p^*)/N_V] = E_{F,p} - k_B T \ln(1 + \Delta p^*/p) \quad (2.8)$$

Dabei ist Δn^* bzw. Δp^* definiert als die Änderung der Ladungsträgerkonzentration gegenüber der Gleichgewichtskonzentration n bzw. p . Anhand dieser Gleichungen ist sofort zu erkennen, dass sich das Quasi-Fermi-Niveau nur für die Ladungsträger ändert, die im Gleichgewicht eine kleine Konzentration aufweisen, also die Minoritätsladungsträger. Da die relevanten photoelektrochemischen Messungen dieser

Arbeit an p -Si(111) durchgeführt wurden ist in Abbildung 2.7 die Ausbildung der Quasi-Fermi-Niveaus an der belichteten Grenzschicht für einen p -dotierten Halbleiter skizziert.

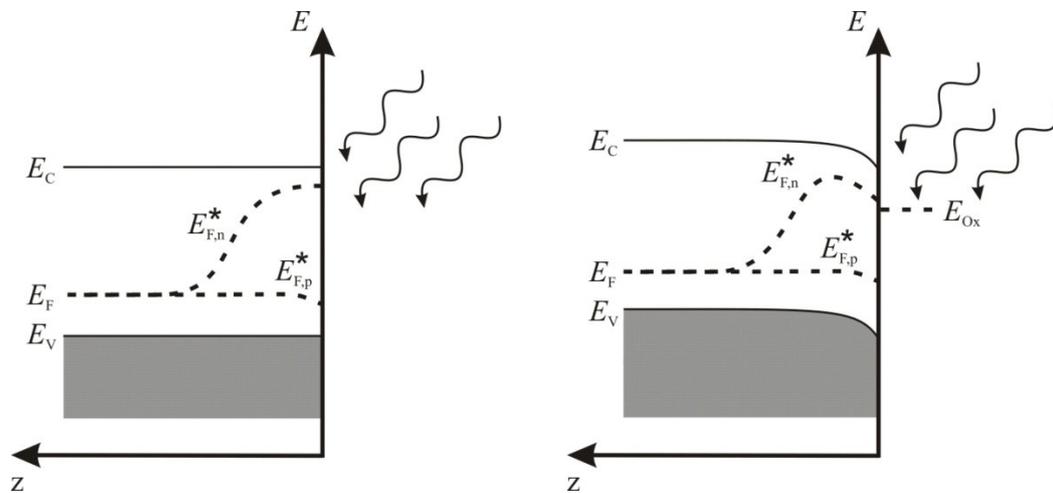


Abbildung 2.7: Die Quasi-Fermi-Niveaus eines belichteten p -dotierten Halbleiters ohne (links) und mit Elektronenübertragung an E_{Ox} in Lösung (rechts) unter Verarmungsbedingungen.

Die linke Seite beschreibt die Situation ohne das Vorhandensein einer chemischen Oberflächenreaktion. Mit steigender Lichtintensität nimmt die Konzentration an Minoritätsladungsträgern (Elektronen) zu, weshalb $E_{F,n}^*$ zur Oberfläche hin ansteigt. Allerdings nimmt mit der Intensität des Lichtes auch die Rekombinationsrate deutlich zu, weshalb $E_{F,n}^*$ kaum die Leitungsbandkante passieren wird. Die Konzentrationsänderung der Hauptladungsträger (Löcher) ändert sich durch die Belichtung nur unwesentlich und führt deshalb nur direkt an der Oberfläche zu einer minimalen Annäherung von $E_{F,p}^*$ an die Valenzbandkante.

Für photoelektrochemische Anwendungen ist der Ladungsdurchtritt der Minoritätsladungsträger an der Grenzfläche Elektrode-Elektrolyt von entscheidender Bedeutung. Der Verlauf der Quasi-Fermi-Niveaus ist in Abbildung 2.7 (rechts) skizziert, wobei angenommen wird, dass ausschließlich Elektronen unter Verarmungsbedingungen an den Elektrolyten übertragen werden. Die durch Lichtabsorption generierten Elektronen ermöglichen so die Reduktion einer oxidierten Spezies (E_{Ox}) in Lösung. Der Verbrauch von Elektronen durch eine Reduktionsreaktion an der Halbleiteroberfläche führt dazu, dass die Abweichung von $E_{F,n}^*$ gegenüber dem Gleichgewichtszustand E_F nicht mehr ganz so stark ausgeprägt ist wie in Abwesenheit einer photoelektrochemischen Reaktion. Unter

der Annahme, dass die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion sehr hoch ist, nähert sich $E_{F,n}^*$ dem Reaktionsniveau E_{Ox} auf Seiten der Lösung an. Aus diesem Grund ist die Ausbildung der Quasi-Fermi-Niveaus durch die Lage der Redox-Potentiale in Lösung limitiert. Neben der Interaktion mit einem Redox-System können die generierten Minoritätsladungsträger auch zu einer, meist unerwünschten, Photokorrosion des Halbleiters führen [52].

3 Materialien und Methoden

3.1 Zyklische Voltammetrie (CV)

Unter den dynamischen Messmethoden im Bereich der Elektrochemie ist die zyklische Voltammetrie (engl.: *cyclic voltammetry*, CV) eine der populärsten. Sowohl thermodynamische als auch kinetische Parameter einer Elektrodenreaktion können auf diese Weise bestimmt werden. Im Folgenden soll das Prinzip kurz erläutert werden, wobei für detailliertere Informationen auf weiterführende Literatur verwiesen wird [43, 44].

Üblicherweise wird eine stationäre Arbeitselektrode (engl.: *working electrode*, WE) in Kontakt mit einem ruhenden Elektrolyt gebracht. Zu diesem Zeitpunkt ist durch den Potentiostaten ein gewähltes Elektrodenpotential E_i eingestellt, welches gegen eine Referenzelektrode (engl.: *reference electrode*, RE) gemessen wird. In dieser Arbeit beziehen sich alle angegebenen Potentiale auf die gesättigte Kalomelektrode SCE ($E_{\text{SCE}} = 0.24 \text{ V vs. NHE}$ [55]) der Firma Schott (B 3510). Anschließend wird das Potential zeitlich linear zwischen zwei definierten Umkehrpunkten E_1 und E_2 verändert, die durch die Zersetzungsspannung des vorliegenden Elektrolyten limitiert sind. Im wässrigen Elektrolyt sind das die Wasserstoffentwicklung bei negativen und die Sauerstoffentwicklung bei positiven Potentialen. Die konstante Steigung der, in Abbildung 3.1 dargestellten, Dreiecksspannung bezeichnet man als Vorschubgeschwindigkeit v , welche die Zeitskala des jeweiligen Experiments bestimmt. Der bei dieser Messung aufgezeichnete Strom fließt zwischen WE und einer dritten Elektrode, der Gegenelektrode (engl.: *counter electrode*, CE) aus Platindraht. Eine solche Dreielektrodenanordnung hat den Vorteil, dass die RE stromlos agiert, das angelegte Potential somit nicht durch etwaige elektrochemische Reaktionen beeinflusst wird und somit stabil bleibt. Zur Minimierung ohmscher Verluste in einer elektrochemischen Zelle ist der Elektrolytwiderstand möglichst gering zu halten, was durch die Verwendung eines

Leitsalzes bewerkstelligt wird. Um verbleibende Verluste so klein wie möglich zu halten, wird der Abstand zwischen WE und RE minimal gewählt. Der im Elektrolyt gelöste Sauerstoff wird durch Spülen mit Argon verdrängt, um die ansonsten stattfindende elektrochemische Sauerstoffreduktion zu verhindern.

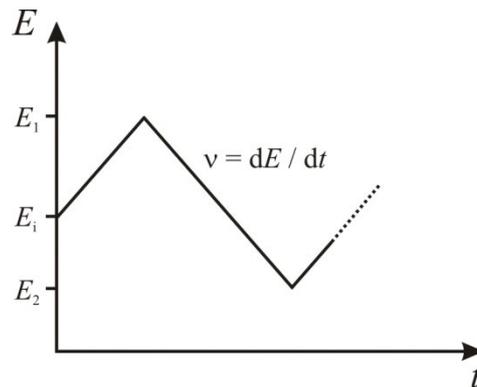


Abbildung 3.1: Potential-Zeit-Verlauf eines Zyklovoltammogramms. Die Steigung repräsentiert die Vorschubgeschwindigkeit v .

Durch die Normierung des geflossenen Stroms auf die geometrische Fläche der WE (in dieser Arbeit stets 0.5 cm^2) ergibt sich die Stromdichte j , welche in einem Zyklovoltammogramm gegen die Spannung E_{SCE} aufgetragen wird. Durch die Integration der Strom-Spannungskurve (vgl. Gl. 3.1) kann die entsprechende Ladungsdichte Q nach Gleichung 3.1 berechnet werden.

$$Q = \int_{E'}^{E''} \frac{j}{v} dE \quad (3.1)$$

3.2 Rastersondenmikroskopie

Ein wichtiges Werkzeug zur Charakterisierung von Elektrodenoberflächen stellt die Rastersondenmikroskopie dar. Oberflächenstrukturen können auf diese Weise im realen Raum dargestellt werden. Ein großer Vorteil gegenüber Oberflächenbeugungsmethoden liegt in der Möglichkeit auch nicht-periodische Oberflächenmerkmale, wie z.B. Defekte oder Korngrenzen, auf atomarer Ebene aufzulösen. Im Folgenden werden zwei Vertreter dieser Mikroskope näher beleuchtet, die beide in vorliegender Arbeit zum Einsatz kamen.

3.2.1 *In-situ* Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Einführung des Rastertunnelmikroskops (engl.: *scanning tunneling microscope*, STM) von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer Anfang der 80er Jahre [56] und vor allem dessen Weiterentwicklung zum *in-situ* STM [57] eröffnete neue Einblicke in und einen enormen Erkenntnisgewinn für das Feld der Elektrochemie. Die direkte Abbildung von (halb-)leitenden Oberflächen im Realraum inklusive Defektstellen war ein großer Schritt, da gerade nicht-periodische Strukturen das elektrochemische Verhalten erheblich beeinflussen und mit den bis dato verfügbaren Oberflächenbeugungsmethoden nicht ausreichend charakterisiert werden konnten. Die Funktionsweise ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Eine feine Metallspitze wird über Piezoelemente bis auf wenige Ångström an die zu untersuchende Probe herangeführt, sodass es für Elektronen möglich ist, die Barriere zwischen Spitze und Probe ohne die Ausbildung eines klassischen elektrischen Kontakts zu überwinden. Dieses Phänomen wird in der Quantenmechanik als Tunneleffekt bezeichnet und gibt der Art von Mikroskopie ihren Namen. Das Anlegen einer Spannung U_T bewirkt einen Tunnelstrom I_T , der nach Gl. 3.2 exponentiell vom Abstand d zwischen Spitze und Probe abhängt [58].

$$I_T \propto U_T \exp(-A\sqrt{\Phi_T}d) \quad (3.2)$$

mit $A = 1.025 \text{ eV}^{-0.5} \text{ \AA}^{-1}$

Φ_T : Barrierenhöhe

Typische Barrierenhöhen für wässrige Elektrolyte belaufen sich auf ca. 1-2 eV [59] und sind damit etwa um die Hälfte kleiner als im Vakuum [60]. Mithilfe der x -/ y -Piezoelemente wird die Spitze über die Probe gerastert, wobei über einen Regelkreis die z -Komponente so eingestellt wird, dass der zuvor gewählte Sollwert des Tunnelstroms konstant bleibt (engl.: *constant current mode*). Aus der hierfür nötigen Spannung des z -Piezos wird ein Abbild der Oberfläche errechnet, die von der elektronischen Zustandsdichte der Probe abhängt und nicht zwingend dem tatsächlichen Höhenprofil entsprechen muss.

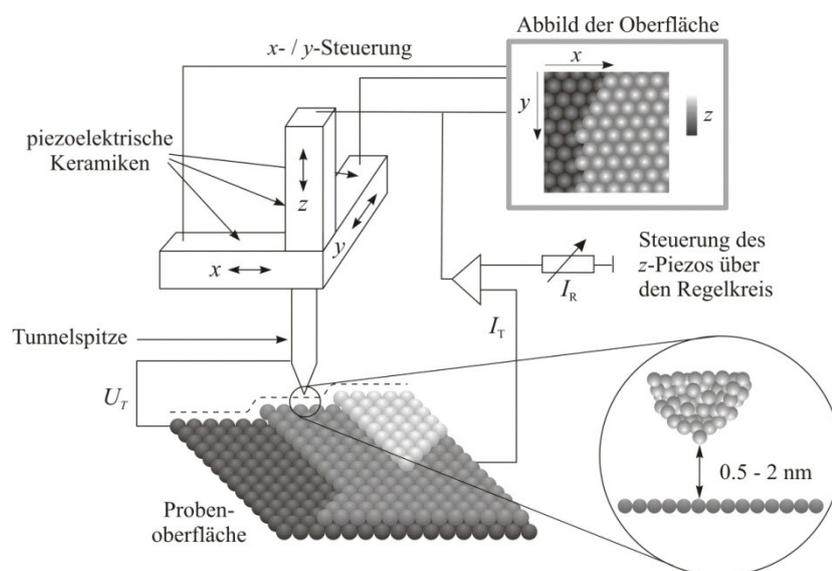


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines STMs [61].

Finden die Messungen nun in einem Elektrolyten statt, so stellt die Metallspitze eine weitere Elektrode dar, an der elektrochemische Reaktionen ablaufen können. Die hierbei fließenden Ströme würden die Tunnelströme überlagern und eine Abbildung der Oberfläche unmöglich machen. Darum ist es für *in-situ* Messungen unabdingbar die Metallspitze so zu isolieren, dass nur die letzten Mikrometer frei bleiben. Die dort fließenden Faradayschen Ströme sind mit ca. 50 pA so gering, dass der Tunnelstrom (typischerweise zwischen 1-10 nA) nicht entscheidend beeinträchtigt wird. Zusätzlich wird ein Bipotentiostat verwendet, um das Potential der Spitze unabhängig von dem der Probe variieren zu können. Gemessen wird das Potential gegen eine (meist Pseudo-) Referenzelektrode, die ebenfalls in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Für eine detailliertere Betrachtung der theoretischen Grundlagen sei auf die Literatur verwiesen [62].

Alle gezeigten STM-Bilder wurden an einem Gerät des Typs TMX 2010 Discoverer der Firma Topometrix aufgenommen. Als Gegen- bzw. Referenzelektrode kam jeweils Platindraht zum Einsatz, wobei das Gleichgewichtspotential $E_{\text{Pt}} = 0.55 \text{ V} \pm 0.05 \text{ V}$ vs. SCE beträgt. Für die STM-Spitzen wurde ein $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ -Draht verwendet, der in einer NaCN-Lösung (3.4 M) durch Anlegen einer Wechselspannung von ca. 4.5 V geätzt wurde. Zur Minimierung von Faradayschen Strömen während den *in-situ* Messungen wurden die Spitzen mit einem elektrophoretischen Tauchlack der Firma BASF Coatings (ZQ84-3225) überzogen. Durch Polymerisation im Ofen bei ca. 200 °C zieht sich der Lack etwas zusammen, reißt nur an der Spitze auf und isoliert so den übrigen Draht. Für eine ausführliche Beschreibung der Gerätschaften sowie einzelner Präparationsschritte sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [63].

3.2.2 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Eng verwandt mit der Rastertunnelmikroskopie ist die Rasterkraftmikroskopie (engl.: *atomic force microscopy*, AFM). Hier liegt der große Vorteil darin, dass die zu untersuchenden Proben nicht auf Metalle bzw. Halbleiter beschränkt sind, sondern auch nicht-leitende Oberflächen abgebildet werden können. Wie in Kapitel 4.2 und 4.3 beschrieben, ist unter anderem die Charakterisierung oxidiertes Siliziumoberflächen Gegenstand dieser Arbeit, was auf Grund des isolierenden Charakters von SiO_2 eine Untersuchung mittels STM erheblich erschwert. Wie der Name schon sagt beruht die Bildgebung auf der Wechselwirkung bzw. der Kraft, die auf atomarer Ebene zwischen der zu untersuchenden Probe und einer scharfen Spitze vorherrscht. Diese Spitze ist auf einem sogenannten *cantilever* montiert, welcher in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt ist. Piezoelemente versetzen diesen in Schwingung und zwar nahe seiner natürlichen Resonanzfrequenz. Ein Laserstrahl, der vom *cantilever* auf einen Photodetektor reflektiert wird, erzeugt so ein sinusoidales elektrisches Signal. Die Annäherung von Spitze und Probe bewirkt eine Dämpfung der Schwingungsamplitude bis auf einen zuvor festgelegten Sollwert, woraufhin, analog zum STM, die Oberfläche abgerastert wird. Tritt eine Erhebung auf der Probe auf, so vermindert sich die Amplitude erneut (Abbildung 3.3 rechte Seite), was durch eine Nachjustierung der *z*-Komponente über Piezoelemente kompensiert wird. Aus eben diesen Änderungen wird dann ein topographisches Bild der Oberfläche ermittelt.

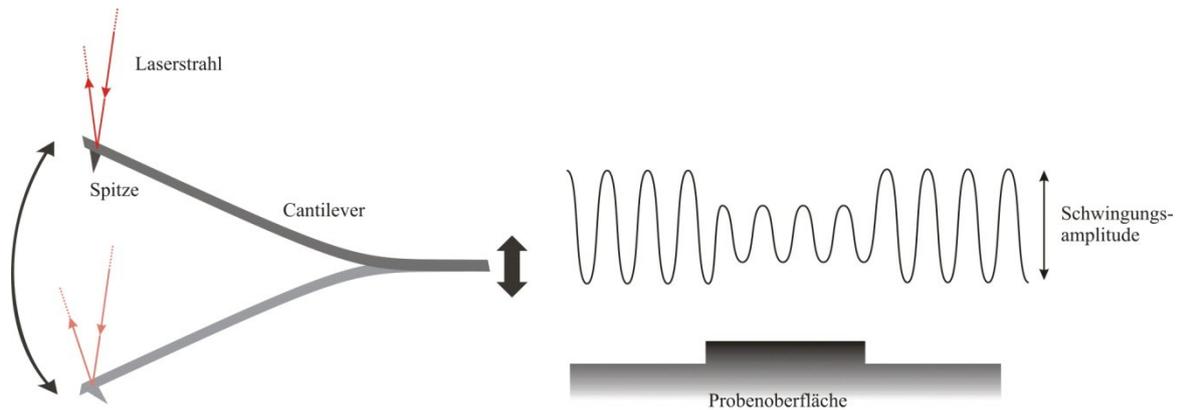


Abbildung 3.3: Skizze des schwingenden *cantilevers* mit Laserstrahl (links) und Dämpfung der Amplitude durch eine Erhebung auf der Probenoberfläche (rechts).

Diese, als *tapping mode* (TM) bezeichnete, Art der Messung hat gegenüber dem *contact mode* den Vorteil, dass die Kontaktzeit zwischen Probe und Spitze minimiert wird und somit die Messung sowohl für Spitze als auch für die Probe zerstörungsfreier verläuft. Außerdem können Schwierigkeiten, die durch Reibungskräfte und Adhäsion auftreten, deutlich verringert werden [64]. Mit dem entsprechenden *cantilever* können neben einem Höhenprofil auch orts aufgelöste Informationen anderer Eigenschaften, wie z.B. Elastizität, Leitfähigkeit oder Magnetismus, aufgenommen werden.

Alle gezeigten AFM-Bilder wurden an Luft mit einem Multimode 8 der Firma Veeco im TM aufgenommen. Die *cantilever* wurden ebenfalls von Veeco bereitgestellt und waren aus Silizium (Typ RTESP) gefertigt.

3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mithilfe der Rastersondenmikroskopie (vgl. Abschnitt 3.2) lassen sich Aussagen über die Topographie einer zu untersuchenden Probe treffen, allerdings gewinnt man keine Informationen über die elementare Zusammensetzung der Probenoberfläche. Die Photoelektronenspektroskopie ist die Methode der Wahl, um chemische Elemente in den obersten Lagen zu identifizieren bzw. Aussagen über deren Oxidationszustand zu treffen. Die physikalische Grundlage der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) bildet der äußere photoelektrische Effekt, für dessen theoretische Deutung Albert Einstein den Nobelpreis für Physik im Jahre 1921 erhielt [65]. Demnach ist elektromagnetische Strahlung einer diskreten Energie (Lichtquanten) in der Lage Elektronen aus einer Metalloberfläche zu emittieren. Allerdings muss die Anregungsenergie größer sein als die Summe aus Bindungsenergie der Elektronen (E_B) und der Austrittsarbeit des Spektrometers $\Phi_{\text{Spektr.}}$ (vgl. Gl. 3.3). Die Energie der eingestrahlten Photonen liegt für XPS im Bereich von $\hbar\omega \geq 100$ eV. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlen wird häufig Al- K_α -Strahlung (oder auch Mg- K_α -Strahlung) mit einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 1486.6$ eV ($\hbar\omega = 1253.6$ eV) verwendet [36]. Photonen mit solch hohen Energien sind in der Lage Rumpfelektronen anzuregen, welche eine elementspezifische Bindungsenergie besitzen. Die kinetische Energie (E_{kin}) dieser Photoelektronen kann gemessen werden, womit die charakteristische Bindungsenergie E_B berechnet werden kann.

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B - \Phi_{\text{Spektr.}} \quad (3.3)$$

Auf diese Weise kann die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche analysiert werden. Dabei ist zu beachten, dass sich Probe und Spektrometer im elektrischen Kontakt befinden, sich die jeweiligen Fermi-Niveaus E_F angleichen und sich somit ein Kontaktpotential $\Phi_{\text{Spektr.}} - \Phi_{\text{Probe}}$ ausbildet (vgl. Abbildung 3.4, linke Seite).

Über die chemische Verschiebung $\Delta E_{\text{chem.}}$ ist die Bestimmung des Oxidationszustandes der jeweiligen Elemente möglich, da die effektive Kernladungszahl von der Zahl der Elektronen eines Atoms bzw. der Elektronegativität benachbarter Atome abhängt. Wird Elektronendichte von einem Nachbaratom höherer Elektronegativität abgezogen, so steigt

die effektive Kernladungszahl und damit einhergehend nimmt auch die Bindungsenergie des Photoelektrons zu. Die effektive Bindungsenergie $E_{B, \text{eff}}$ berechnet sich schließlich zu:

$$E_{B, \text{eff}} = E_B(\text{Atom}) + \Delta E_{\text{chem.}} + \Delta E_r \quad (3.4)$$

Der Term ΔE_r beschreibt durch die Photoionisation induzierte Relaxationseffekte, die in Betracht gezogen werden müssen, da sich aufgrund dynamischer Prozesse die elektronische Struktur ändert. Geht das angeregte Atom in den Grundzustand über, so wird Relaxationsenergie frei, die, zumindest teilweise, dem emittierten Elektron mitgegeben werden kann [36].

Neben den Signalen der durch Photoemission detektierten Rumpfelektronen treten weiter Phänomene wie Plasmonenverlustpeaks, *shake-up*- und *shake-off*-Satteliten und Auger-Peaks auf [36].

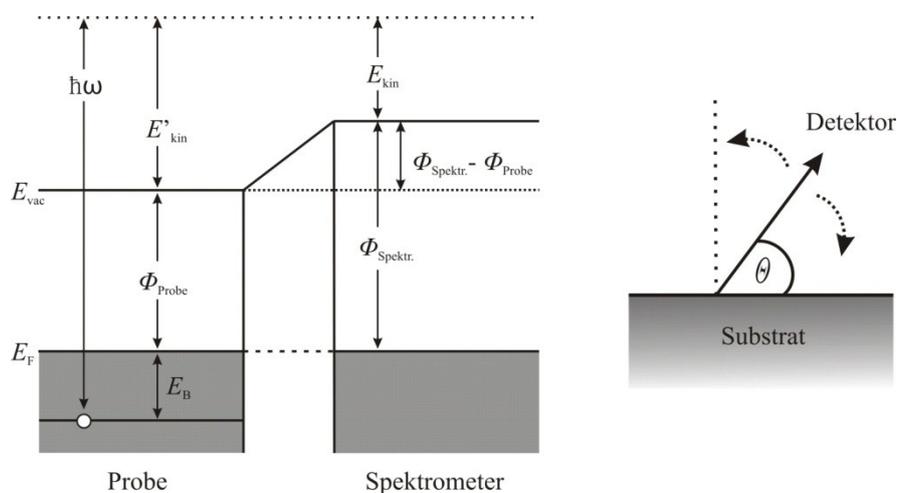


Abbildung 3.4: Energieniveauschema der Photoionisation unter der Berücksichtigung des Kontaktpotentials zwischen Probe und Spektrometer (links) [14]. Durch eine Variation des Detektionswinkels θ können Aussagen über die Verteilung von Komponenten in z -Richtung getroffen werden.

Die Variation des Detektionswinkels θ (Abbildung 3.4, rechte Seite) beeinflusst die Oberflächensensitivität der Messung. Eine Verkleinerung des Detektionswinkels hat zur Folge, dass verstärkt Photoelektronen von oberflächennahen Elementen detektiert werden und relativ dazu der Beitrag von tieferen Schichten abnimmt. Durch diese winkelabhängigen XPS Messungen (engl.: *angle-resolved* XPS, AR-XPS) können Aussagen über die vertikale Verteilung einzelner Spezies getroffen werden.

Die in dieser Arbeit gezeigten XP-Spektren sind auf das Kohlenstoff C 1s Signal bei $E_B = 284.8$ eV normiert. Eine Quantifizierung einzelner Spezies erfolgt über die Integration der *Peaks* nach Abzug eines Shirley-Hintergrunds und Miteinbeziehung des Streuquerschnitts der jeweiligen Atome.

3.4 Vorbehandlung der Siliziumelektroden

3.4.1 Präparation der H-terminierten p-Si(111)-Elektroden

Für die photoelektrochemischen Messungen werden einseitig polierte p-Si(111) *wafers* der Firma Si-Mat verwendet (Durchmesser 3 Zoll). Der spezifische Widerstand von 1-10 $\Omega\cdot\text{cm}$ entspricht einer Dotierkonzentration von ca. 10^{16} Boratomen pro cm^3 Silizium. Quadratische Proben mit ca. 15 mm Kantenlänge werden mit einem Diamantstift zurechtgeschnitten, bevor die Reinigung bzw. das Ätzen stattfindet. Die Proben werden nacheinander für jeweils fünf Minuten in Aceton, Ethanol und Milli-Q Wasser gegeben und mit Ultraschall behandelt. Zwischen den einzelnen Reinigungsschritten erfolgt das gründliche Abspülen der polierten Seite mit Milli-Q Wasser. Durch das abschließende Ätzen in 50 %iger Flusssäure erhält man eine wasserstoffterminierte und somit hydrophobe Siliziumoberfläche. Die Flusssäure ist für jede Probe frisch bereitgestellt. Für einen optimalen elektrischen Kontakt auf der nicht polierten Rückseite der Elektrode dient ein GaIn-Eutektikum.

3.4.2 Präparation von gestuften, H-terminierten n-Si(111)-Elektroden

Die elektrochemischen, sowie die *in-situ* STM Untersuchungen an n-Si(111)-Elektroden werden an ca. 15 x 15 mm^2 großen Proben durchgeführt, die aus einseitig polierten *wafers* (Durchmesser 100 mm) der Firma Si-Mat geschnitten sind. Die Dotierkonzentration beträgt ca. 10^{15} Phosphoratome pro cm^3 Silizium, was einem spezifischen Widerstand von 1-20 $\Omega\cdot\text{cm}$ entspricht.

Die Reinigung und Wasserstoffterminierung der Proben erfolgt direkt vor der jeweiligen Messung bzw. Modifizierung in fünf Schritten:

1. Die Entfernung organischer Rückstände, welche vom Herstellungs- bzw. Schneidprozess der *wafers* herrühren, wird durch Kochen in Isopropanol realisiert.
2. Die native Oxidschicht wird durch Ätzen in 50 %iger HF (1 min) entfernt.
3. Die 15minütige Behandlung der geätzten *wafers* in einem Gemisch aus HCl/H₂O₂/H₂O (Volumenverhältnis 1:1:5) bei ca. 80°C bewirkt zum einen eine Oxidation bzw. Komplexierung von metallischen Verunreinigungen, und zum anderen das Aufwachsen einer sauberen SiO₂-Schicht.
4. Zur erneuten Entfernung der Oxidschicht wird Schritt 2 wiederholt.
5. Die so erhaltene atomar raue, H-terminierte Siliziumoberfläche wird nun anisotrop in einer 40 %igen NH₄F-Lösung geätzt, welche zuvor ca. 20 Minuten mit Argon entgast wird.

Nach jedem der aufgeführten Schritte wird die Probe gründlich mit Milli-Q Wasser gespült. Auf diese Art und Weise erhält man wasserstoffterminierte Oberflächen mit atomar glatten Terrassen von einigen hundert Nanometern (vgl. Abschnitt 4.1.2). Die Kontaktierung erfolgt analog zu den *p*-Si(111)-Elektroden über das GaIn-Eutektikum.

3.4.3 Präparation der Methyl-terminierten Siliziumoberfläche

Die im vorigen Kapitel beschriebenen atomar glatten *n*-Si(111) *wafers* werden gut getrocknet und in ein ausgeheiztes Schlenk-Gefäß überführt. Mit einem Gasgemisch aus Argon und Chlor (100:1) wird das Gefäß geflutet und für ca. 5 min mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird über ein Septum das Grignard-Reagenz (1 M CH₃MgBr in Bu₂O) zugespritzt. Für ca. 24 h wird bei 120 °C unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre gekocht. Zur Reinigung wird die Probe nacheinander für jeweils 2 min in Trifluoressigsäure, Chlormethan und Wasser getaucht.

3.4.4 Präparation der Pyridin-terminierten Siliziumoberfläche

In einem ausgeheizten Schlenk-Kolben wird frisch destillierter 4-Pyridincarbaldehyd (4-PyCHO) für ca. 30 min mit Argon entgast. Im Argongegenstrom wird der frisch geätzte und getrocknete *n*-Si(111):H *wafers* zugegeben und unter Schutzgas für ca. 4 h bei

90 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wird die modifizierte Probe erst mit Ethanol, dann mit Wasser gründlich gespült. Die anschließende Metallisierung erfolgt nach [33].

3.5 Verwendete Materialien

Um die Konzentration an Verunreinigungen während den elektrochemischen Messungen so gering wie möglich zu halten, wurde vorgereinigtes Wasser von Reinraumqualität verwendet, welches durch eine Milli-Q Plus 185 Anlage der Firma Millipore weiter aufgereinigt wurde. Der Widerstand des schlussendlich für alle Lösungen und Spülvorgänge verwendeten Wassers betrug 18.2 M Ω ·cm bei einer Konzentration von unter 3 ppb an organischen Verunreinigungen (engl.: *total organic carbon*, TOC).

Sämtliche Glasgeräte sowie Teflonmaterialien wurden über Nacht in Caroscher Säure eingelegt. Hierfür wurde Wasserstoffperoxid zu konzentrierter Schwefelsäure unter Rühren und Kühlung im Verhältnis 1:3 zugetropft. Vor allem organische Verunreinigungen sollten so oxidativ entfernt werden. Anschließend wurde gründlich mit Milli-Q Wasser gespült und für ca. eine Stunde ausgekocht, wobei das Wasser regelmäßig gewechselt wurde.

Für die photoelektrochemischen Messungen wurde die Halbleiteroberfläche mit einer Lampe der Firma Schott (KL 1500) belichtet. Das Spektrum der Glühbirne (Osram 64634 HLX, 150 W) ist in Abbildung 3.5 abgebildet.

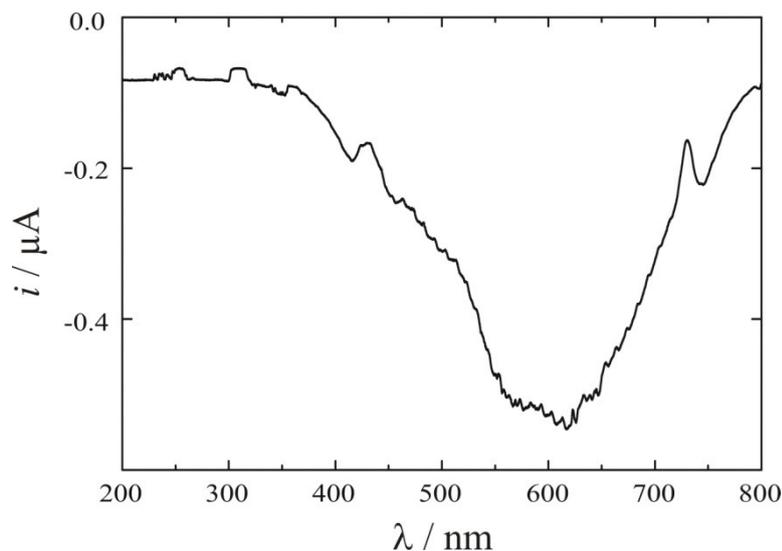


Abbildung 3.5: Spektrum der verwendeten Halogenlampe, aufgenommen mit einem Photodetektor der Firma Newport (Model 818-UV-L).

Die höchsten Intensitäten liegen bei Wellenlängen (λ) um 600 nm, also im sichtbaren Bereich des Spektrums. Diese Energien genügen, um Elektronen vom Valenzband des Siliziumsubstrats ins Leitungsband anzuregen ($E_G = 1.12$ eV entsprechen ca. 1200 nm).

Tabelle 3.1: Liste der verwendeten Chemikalien und Gase.

Summenformel	Hersteller	Reinheit
H ₂ SO ₄ (Carosche Säure)	Merck	p. a. (95-96 %)
H ₂ O ₂	Merck	reinst (35 %)
H ₂ SO ₄	Merck	Suprapur (30 %)
HCl	Merck	Suprapur (30 %)
HF	BASF	VLSI Selectipur (50 %)
NH ₄ F	Aldrich	PURANAL (40 %)
AuCl ₃	Aldrich	≥ 99.99 %
GaIn Eutektikum	Alfa Aesar	99.99 %
H ₂ PtCl ₆ · x H ₂ O	Aldrich	99.995 %

KCl	Merck	99.999 %
$K_3[Fe(CN)_6]$	Fluka	> 99 %
$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	Merck	p. a.
NaCl	Fluka	> 99.5 %
$PdCl_2 \cdot 2 H_2O$	Aldrich	99.999 %
$PdSO_4 \cdot 2 H_2O$	Alfa Aesar	99.999 %
$RhCl_3 \cdot x H_2O$	Aldrich	99.98 %
CH_3MgBr	Aldrich	1 M in Dibutylether
C_6H_5NO	Aldrich	97 %
C_2H_5OH	Merck	p. a.
C_3H_8O	VWR	technisch
C_3H_6O	VWR	technisch
Ar	MTI	99.999 %
N_2	MTI	99.999 %
1 % Cl_2 in Ar	MTI	99.999 %

4 Metallisierung und Modifizierung von Siliziumoberflächen

4.1 Charakterisierung der Silizium-Elektroden

Den Ausgangspunkt aller Experimente dieser Arbeit stellt eine H-terminierte Si(111)-Elektrode dar. Die Reinigung und das Ätzen der Proben sind extrem sensible Vorbereitungsschritte, die in Abschnitt 3.4 detailliert beschrieben sind. Um modifizierte Elektroden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Aktivität vergleichen zu können, ist es unabdingbar, eine stabile Ausgangssituation mit hoher Reproduzierbarkeit zu schaffen. Im Folgenden sind sowohl das elektrochemische Verhalten sowie die Topographie der jeweiligen H-terminierten Elektroden beschrieben.

4.1.1 Die H-terminierte *p*-Si(111)-Elektrode

Die Probenpräparation der *p*-dotierten Elektroden endet mit dem Ätzen in Flusssäure um eine möglichst homogene Oberfläche ohne bevorzugte Nukleationszentren zu erhalten. Das TM-AFM Bild mit entsprechendem Höhenprofil (schwarze Linie in Abbildung 4.1) zeigt die Halbleiteroberfläche ohne besondere Strukturierung. Eingekreist ist eine größere Defektstelle, ein sogenanntes Ätzloch (engl.: *etch-pit*), zu erkennen, welches tiefer in das Substrat hineinreicht. Die Siliziumatome an der Oberfläche sind hauptsächlich wasserstoffterminiert, wobei diese in Form von Mono-, Di- und Trihydrid-Spezies vorkommen, wie mittels IR-Spektroskopie gezeigt werden konnte [66–68].

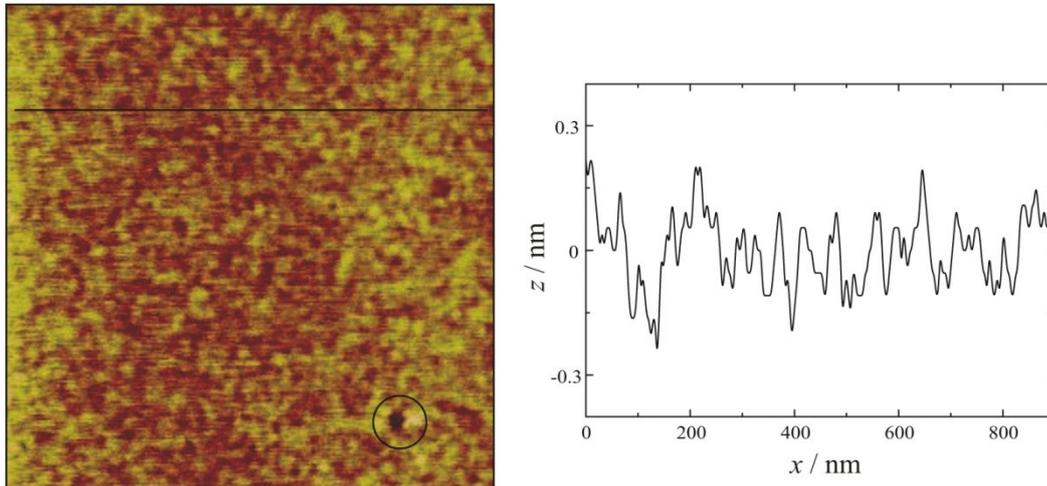


Abbildung 4.1: TM-AFM Aufnahme ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) an Luft einer frisch geätzten p -Si(111) Oberfläche. Die Halbleiteroberfläche weist bis auf ein Ätzloch (eingekreist unten rechts) keine besonderen Eigenschaften auf (links). Das Höhenprofil zeigt die atomar raue Oberfläche mit Höhenunterschieden von maximal 0,4 nm (rechts).

Um den Einfluss einer gezielten Metallisierung auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode beurteilen zu können, sind vor allem Metallverunreinigungen zu vermeiden. Einen Überblick der chemischen Oberflächenzusammensetzung bietet das XP-Übersichtsspektrum einer frisch geätzten p -Si(111) Probe in Abbildung 4.2 (links). Daraus geht hervor, dass keinerlei metallische Verunreinigungen detektierbar sind. Neben den Signalen für Silizium (Si $2p$ bzw. Si $2s$) und den unvermeidlichen Kohlenstoffverunreinigungen (C $1s$) aus der Umgebungsluft sind ausschließlich Sauerstoff (O $1s$) und Reste von Fluor (F $1s$) vorhanden. Die entsprechenden Auger-Peaks (KLL) sind bei höheren Bindungsenergien zu sehen. Das Detailspektrum der Si $2p$ -Region (Abbildung 4.2, rechte Seite) bestätigt eine oxidfreie Oberfläche nach der Behandlung mit Flusssäure. Das durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltene Signal von elementarem Silizium befindet sich für Si $2p_{3/2}$ (Si $2p_{1/2}$) bei 99,5 eV (100,1 eV). Nach Subtraktion des Shirley-Hintergrunds (gepunktete Linie) ergibt sich für die *Peak*flächen ein Verhältnis von 2:1. Die Auflösung des Spektrometers ist nicht hoch genug, um die zwei Signale (gestrichelt) separat abzubilden. Daher ist das Si $2p_{1/2}$ Signal nur als Schulter bei höheren Bindungsenergien auszumachen.

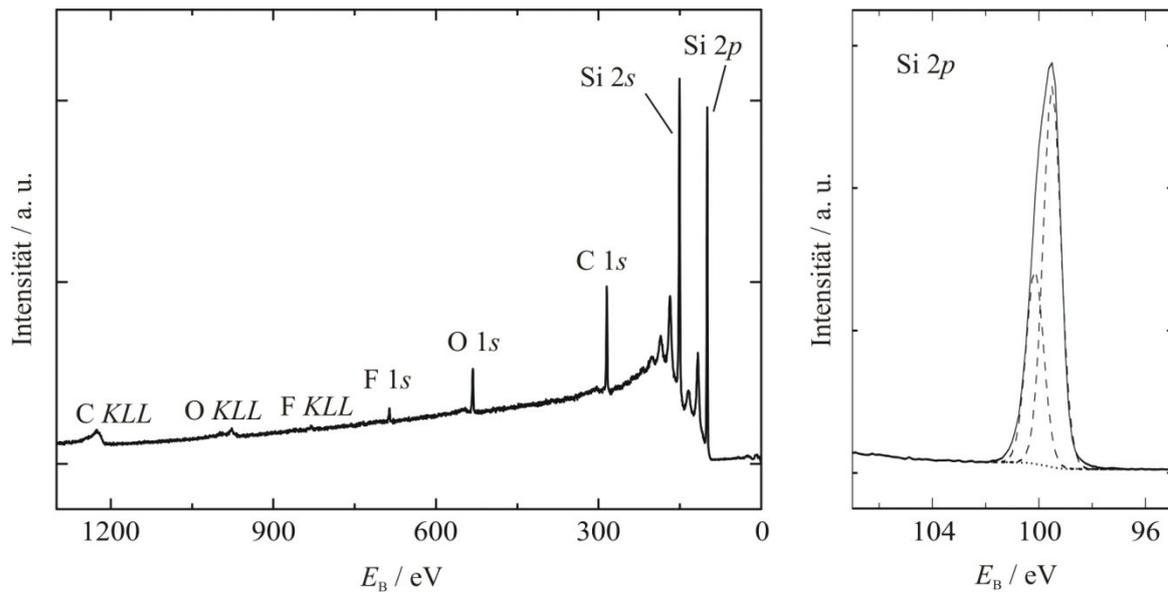


Abbildung 4.2: XP-Übersichtsspektrum einer frisch geätzten p -Si(111)-Elektrode, die frei von metallischen Verunreinigungen ist (links). Das Detailspektrum der Si 2p Region bestätigt eine oxidfreie Oberfläche (rechts).

Nachdem nun eine optimale Probenpräparation gewährleistet ist, erfolgt die elektrochemische Charakterisierung der p -dotierten Halbleiterelektrode in 0.1 M H_2SO_4 . Befindet man sich negativ des Flachbandpotentials (vgl. Kapitel 2.2), so bildet sich eine Verarmungsschicht an der Elektrodenoberfläche aus und es sollte demnach im Dunkeln kein Ladungsdurchtritt stattfinden. Das wird in Abbildung 4.3 durch die rote Kurve bestätigt. Erst durch die Belichtung der Halbleiteroberfläche können Elektronen in das Leitungsband angeregt werden, welche in der Lage sind Protonen zu Wasserstoff zu reduzieren. Allerdings steht der Ladungsdurchtritt an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt in Konkurrenz zur Rekombination der generierten Elektron-Loch-Paare, weshalb sehr hohe Überspannungen nötig sind, um relevante Mengen an Wasserstoff zu entwickeln. So steigt der Strom in Abbildung 4.3 unter Belichtung (schwarze, gestrichelte Kurve) erst ab ca. $-0.7 V_{SCE}$ deutlich an, was in Einklang mit früheren Arbeiten an p -Si(111) steht [69]. Die blaue Kurve liefert Aussagen über Photo- und Dunkelströme, da hier die Belichtung in regelmäßigen Abständen unterbrochen wird (engl.: *chopped*). Eine frisch präparierte H-terminierte Siliziumoberfläche ist demnach ungeeignet für die photoelektrochemische Wasserstoffentwicklung. Aus diesem Grund wird in Kapitel 4.3 der Einfluss von metallischen Co-Katalysatoren untersucht.

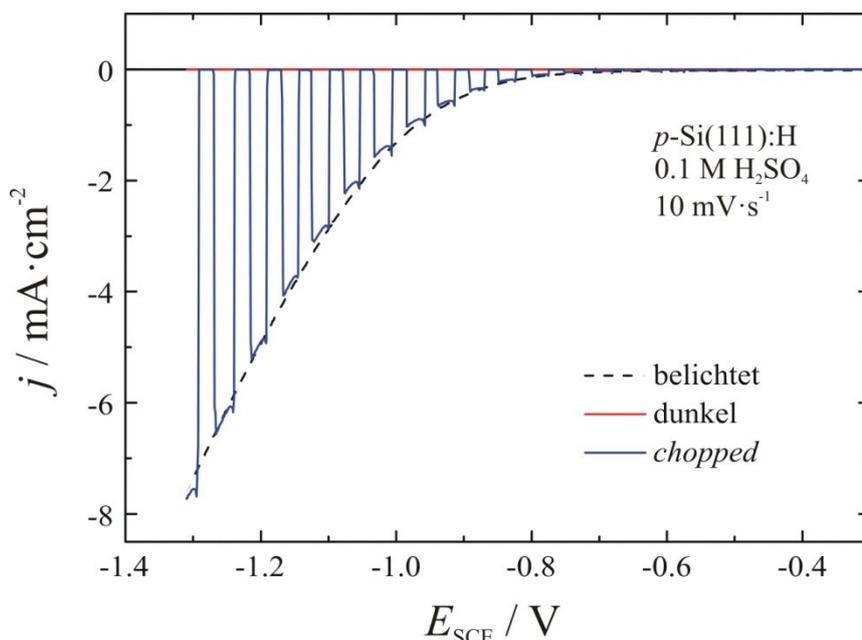


Abbildung 4.3: Elektrochemisches Verhalten einer H-terminierten p -Si(111)-Elektrode in 0.1 M H_2SO_4 . Die kathodischen *Scans* wurden unter konstanter Belichtung (schwarz gestrichelt), im Dunkeln (rot) und abwechselnd belichtet/abgedunkelt (blau) durchgeführt.

Wendet man sich anodischen Prozessen zu, so ist bei p -Si(111) in 0.1 M H_2SO_4 ab ca. $-0.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$ die Korrosion der Oberfläche zu beobachten (Abbildung 4.4). Durch positive Potentiale erhöht sich die Konzentration von Löchern an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, die in der Lage sind, die kovalenten Bindungen der Oberflächenatome zu schwächen und einen nukleophilen Angriff von Wasser- bzw. Hydroxidmolekülen ermöglichen [70]. Der Oxidationsprozess beginnt mit der Bildung von $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ an der Oberfläche und ist verantwortlich für die Schulter bei ca. $0.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$. Überlagert wird der Vorgang durch die Ausbildung der eigentlichen SiO_2 -Schicht, wobei das Strommaximum bei $0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ erreicht wird. Hier ist der Bruch von Si-Si-Bindungen von Nöten und in fluoridhaltigen Elektrolyten konnten mittels *in-situ* IR-Spektroskopie die jeweiligen Schwingungsbanden von $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ bzw. Si-O-Si detektiert werden [71]. Desweiteren sind Arbeiten von p -Si(100)-Elektroden in H_2SO_4 und Acetat- bzw. Borat-Pufferlösungen bekannt, die ein ähnliches zweistufiges Verhalten aufweisen [72].

Die so entstandene Oxidschicht ist in wässrigen Lösungen stabil und isoliert die Elektrodenoberfläche im zweiten Zyklus bis etwa $0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ gegenüber weiteren Oxidationsreaktionen.

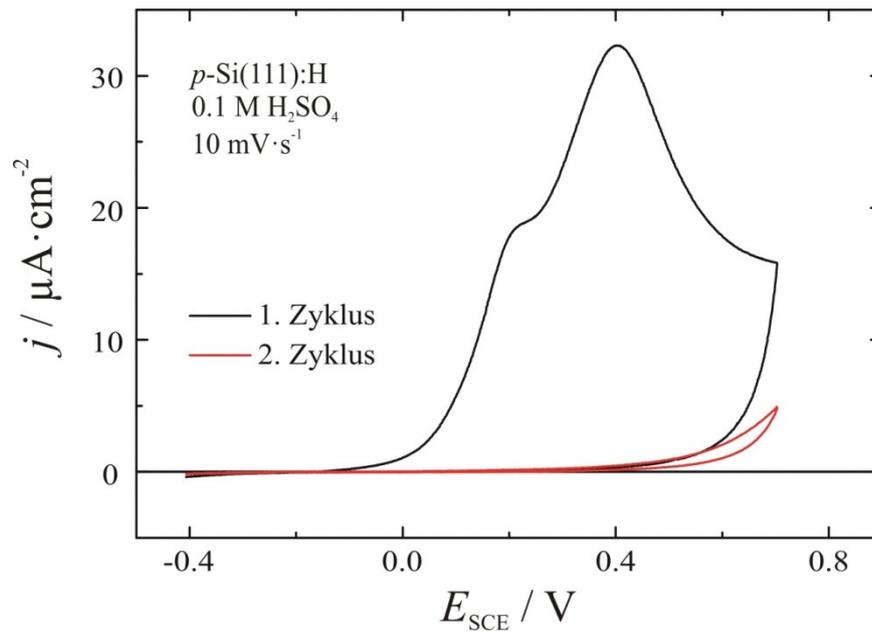


Abbildung 4.4: Elektrochemische Oxidation der $p\text{-Si}(111)$ -Oberfläche im Dunkeln. Durch die im ersten Zyklus (schwarz) gebildete Oxidschicht zeigt die Elektrode im zweiten Zyklus blockierendes Verhalten (rot).

Ein interessantes Phänomen ist zu beobachten, wenn das gleiche Experiment unter Belichtung durchgeführt wird. Da an der Oberflächenoxidation auf den ersten Blick nur Hauptladungsträger, also Löcher, beteiligt sind, sollte die Belichtung der Probenoberfläche keinen großen Einfluss auf die Oxidationsreaktion haben, da sich die Hauptladungsträgerkonzentration nicht entscheidend ändert. In Kapitel 2.2 wurde bereits angedeutet, dass die dort beschriebene Theorie nur für den Idealfall gilt, in der Realität aber häufig zusätzliche Zustände innerhalb der Bandlücke existieren, die Oberflächenzustände (engl.: *surface states*). Findet nun die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband statt, so kann dieses in den Oberflächenzuständen gefangen werden. Existiert in Lösung kein Akzeptor für die Elektronen, bzw. ist die Ladungsübertragung kinetisch gehemmt, bewirkt die Ansammlung von negativer Ladung eine Verschiebung der Bandkanten an der Oberfläche und das Flachbandpotential verschiebt sich entsprechend Abbildung 4.5 zu kathodischen Potentialen (dementsprechend anodisch für n -dotierte Halbleiter) [45].

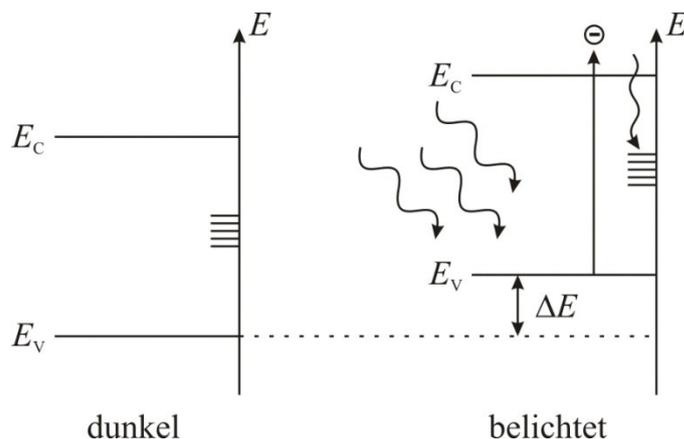


Abbildung 4.5: Skizzierte Bandverschiebung um ΔE an der Oberfläche eines p -dotierten Halbleiters. Die Oberflächenzustände in der Bandlücke fangen unter Belichtung Elektronen, woraus ein kathodischer *shift* des Flachbandpotentials resultiert.

Der experimentelle Nachweis der negativen Bandverschiebung in Folge der Ansammlung von Elektronen in den Oberflächenzuständen ist in Abbildung 4.6 zu beobachten. Das Zyklovoltammogramm ist unter Belichtung von Form und Intensität nahezu identisch mit den Ergebnissen unter abgedunkelten Bedingungen, allerdings zu negativen Potentialen verschoben. Damit beträgt ΔE für die belichtete Oberflächenoxidation der Siliziumprobe (Abbildung 4.6, rot) gegenüber der Oxidation im Dunkeln (Abbildung 4.6, schwarz) ca. -0.17 V .

Ein weiteres Indiz für die Existenz von Oberflächenzuständen ist der scharfe Ausschlag der Stromdichte (engl.: *spike*) unter Belichtung bei $-0.08\text{ V}_{\text{SCE}}$. Als Ursache für Oberflächenzustände spielt vor allem die Adsorption von Anionen wie (Hydrogen)Sulfat oder Hydroxid eine Rolle [73]. Ersetzt man wie in Abbildung 4.6 (rechte Seite) Schwefelsäure (rot) bei konstantem pH-Wert durch Perchlorsäure (schwarz), deren Anionen kaum spezifisch adsorbieren, so ist zu erkennen, dass die Intensität des *spikes* deutlich abnimmt. Der verbliebene steile Anstieg des Stroms bei $-0.05\text{ V}_{\text{SCE}}$ könnte auf Chlorid-Verunreinigungen zurückzuführen sein, welche wiederum spezifisch adsorbieren würden. Die geringere Konzentration der Oberflächenzustände führt sinnigerweise auch zu einer anodischen Verschiebung des gesamten Zyklovoltammogramms und nähert sich so den Strom-Spannungskurven ohne Belichtung wieder an.

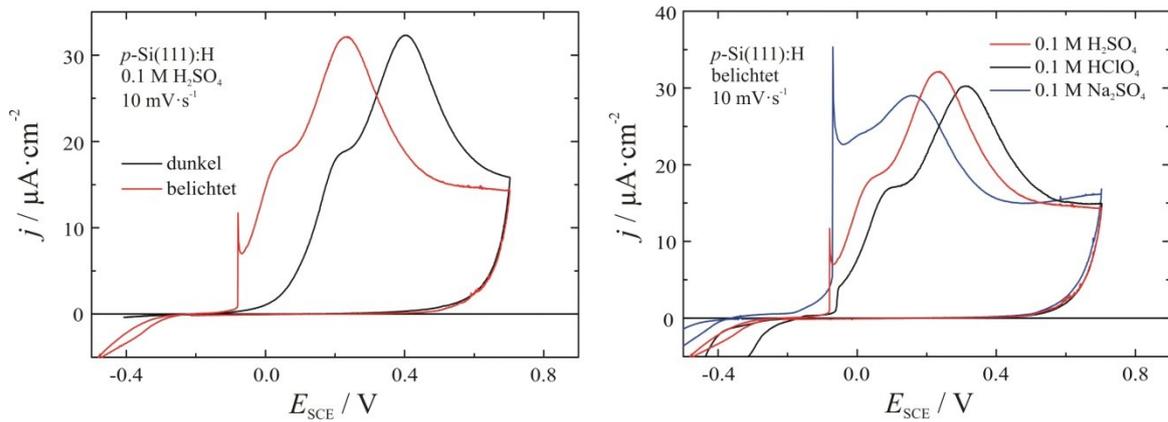


Abbildung 4.6: Potentialshift der Siliziumoxidation unter Belichtung zu negativeren Potentialen und mit zusätzlicher Stromspike (links). Die Abhängigkeit des Oxidationspotentials unter konstanter Belichtung bei variierendem pH-Wert bzw. Anion in Lösung (rechts).

Eine Erhöhung des pH-Werts bei konstanter Sulfat-Konzentration führt hingegen zu einer deutlichen Verstärkung des *spikes*, wie eine Messung in Na_2SO_4 zeigt (blaue Kurve). Die erhöhte Konzentration an OH^- generiert demnach zusätzliche Oberflächenzustände und verstärkt auch die vorgelagerte Schulter bei ca. $0.05 \text{ V}_{\text{SCE}}$, die, wie bereits für die Dunkelreaktion beschrieben, durch die OH^- -Adsorption hervorgerufen wird. Infolgedessen erreicht die elektrochemische Oberflächenkorrosionsreaktion bereits bei $0.15 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ihr Strommaximum. Der Vergleich der Siliziumoxidation in den verschiedenen Elektrolyten legt somit nahe, dass sowohl die spezifische Adsorption von (Hydrogen)sulfat als auch von Hydroxid-Ionen als Ursache für die Entstehung der Oberflächenzustände verantwortlich ist. Diese haben entscheidenden Einfluss auf die photoelektrochemische Korrosionsreaktion.

4.1.2 Die H-terminierte n-Si(111)-Elektrode

Zusätzlich zum Ätzen in Flusssäure wird bei *n*-dotierten Proben ein weiterer Schritt in NH_4F durchgeführt. Die Anzahl der Oberflächendefekte wird dadurch verringert, da unter diesen Bedingungen bevorzugt Tri- bzw. Dihydrid-terminierte Siliziumatome angegriffen werden. Die Monohydride bilden drei Rückbindungen zu Siliziumatomen aus, sind somit vor Angriffen geschützt und werden daher kaum geätzt. Das hat zur Folge, dass nach der Behandlung mit NH_4F atomar glatte, hauptsächlich Monohydrid-terminierte Terrassen

entstehen, die durch die typischen Siliziumdoppelstufen (0.31 nm) getrennt sind (Abbildung 4.7, rechte Seite).

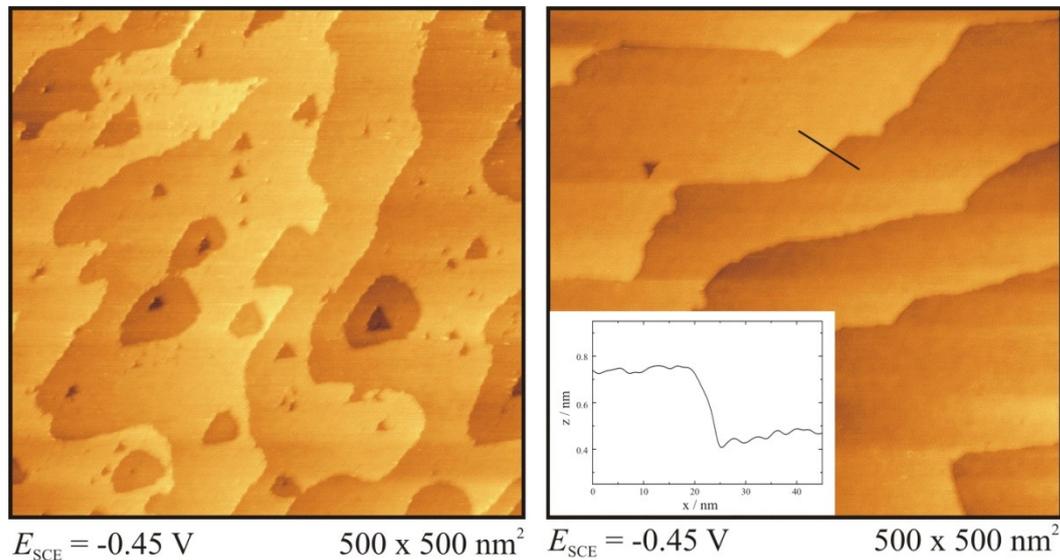


Abbildung 4.7: *In-situ* STM Aufnahmen der H-terminierten *n*-Si(111)-Elektrode in 0.1 M H_2SO_4 . Sauerstoff in der NH_4F -Lösung führt zur Bildung der dreieckigen Ätzlöcher (links). Ein Entgasen der Ätzlösung resultiert in glatten Terrassen (rechts), die durch 0.31 nm hohe Siliziumdoppelstufen voneinander getrennt sind (*inset* rechts).

Gelöster Luftsauerstoff in der NH_4F -Lösung begünstigt die Bildung von dreieckigen Ätzlöchern [74], die einige Doppellagen tief in das Substrat reichen können (Abbildung 4.7, linke Seite). Daher ist das Entgasen der Ätzlösung extrem wichtig (vgl. Abschnitt 3.4.2).

Das elektrochemische Verhalten der gestuften Siliziumoberfläche ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Im Dunkeln (schwarze Kurve) findet ab ca. -0.5 V_{SCE} die Wasserstoffentwicklung durch den Ladungstransfer über das Leitungsband statt. Auf Grund der äußerst niedrigen Konzentration von Löchern sind nur sehr geringe Ströme im oxidativen Bereich ($U > -0.4 \text{ V}_{SCE}$) detektierbar. Unter Belichtung der Halbleiteroberfläche ändert sich das jedoch, da die photoinduzierten Löcher in der Lage sind, die Oberfläche ab ca. -0.35 V_{SCE} zu oxidieren. Im Vergleich zur *p*-dotierten, atomar rauen Elektrode sind hier keine Anzeichen für eine Bandverschiebung auf Grund von Oberflächenzuständen zu finden. Die wohl definierten Terrassen der *n*-Si(111)-Elektrode minimieren demnach die Anzahl an verfügbaren Zuständen innerhalb der Bandlücke.

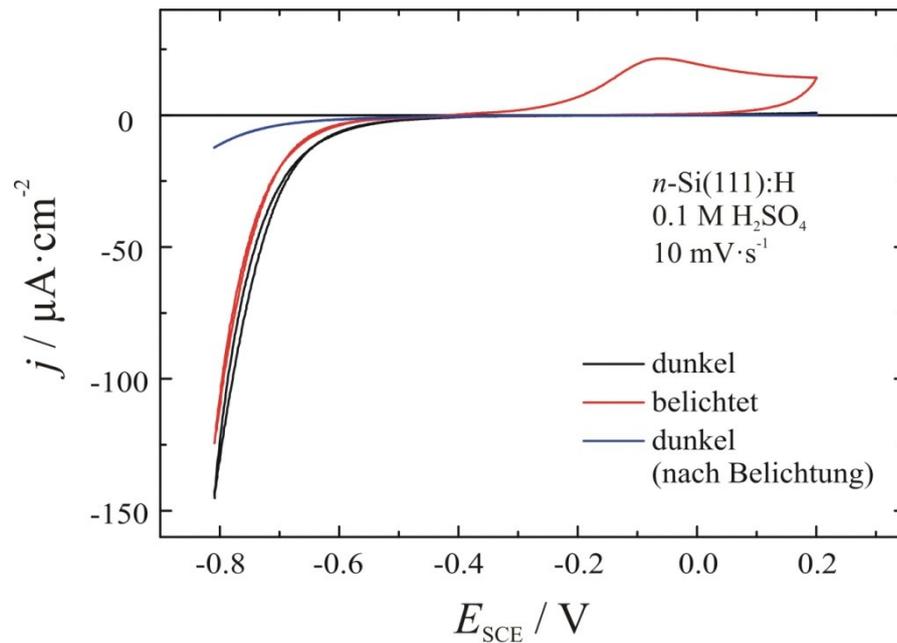


Abbildung 4.8: Elektrochemisches Verhalten einer H-terminierten *n*-Si(111)-Elektrode in 0.1 M H₂SO₄. Während auf reduktiver Seite kaum Änderungen zu beobachten sind, so korrodiert die Oberfläche unter Belichtung (rot). Ein anschließender Zyklus im Dunkeln zeigt blockierendes Verhalten in Bezug auf die Wasserstoffentwicklung auf Grund der gebildeten Oxidbarriere.

Analog zur *p*-dotierten Elektrode stellt die im roten Zyklus gebildete Oxidschicht eine Barriere für die Wasserstoffentwicklung dar (blaue Kurve), sodass das *onset*-Potential der HER um ca. 0.2 V negativ verschoben wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Präparation einer sauberen, H-terminierten Siliziumelektrode unabdingbar für elektrochemische Messungen darstellt. Geringste Verunreinigungen auf der Oberfläche können zu drastischen Veränderungen im elektrochemischen Verhalten führen. Es ist daher vom ersten Schneiden des *wafers* an auf größte Sorgfalt zu achten und nach Möglichkeit sollten stets die gleichen Bedingungen für die Reinigung und das Ätzen der Proben herrschen.

4.2 Elektrochemische Platinabscheidung auf Si(111)-Elektroden

4.2.1 Mechanismen der Metallabscheidung auf Halbleitern

Grundsätzlich existieren drei Möglichkeiten für den Elektronentransfer an der Grenzfläche Halbleiterelektrode/Elektrolyt [7], die in Abbildung 4.9 am Beispiel eines n -dotierten Halbleiters illustriert sind. Besitzt das Redox-Paar im Elektrolyten ein negatives Gleichgewichtspotential, so ist eine Überlappung der freien Zustände in Lösung mit dem Leitungsband gewährleistet und es ist eine Reduktion der Metallionen durch Elektronen aus dem Leitungsband möglich (Abbildung 4.9, links).

Eine unregelmäßige Oberflächenbeschaffenheit bzw. defektreiche Oberflächen besitzen eine beträchtliche Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke des Halbleiters (vgl. Kapitel 4.1.1). Die Existenz dieser Oberflächenzustände (E_{SS} , Abbildung 4.9, mitte) stellt ebenfalls eine mögliche Elektronenquelle für die Reduktion von Metallionen dar, sofern sie auch mit Elektronen besetzt sind. Die nasschemische Passivierung der n -Si(111)-Elektrode mit Wasserstoffatomen durch Ätzen in NH_4F resultiert allerdings in homogenen Oberflächen und damit einer sehr geringen Konzentration an Oberflächenzuständen [7]. Daher spielt dieser Mechanismus im Folgenden, wenn überhaupt, nur eine untergeordnete Rolle.

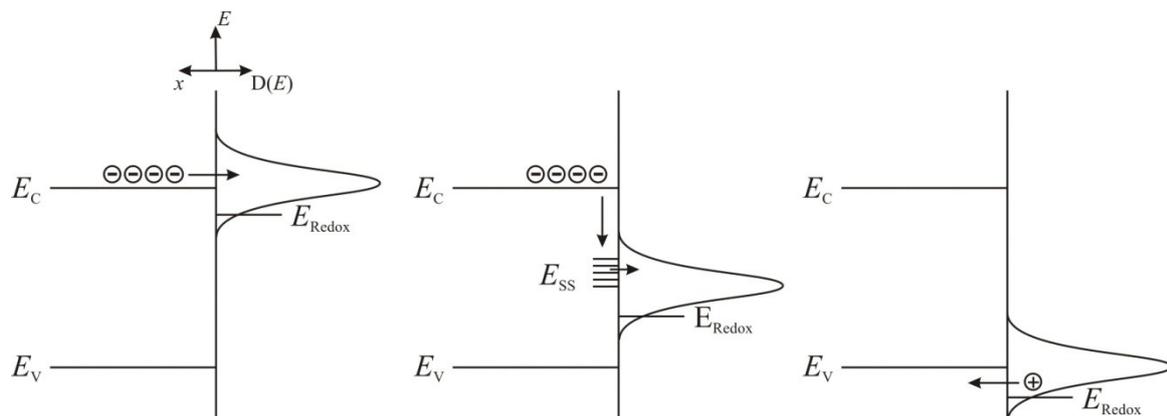


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten der Metallabscheidung am Beispiel eines n -dotierten Halbleiters. Der Elektronentransfer kann über das Leitungsband erfolgen (links), über Oberflächenzustände (mitte) oder durch Löcherinjektion in das Valenzband (rechts).

Nimmt das Gleichgewichtspotential dagegen sehr positive Werte an, wie es bei edlen Elementen der Fall ist, kommt es zu einer Überlappung der freien Zustände auf Lösungsseite mit dem Valenzband der Elektrode (Abbildung 4.9, rechts). Infolgedessen kann es zu einer Injektion von Löchern in das Valenzband des Halbleiters kommen. Im konkreten Fall einer Siliziumelektrode führt das zu einer Schwächung der Si–Si-Bindung und erleichtert somit den nukleophilen Angriff eines Wasser- bzw. Hydroxidmoleküls. Simultan zu der so einsetzenden Oberflächenoxidation findet die Reduktion des Metallkomplexes aus der Lösung statt. Beispielhaft für diesen Mechanismus steht die stromlose Abscheidung von Goldpartikeln auf *p*-Si(111) in Kapitel 4.3.1.

4.2.2 Anfangsstadien der Platinabscheidung auf *n*-Si(111)

Das CV einer potentiodynamischen Abscheidung von Platin auf zwei unterschiedlich präparierten Siliziumoberflächen ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Für eine mit NH₄F behandelte, und somit gestufte Oberfläche (vgl. Kapitel 4.1.2) beginnt die Abscheidung bei ca. $-0.4 V_{SCE}$, wobei sich bei ca. $-0.55 V_{SCE}$ eine Schulter ausbildet, bevor die Stromdichte wieder ansteigt und sein Maximum bei $-0.77 V_{SCE}$ erreicht. Es schließt sich der diffusionskontrollierte Bereich an und auch im Rückscan schreitet die Platinabscheidung bis ca. $-0.4 V_{SCE}$ weiter voran. Verzichtet man auf das Ätzen in NH₄F, und scheidet das Metall auf einer atomar rauen Oberfläche ab (vgl. Abbildung 4.1), so ändert sich das Potential des globalen Maximums der Stromdichte kaum, allerdings beginnt die Reduktion der Platinionen bei negativeren Potentialen und die Schulter bei $-0.55 V_{SCE}$ verschwindet komplett. Das Flachbandpotential für dieses System liegt bei ca. $-0.45 V_{SCE}$ [75]. Da die Reduktion der Platinionen in etwa bei diesem Potential einsetzt, bzw. im Rückscan bei eben diesem Potential stoppt, findet der Ladungstransfer unter Anreicherungsbedingungen über das Leitungsband statt (vgl. Abbildung 4.9, links).

In Bezug auf die Schulter im CV liegt der Schluss nahe, dass ein Zusammenhang mit den Stufenkanten besteht. Bestätigen können dies TM-AFM Bilder, aufgenommen an Luft, nachdem Platin potentiostatisch für 15 s bei $-0.55 V_{SCE}$ auf einer gestuften *n*-Si(111)-Elektrode abgeschieden wurde. Das *inset* in Abbildung 4.10 zeigt eindeutig, dass bei diesem Potential, das der Schulter im CV entspricht, ausschließlich an den Stufenkanten Metall abgeschieden wird (helle Punkte) und die Terrassen an sich völlig frei von

Clustern sind. Im Vergleich zur frisch geätzten Oberfläche (vgl. Abbildung 4.7) besitzt die metallisierte Elektrode jedoch eine hohe Anzahl an Ätzlöchern und unregelmäßigen Stufenkanten. Dafür sind die Chloridionen im Basiselektrolyten verantwortlich, die ein Ätzen der Siliziumatome bewirken können [76].

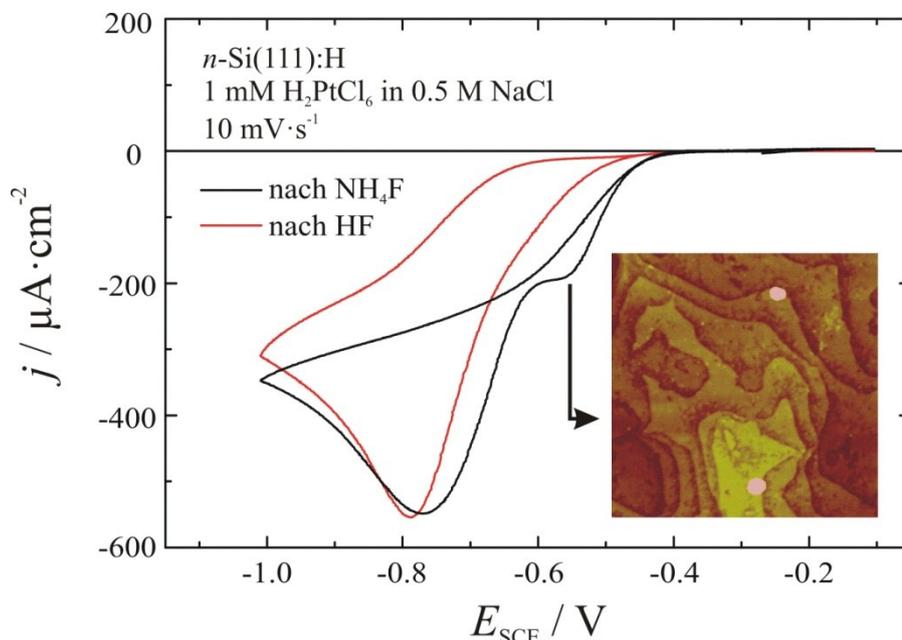


Abbildung 4.10: Elektrochemische Abscheidung von Pt auf *n*-Si(111):H aus 1 mM H_2PtCl_6 Lösung. Die Vorbehandlung des Substrats mit NH_4F bewirkt eine ausgeprägte Schulter im CV bei ca. $-0.55 \text{ V}_{\text{SCE}}$ (schwarz). Endet die Probenpräparation mit dem Ätzen in HF, so fehlt die Schulter und ausschließlich der diffusionskontrollierte Reduktionspeak bei ca. $-0.79 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ist zu beobachten (rot). Das *inset* zeigt eine TM-AFM-Aufnahme ($1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$) an Luft nach der Platinabscheidung bei $-0.55 \text{ V}_{\text{SCE}}$ für 15 s.

Auf der Suche nach Gründen für die bevorzugte Abscheidung an den Stufenkanten liefert die DFT nützliche Erklärungsansätze. Die anfängliche Bildung einer Si–OH-Spezies an einer Stufenkante ist in Abbildung 4.11 (links) modellhaft dargestellt. Der Energiegewinn für die Reaktion



beträgt aus den *ab initio* Rechnungen -3.26 eV und ist daher thermodynamisch gesehen äußerst lukrativ. Aus sterischen Gründen ist die Formation von $\equiv\text{Si-OH}$ -Bindungen besonders an den Stufenkanten begünstigt. Sie könnten als eine Art Anker dienen, die den Chloroplatinat-Komplex aus der Lösung fixieren [75], so den Elektronentransfer erleichtern und damit für die zusätzliche Schulter im CV verantwortlich zeichnen. Aus

experimenteller Sicht zeigen detaillierte XPS-Analysen der frisch geätzten Siliziumoberfläche mittels Synchrotronstrahlung einen Anteil an Si(I)-Komponenten [75], der von $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ bzw. $\equiv\text{Si}-\text{F}$ herrühren kann. Allerdings werden durch das Abspülen der Elektrode nach dem Ätzen die Fluorid-terminierten Oberflächenatome zu einem Großteil hydrolysiert [77]. Die Existenz der OH-Spezies an den Siliziumstufen ist daher sehr wahrscheinlich.

Fügt man nun ein Platinatom hinzu (Abbildung 4.11, rechts), so bindet dieses bevorzugt über den Sauerstoff der OH-Gruppe und das System wird dadurch um weitere -1.52 eV stabilisiert (im Vergleich zu einem isolierten Pt-Atom). Für die entsprechende Wechselwirkung mit einem Kupferatom liefert die Literatur eine Adsorptionsenergie von -1.34 eV [78], was die berechneten Daten für Platin sinnvoll erscheinen lässt.

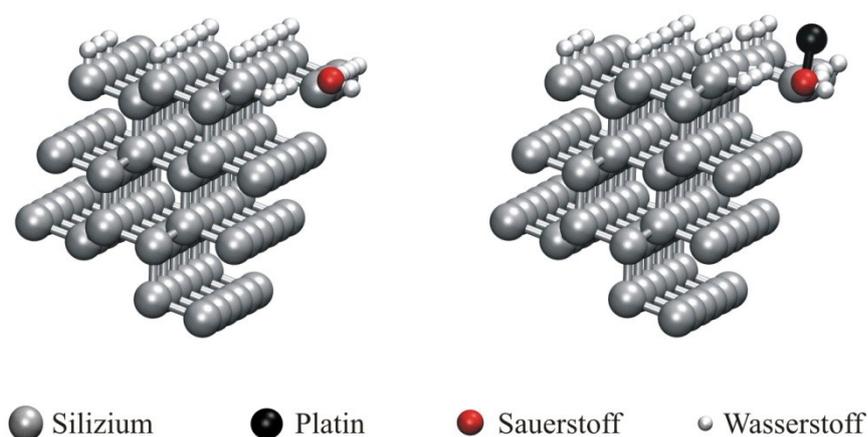


Abbildung 4.11: Modell einer Siliziumoberfläche nach Substitution eines Wasserstoffatoms an der Stufenkante durch eine OH-Gruppe (links), die dann als Anker für die Abscheidung von Platin dienen kann (rechts) [79].

Damit unterstützen die DFT-Rechnungen die experimentellen Befunde über die Anfangsstadien der Platinabscheidung an gestuften Siliziumelektroden. Nicht verschwiegen werden soll an dieser Stelle, dass die Kalkulationen den Elektrolyten nicht mitberücksichtigen und die Wechselwirkung mit dem zunächst geladenen Komplex in Lösung nicht berechnet werden kann. Nichts desto trotz sind die Informationen aus den theoretischen Berechnungen äußerst nützlich. Im Verlauf des folgenden Kapitels werden weitere *ab initio* Kalkulationen für dieses System eine gewichtige Rolle für die Aufklärung der Abläufe an der Halbleiter/Metall-Grenzfläche spielen.

Neben der Morphologie der Oberfläche beeinflusst auch der verwendete Basiselektrolyt die elektrochemische Platinabscheidung. Abbildung 4.12 stellt das elektrochemische Verhalten einer gestuften Si(111)-Oberfläche für einen chlorid- bzw. sulfathaltigen Basiselektrolyt mit neutralem pH-Wert gegenüber. Der Beginn der Metallabscheidung (aus 1 mM H_2PtCl_6) ist durch den Elektrolyten kaum beeinflusst und setzt bei ca. $-0.4 \text{ V}_{\text{SCE}}$ ein. Allerdings steigt der Reduktionsstrom in K_2SO_4 deutlich schneller an, was zu einer positiven Verschiebung des *Peakmaximums* zu $-0.69 \text{ V}_{\text{SCE}}$ bei einer Stromdichte von ca. $830 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ führt. Die bevorzugte Abscheidung an den Stufenkanten bleibt auch in sulfathaltiger Lösung erhalten und ist durch ein lokales Maximum der Stromdichte bei ca. $-0.54 \text{ V}_{\text{SCE}}$ gekennzeichnet.

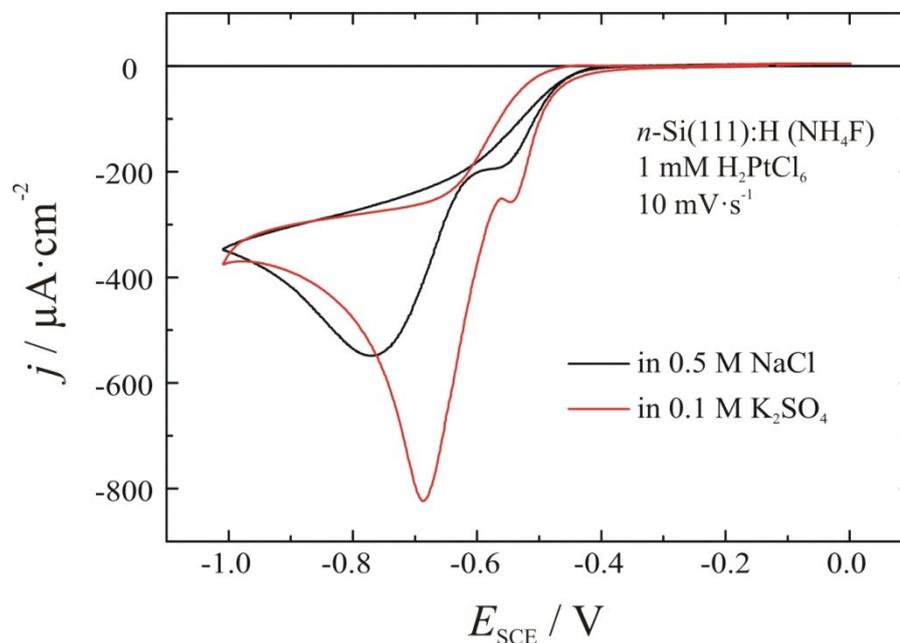


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der elektrochemischen Platinabscheidung vom Basiselektrolyten. Durch die Verwendung von K_2SO_4 (rot) verschiebt sich das *Peakmaximum* um ca. 0.1 V zu positiveren Potentialen bei gleichzeitiger Erhöhung der maximalen Stromdichte.

Die höheren Stromdichten und schmalere Halbwertsbreiten können durch einen größeren Diffusionskoeffizienten des Platinkomplexes in chloridfreien Elektrolyten erklärt werden. Im Falle von linearer Diffusion an eine planare Elektrodenoberfläche kann der Diffusionskoeffizient D aus einem Strom-Zeit-Transienten (Abbildung 4.13, *inset*) und der Cottrell-Gleichung bestimmt werden [80]:

$$j = - \frac{z \cdot F \cdot c^0 \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4.2)$$

mit $z = 4$

$$F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c^0 = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Trägt man die Stromdichte j gegen $t^{-0.5}$ auf, so erhält man einen linearen Abfall aus dessen Steigung, bei bekannter Anzahl z der ausgetauschten Elektronen und der Konzentration des Platinsalzes in Lösung c^0 , der Diffusionskoeffizient berechnet werden kann.

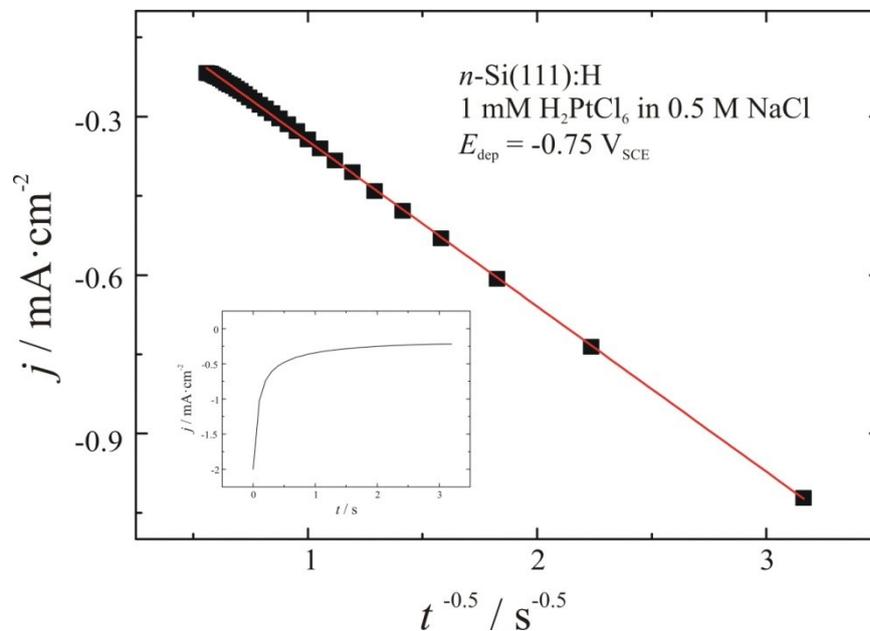


Abbildung 4.13: Die Auftragung nach Cottrell liefert ein lineares Verhalten für die Abscheidung von Pt aus $1 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ in 0.5 M NaCl . Als *inset* ist der entsprechende Transient aufgeführt.

Die Ergebnisse aus Tabelle 4.1 untermauern den Eindruck der Zyklovoltammogramme. Sind Chloridionen im Überschuss vorhanden, so sinkt D um etwa eine Größenordnung gegenüber K_2SO_4 bei identischer Platinsalzkonzentration. Im Vergleich zu den Literaturwerten fallen die hier ermittelten Diffusionskoeffizienten für beide Elektrolyte etwas geringer aus. Entscheidend ist jedoch, dass der Trend mit den zitierten Quellen übereinstimmt. Die Abweichungen liegen in einem vertretbaren Rahmen unter der Berücksichtigung einer nicht exakt definierten Umgebungstemperatur, da ohne

Thermostat gemessen wird. Des Weiteren unterscheiden sich vermutlich die Zellgeometrien der jeweiligen Versuchsanordnungen, was ebenfalls Einfluss auf die Andiffusion der Platinkomplexe aus der Lösung hin zur Elektrodenoberfläche nehmen kann.

Tabelle 4.1: Diffusionskoeffizienten der Platinkomplexe bei Abscheidung aus 1 mM H_2PtCl_6 Lösung in Abhängigkeit des Basiselektrolyten.

Basiselektrolyt	Cottrell-Steigung m [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Diffusionskoeffizient D [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]	Literaturwert D [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
0.5 M NaCl	$-3.1312\cdot 10^{-4}$	$2.07\cdot 10^{-6}$	$4.50\cdot 10^{-6}$ [81]
0.1 M K_2SO_4	$-6.9600\cdot 10^{-4}$	$1.02\cdot 10^{-5}$	$1.38\cdot 10^{-5}$ [82]

Die nach der Platinabscheidung gebildete Halbleiter/Metall-Grenzschicht wird im folgenden Abschnitt experimentell und mithilfe weiterer theoretischer Rechnungen näher charakterisiert.

4.2.3 Charakterisierung der Grenzschicht Silizium/Platin: Theorie und Experiment

Die elektrochemische Metallabscheidung auf H-terminierten Siliziumelektroden führt zur Ausbildung einer dünnen Oxidschicht zwischen Metall und Substrat, sofern in einem fluoridfreien Elektrolyt gearbeitet wird [75]. Um die Prozesse während der elektrochemischen Platinabscheidung von möglichen stromlosen Abläufen unterscheiden zu können, kommt eine Kontrollprobe zum Einsatz. Diese steht für die gleiche Zeit in Kontakt mit dem Metallsalzelektrolyt wie die Probe, auf der Platin abgeschieden wird. Allerdings operiert sie stets stromlos, befindet sich also am OCP (engl.: *open circuit potential*). Platin ist ein Edelmetall und besitzt daher ein positives Redox-Potential, welches abhängig vom pH-Wert in etwa auf Höhe der Valenzbandkante des Siliziums liegt. Damit ist die stromlose Abscheidung durch Injektion von Löchern (vgl. Kapitel 4.2.1) im Bereich des Möglichen und wird auch für einige Systeme beobachtet [7]. Die XP-Detailspektren aus Abbildung 4.14 (rot) schließen jedoch eine stromlose Platinabscheidung unter den hier gegebenen Versuchsbedingungen aus. Zum einen ist im

Si $2p$ Detailspektrum kein signifikanter Beitrag oxidiertes Siliziumatome zu erkennen (Abbildung 4.14, links, rot), der jedoch bei einer vorliegenden Löcherinjektion durch den Platinkomplex in Lösung vorhanden sein müsste. Zum anderen liefert auch die Pt $4f$ Region keinen Hinweis auf eine stromlose Platinabscheidung am OCP (Abbildung 4.14, rot, unten), das ca. $-0.2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ beträgt. Die Gründe hierfür sind auf der Substratseite eine wohldefinierte, H-terminierte Siliziumelektrode, die kaum Oberflächenzustände besitzt und daher auch in Kontakt mit Elektrolyten bis pH 8 relativ stabil ist [7]. Auf Lösungsseite bewirkt der Basiselektrolyt NaCl (0.5 M) eine Stabilisierung des Hexachloroplatinat-Komplexes durch die Chlorid-Ionen im Überschuss.

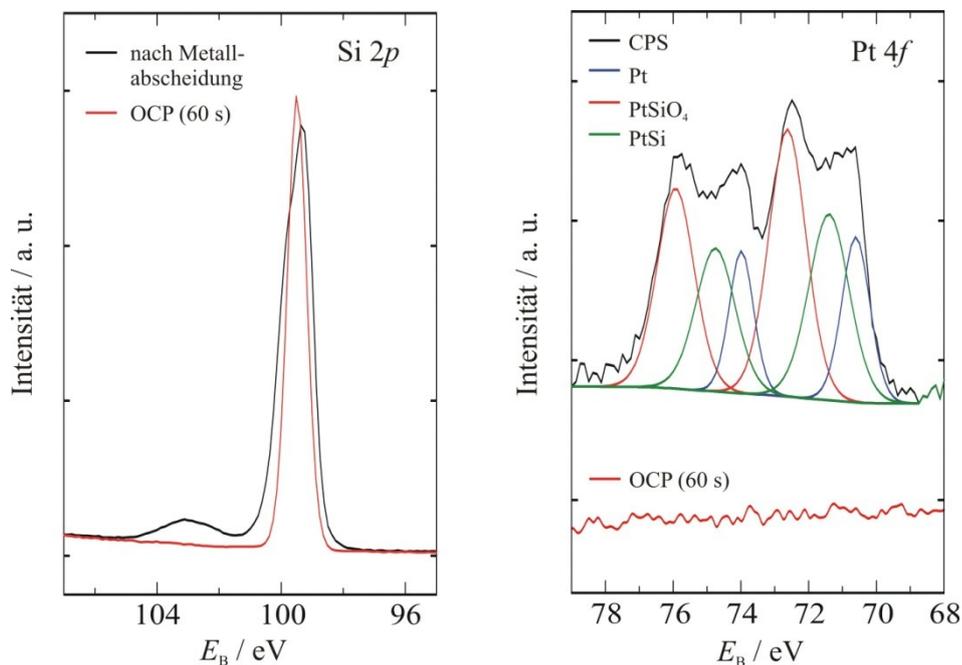


Abbildung 4.14: Detailspektren der Si $2p$ (links) und Pt $4f$ Region (rechts). Die Platinabscheidung führt bekanntermaßen zur Bildung einer SiO_2 -Schicht (Si $2p$, schwarz), allerdings findet dieser Prozess nicht am OCP statt (rot). Nach der elektrochemischen Abscheidung von ca. $3 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ (aus $1 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ in 0.5 M NaCl) bei $E_{\text{dep}} = -0.55 \text{ V}_{\text{SCE}}$ sind drei Pt-Komponenten zu fitten, die mit steigender Bindungsenergie metallischem Platin (blau), Platinsilizid (grün) und Platinsilikat (rot) zuzuordnen sind. Der Kontakt mit dem Elektrolyten am OCP führt zu keiner detektierbaren Metallabscheidung auf n -Si(111) (rot, unten).

Nach der elektrochemischen Platinabscheidung wird hingegen ein Teil der Si $2p$ Elektronen bei höheren Bindungsenergien detektiert. Da die Zeit, in der die Elektrode in Kontakt zum Metallsalzelektrolyten steht, in etwa der Messung am OCP entspricht, muss die Oxidation im Zusammenhang mit der elektrochemischen Reduktion von Platinionen stehen. Die Oxidkomponente des Si $2p$ Signals bei 103.0 eV ist ebenfalls in Einklang mit den Resultaten von Danyluk und McGuire, die in Anwesenheit von Platin den Oxidpeak

bei 103.3 eV, statt bei 104.3 eV im Falle von reinem SiO₂, detektieren [83]. Allerdings ist dies nur ein schwaches Indiz für eine Platinabscheidung, da auch thermisch gewachsenes Oxid auf Silizium bei ähnlichen Bindungsenergien detektiert wurde [84]. Den eindeutigen Nachweis von Platin auf der Oberfläche liefert das Pt 4f Signal in Abbildung 4.14 (rechts). Bevor jedoch näher auf die Interpretation der experimentellen Daten eingegangen wird, sollen Ergebnisse der Computerchemie vorgestellt werden, aufgrund derer die Proben präpariert wurden [85].

Durch das vorhandene Oberflächenoxid ergibt sich für das Platinatom in den DFT-Rechnungen eine weitere Bindungsmöglichkeit (vgl. Abbildung 4.15, links), die in etwa so stabil ist wie die Bindung an die ≡Si–OH-Gruppe aus Abbildung 4.11 (de facto sogar 0.05 eV stabiler). Die kinetische Barriere für diesen Prozess kann mit 0.65 eV nicht vernachlässigt werden, ist aber experimentell zugänglich, zumal auch ein weiteres Platinatom aus Lösung für die Adsorption an diesem Platz in Frage kommt. Dieser Befund allein ist nicht sonderlich spektakulär, der Weg den das Atom anschließend einschlägt ist allerdings bemerkenswert.

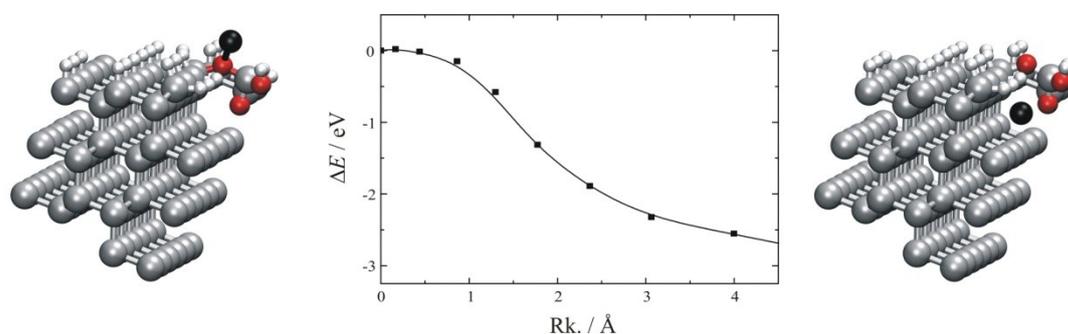


Abbildung 4.15: Das Energieprofil, berechnet mittels NEB-DFT (engl.: *nudged elastic band*), für die Absorption eines Platinatoms in eine oxidierte Siliziumoberfläche weist keinerlei Barrieren auf [79].

Das in Abbildung 4.15 schwarz dargestellte Platinatom wandert von der Oberfläche in das Siliziumsubstrat hinein, und zwar ohne dass es eine Barriere überwinden muss. Das Energieprofil in Abbildung 4.15 ist in Abhängigkeit der Reaktionskoordinate zwischen Anfangs- und Endzustand aufgetragen. Daraus ist zu erkennen, dass der Prozess nicht nur barrierefrei von statten geht, sondern das System durch den Einbau des Platinatoms in das Kristallvolumen einen enormen Energiegewinn von ca. 2.6 eV erfährt. Demnach ist den DFT-Rechnungen zufolge die Bildung einer klaren Grenze zwischen Halbleiter und

Metallpartikeln nicht sehr wahrscheinlich. Vielmehr werden Platinatome, die sich während des Anfangsstadiums der Abscheidung auf einer partiell oxidierten Siliziumoberfläche befinden, bestrebt sein in das Innere des Kristalls vorzudringen. Nicht nur die Überwindung des Oberflächenoxids, sondern auch die weitere Diffusion in das Siliziumvolumen ist für ein Platinatom den Rechnungen zufolge barriereelos. Vor allem unter UHV-Bedingungen und unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen sind verschiedene Platinspezies in Silizium intensiv untersucht. Sie reichen von substitutionellem Platin [86–88] über Platin-Paare [80, 81] und Pt₆-Cluster [91] hin zu Pt–H- [92–96] bzw. Pt-Oxid-Komplexen [97].

Die experimentelle Charakterisierung der Oberflächenzusammensetzung und die damit verbundene Bestätigung der theoretischen Berechnungen gelingt in diesem Fall mithilfe von XPS. Die Photoelektronen der Platinatome in Wechselwirkung mit Siliziumatomen, bzw. in Wechselwirkung mit Siliziumoxid, besitzen aufgrund der daraus folgenden positiven Partialladung verglichen mit metallischem Platin eine höhere Bindungsenergie [83]. Um eine Abschirmung der Spezies an der Grenzfläche Platin/Silizium durch den darüber liegenden Metallcluster so gering wie möglich zu halten sind nur geringe Mengen abgeschieden worden. Abbildung 4.14 zeigt die Detailspektren der Pt 4f Region nach der Abscheidung von ca. 3 mC·cm⁻² bei -0.55 V_{SCE} (oben). Die metallisierte Probe lässt tatsächlich mehrere Platinspezies erkennen. Neben dem Signal der Pt 4f_{7/2} (4f_{5/2}) Elektronen für metallisches Platin bei 70.6 eV (74.0 eV, blau) können zwei weitere Komponenten identifiziert werden, die zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Der Vergleich mit Literaturwerten legt nahe, dass es sich um Platinsilizid bei 71.4 eV (74.7 eV, grün) und Platinsilikat bei 72.6 eV (75.9 eV, rot) handelt. Danyluk und McGuire zeigen die gleichen Trends in der chemischen Verschiebung des Pt 4f Signals, allerdings wurde das Metall hier aufgedampft bzw. aufgesputtert und anschließend erhitzt [83]. Nach (photo)elektrochemischer Metallabscheidung ist die Bildung einer Platinsilizid-Spezies auf p-Si(111) dokumentiert [98]. Für n-dotierte photoelektrochemische Solarzellen sind bereits Phänomene bekannt, die sich auf die hier beschriebenen Platin-Komponenten an der Grenzschicht zum Siliziumsubstrat zurückführen lassen [15].

Die beschriebene positive Partialladung der Platinatome einer Platinsilizid-Schicht ruft dementsprechend eine negative Partialladung am Silizium hervor. Ein Indiz hierfür ist die

Verschiebung des Si $2p_{3/2}$ Signals in Abbildung 4.14 (links) um 0.2 eV zu niedrigeren Bindungsenergien, von 99.5 eV (rot) auf 99.3 eV (schwarz). Die Interpretation des Si $2p$ Signals ist jedoch nicht eindeutig, da das detektierte Signal eine Überlagerung verschiedener Siliziumoxidationsstufen darstellt und die Auflösung des Spektrometers zu gering ist, um präzise zwischen den einzelnen Silizium-Komponenten zu unterscheiden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass dieses Kapitel als Beispiel für eine gewinnbringende Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment dienen kann. Zyklische Voltammetrie in Kombination mit AFM-Bildern legen den Schluss nahe, dass die Stufenkanten der n -Si(111)-Oberfläche bevorzugte Nukleationszentren darstellen. DFT-Rechnungen unterstützen die experimentellen Befunde und implizieren eine Absorption von Platinatomen in den Kristall. Motiviert durch diese Daten konnten mithilfe der XP-Spektroskopie tatsächlich zwei weitere Platinspezies detektiert werden, die nach dem Vergleich mit Literaturwerten Platinsilizid, bzw. -silikat zuzuschreiben sind. Damit bildet sich unter diesen elektrochemischen Abscheidungsbedingungen keinesfalls eine scharf definierte Metall/Oxid/Halbleiter-Grenzfläche aus, sondern es konnte vielmehr gezeigt werden, dass Platin nach elektrochemischer Abscheidung bei Raumtemperatur in der Lage ist, Silizide bzw. Silikate zu bilden. Die Natur der gebildeten Oberflächenzusammensetzung ist von entscheidender Bedeutung für die elektronischen [15] bzw. elektrochemischen Eigenschaften einer metallisierten Halbleiterelektrode. Letzteres wird in Kapitel 4.3 deutlich, in dem die Änderungen der Zusammensetzung der Halbleiter/Metall-Grenzschicht in Zusammenhang mit den entsprechend veränderten (photo)elektrochemischen Eigenschaften gebracht werden.

4.3 Silizium als Photokathode

Die Realisierung der Wasserstoffgewinnung durch eine umweltfreundliche Spaltung von Wasser mithilfe des Sonnenlichts wurde schon Mitte der 90er zum „Heiligen Gral“ der Energiegewinnung erklärt [99]. Gesucht werden möglichst günstige, ungiftige Absorbermaterialien, die korrosionsbeständig sind und selbstverständlich die geeignete Position der Bandkanten besitzen, um möglichst effizient Wasser in seine Elemente aufzuspalten. Silizium erfüllt einige dieser Punkte. Das natürliche Vorkommen auf der Erde ist nahezu unerschöpflich, es ist nicht toxisch und unter kathodischen Bedingungen auch korrosionsbeständig. Die Positionen der Valenz- bzw. Leitungsbander sind in Abbildung 4.16 für einige Halbleiter aufgeführt.

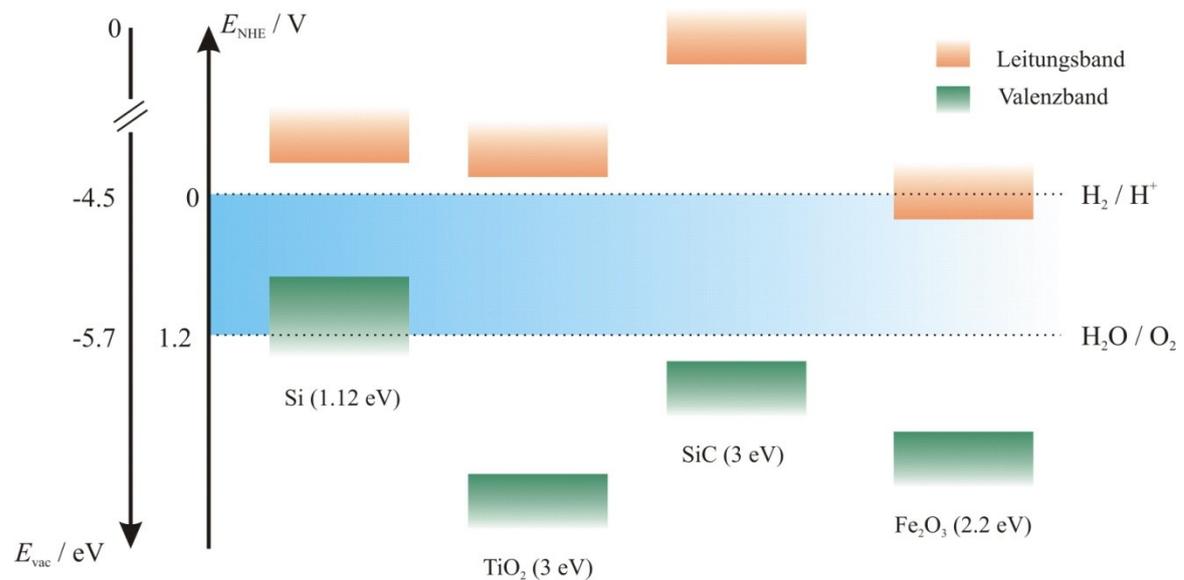


Abbildung 4.16: Positionen der Valenz- und Leitungsbandkanten für einige Halbleitermaterialien relativ zu den Redox-Potentialen der Wasserstoff und Sauerstoffentwicklung.

Daraus geht auf den ersten Blick hervor, dass die Bandlücke von Silizium zu klein, ist um Wasser spalten zu können. Allerdings besteht die Möglichkeit, sowohl die Kathode als auch die Anode unter Belichtung zu betreiben, was auch die Verwendung von Materialien mit Bandlücken $< 2 \text{ eV}$ zulässt [27]. Wie bereits einleitend erwähnt, resultiert daraus eine effizientere Nutzung des solaren Spektrums, da auch die niederenergetische Strahlung im sichtbaren Bereich zur Erzeugung von Elektron/Loch-Paaren führt. Daher sind *p*-dotierte Siliziumelektroden für Tandemsysteme durchaus von Interesse. Die elektrochemische

Wasserstoffentwicklung auf H-terminierten Siliziumoberflächen ist allerdings denkbar ungeeignet, wie in Kapitel 4.1.1 bereits gezeigt wurde. Die Abscheidung von metallischen Co-Katalysatoren bewirkt jedoch eine beträchtliche Verschiebung des *onset*-Potentials in positive Richtung [100–104].

Der folgende Abschnitt stellt eine schnelle und einfache Methode zur stromlosen Abscheidung von Goldnanopartikeln vor, die wiederum mit geringsten Mengen von Platin bzw. Palladium dekoriert werden können. Die Trennung in zwei separate Abscheidungsschritte ist dabei entscheidend. Die Präsenz von Platin- bzw. Palladiumionen während der Goldabscheidung führt zum völligen Verlust der Photoaktivität. Die HER dient als eine Testreaktion, die die Zusammensetzung der Halbleiter/Metall-Grenzschicht in Beziehung zur (photo)elektrochemischen Aktivität der jeweiligen Elektrode setzt [105].

4.3.1 Stromlose Abscheidung von Gold-Nanopartikeln auf *p*-Si(111)

Das Redox-Potential von Au/AuCl₃ liegt mit +1.5 V_{NHE} [106] deutlich positiver als die Valenzbandkante von Silizium (ca. +0.6 V_{NHE} [107], vgl. Abbildung 4.16). Dem Gerischer-Modell zufolge überlappen die besetzten Zustände auf Seiten des Halbleiters mit den freien Zuständen des Goldkomplexes in Lösung, wodurch es zur Metallabscheidung bei gleichzeitiger Oxidation der Siliziumoberfläche kommt [7]. Die experimentelle Bestätigung liefern die Si 2*p* und Au 4*f* Detailspektren in Abbildung 4.17 nach einer Abscheidungsdauer von $t_{\text{dep}} = 5$ s in 0.5 mM AuCl₃ Lösung. Neben elementarem Silizium bei Si 2*p*_{3/2} (2*p*_{1/2}) = 99.3 eV (100.0 eV) ist der Beitrag der Oxidkomponenten mit dem Maximum bei 103.3 eV zu erkennen. Durch die Ausbildung der Passivierungsschicht ist der Prozess der Goldabscheidung selbstlimitierend, da kein Fluorid in Lösung vorhanden ist, welches das gebildete Oxid wieder auflösen könnte. Die maximale Goldbeladung ist nach ca. 1 min in 0.5 mM AuCl₃ Lösung erreicht. Das Signal von Au 4*f*_{7/2} (4*f*_{5/2}) bei 84.0 eV (87.6 eV) spricht für die Abscheidung von metallischem Gold. Ähnliche Arbeiten auf *p*-Si(100) konnten zeigen, dass sich an der Metall/Halbleiter-Grenzfläche eine Au_xSi-Schicht ausbildet [108]. Der Nachweis gelang in diesem Fall über das schichtweise Abtragen der Probe. Das Vorhandensein einer solchen Silizidkomponente kann für den vorliegenden Fall nicht ausgeschlossen werden,

allerdings ist die Konzentration gegenüber der metallischen Spezies verschwindend gering und wird daher überlagert (vgl. Abbildung 4.17). Das ändert sich in Kapitel 4.3.3, wo ein eben solches Silizid in den Vordergrund rückt. Bei aufgedampften Goldfilmen auf Silizium kann durch Diffusion von Si-Atomen eine SiO_2 -Schicht auf der Goldoberfläche entstehen [109]. Weder für $p\text{-Si}(100)$ [108] noch für das hier untersuchte $p\text{-Si}(111)$ konnte dies beobachtet werden.

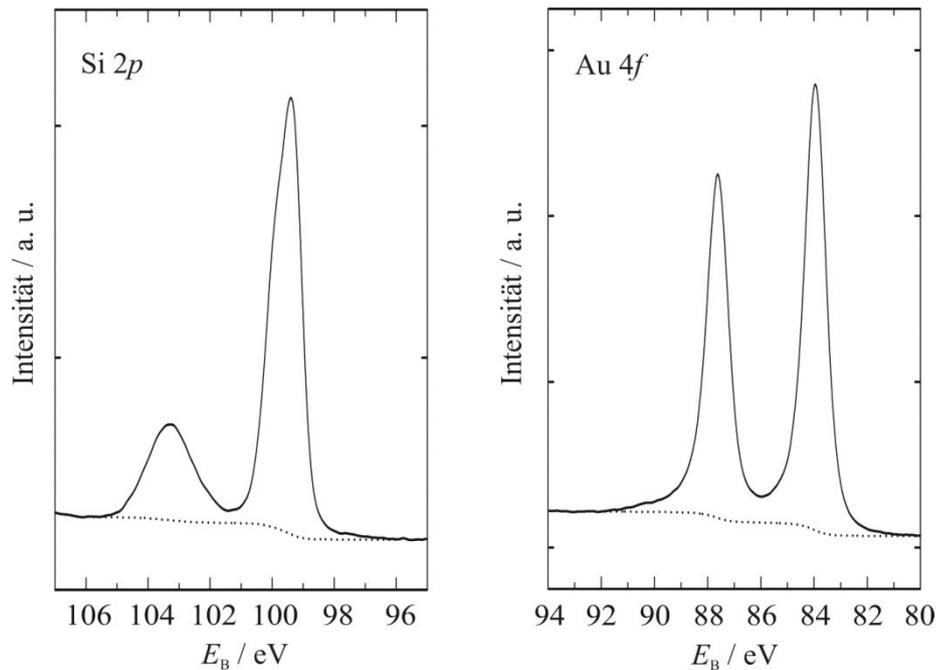


Abbildung 4.17: Detailspektren der Si 2*p* (links) und Au 4*f* Region (rechts) einer frisch geätzten $p\text{-Si}(111)$ -Elektrode nach 5 s in 0.5 mM AuCl_3 -Lösung.

Die Abscheidungsdauer von 5 s (in 0.5 mM AuCl_3) wurde aufgrund der entsprechenden elektrochemischen Charakterisierung gewählt, da für diese Bedingungen das *onset*-Potential für die HER die positivsten Werte erreichte. In Abbildung 4.18 ist die metallisierte $p\text{-Si}(111)$ -Elektrode (schwarz) in Vergleich gesetzt mit einer frisch geätzten, somit H-terminierten Probe (blau) und einem massiven Au(111)-Kristall (rot). Der positive Effekt der Metallcluster ist auf den ersten Blick zu erkennen. Unter Belichtung gewinnt die modifizierte Halbleiterelektrode ca. 0.3 V gegenüber dem reinen Metall und sogar 0.5 V im Vergleich mit der H-terminierten Oberfläche. Die erreichte Grenzstromdichte von ca. $12 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ hängt von der Intensität des eingestrahlt Lichts und damit von der Konzentration erzeugter Elektronen ab. Negativ fällt auf, dass der Anstieg der Stromdichte ein lineares Verhalten aufweist im Gegensatz zum

exponentiellen Anstieg für die Au(111)-Elektrode. Das ist ein Hinweis auf einen zusätzlichen Widerstand im System, welcher durch die bereits beschriebene Oxidschicht zwischen Metall und Halbleiter hervorgerufen wird. Die Oxidschicht kann allerdings selbst bei Anwesenheit von Fluoridionen in Lösung nicht vollständig vermieden werden [110] und tritt auch bei elektrochemischer Metallabscheidung auf (vgl. Kapitel 4.2 und [75]). Später in diesem Kapitel wird allerdings deutlich, dass die Barrierschicht neben dem unerwünschten Widerstand auch unabdingbar für die Photoaktivität des gesamten Systems ist. Die Dicke der Oxidschicht kann über die Intensitäten des Si $2p$ Spektrums und den Detektionswinkel θ (siehe Kapitel 3.3) wie folgt berechnet werden [111]:

$$d_{\text{SiO}_2} = \lambda_{\text{SiO}_2} \cdot \cos\theta \cdot \ln \left(1 + \frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}} \cdot \frac{I_{\text{Si}}^0}{I_{\text{SiO}_2}^0} \right) \quad (4.3)$$

mit d_{SiO_2} : Oxiddicke [nm]

$\frac{I_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{Si}}}$: Verhältnis der integrierten Beiträge von SiO_2 bzw. Si^0

$\lambda_{\text{SiO}_2} = 2.6 \text{ nm}$

(mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in SiO_2 für Al K_α -Strahlung) [112]

$\frac{I_{\text{Si}}^0}{I_{\text{SiO}_2}^0} = 1.22$

(Intensitätsverhältnis von reinem Si und reinem SiO_2 für Al K_α -Strahlung) [112]

In Tabelle 4.2 sind die Oxiddicken nach verschiedenen Präparationsmethoden aufgelistet. Daraus ist zu entnehmen, dass die frisch geätzte Probe nach 5 s in 0.5 mM AuCl_3 Lösung eine ca. 0.67 nm dicke SiO_2 -Schicht besitzt. Das ist vergleichbar mit Oxiddicken nach der elektrochemischen Metallabscheidung auf Silizium [113].

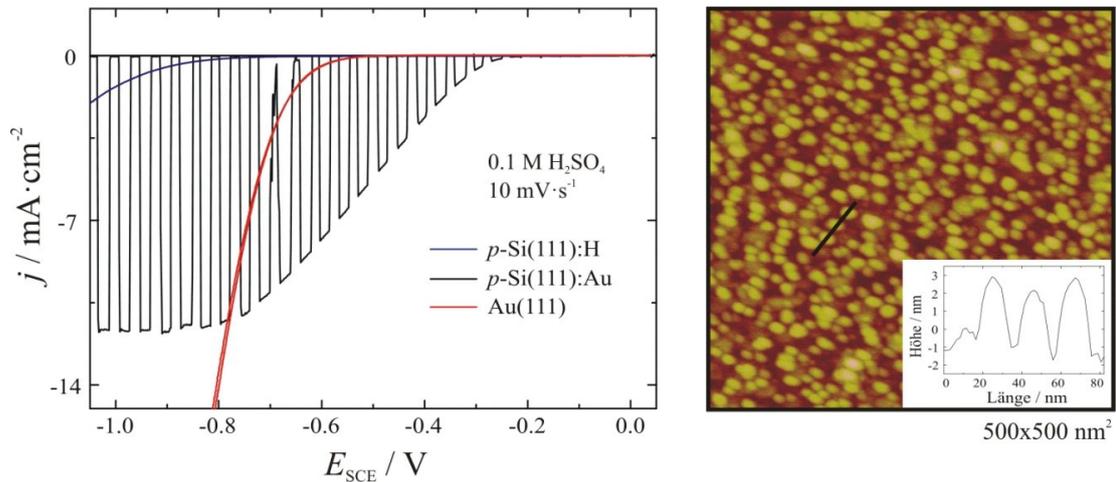


Abbildung 4.18: Einfluss der Au-Nanopartikel auf die photo-induzierte HER auf p -Si(111) (schwarz). Im Vergleich dazu die CVs für eine H-terminierte Oberfläche (blau) und einen massiven Au(111)-Kristall. Rechts die Topographie der Elektrode nach der Goldabscheidung ($t_{\text{dep}} = 5$ s) dargestellt durch ein TM-AFM Bild aufgenommen an Luft.

Auf der rechten Seite in Abbildung 4.18 ist eine gleichmäßige Verteilung der Goldpartikel zu erkennen. Die Höhe der stromlos abgeschiedenen Goldcluster beträgt ca. 3 nm bei einem Durchmesser von etwa 20 nm. Verlängert man die Abscheidungszeit, so wachsen die Cluster zusammen, ohne dass sich die Partikeldichte stark verändert. Das deutet auf einen instantanen Wachstumsmodus hin, wie er für die stromlose Goldabscheidung auch auf p -Si(100) gefunden wird [108]. Für die elektrochemische Abscheidung von Gold auf n -dotiertem Silizium findet sich hingegen ein progressives Keimwachstum [104, 105]. Eine Verringerung der Konzentration des Goldsalzes bewirkt bei konstanter Abscheidungsdauer eine Verringerung der Partikeldichte bei vergleichbarer Clustergröße, was sich negativ auf die photoelektrochemische HER auswirkt.

4.3.2 Stromlose Abscheidung von Platin bzw. Palladium auf Gold-Nanopartikeln

Gold zählt bekanntermaßen nicht zu den aktivsten Katalysatoren für die HER [116]. Die sehr schnelle und einfache Präparation macht das System dennoch interessant, denn von Arbeiten an polykristallinen [117] und einkristallinen Goldelektroden [118] ist bekannt, dass sich durch ebenfalls stromlose Abscheidung Platin- bzw. Palladium-Submonolagenäquivalente aufbringen lassen, die eine Steigerung der Aktivität für die Wasserstoffentwicklung zur Folge haben. Die Redox-Potentiale von Platin und Palladium

liegen weniger positiv als das von Gold. Abhängig vom pH-Wert der Lösung und der Wahl des Lösungsmittels sind die Redox-Potentiale in der Nähe des Valenzbandes lokalisiert. Auch die Konzentration von Oberflächenzuständen ist im Vergleich zu den *n*-dotierten Elektroden (siehe Kapitel 4.1.1 und 4.1.2) erhöht. So ist es in der Tat möglich, unter den beschriebenen Bedingungen, die Metalle direkt auf dem Siliziumsubstrat abzuscheiden, allerdings in nur geringsten Mengen, die kaum mithilfe von XPS nachgewiesen werden konnten. Infolgedessen gelingt auf diese Weise keine nennenswerte Aktivitätssteigerung bezüglich der HER.

In der Literatur finden sich bereits Möglichkeiten zur stromlosen Platinabscheidung auf Gold, z.B. durch die Zugabe eines Reduktionsmittels wie Fe(II) [119]. Kye *et al.* beschreiben die Steigerung der photoelektrokatalytischen Aktivität der HER an Goldpartikeln auf *p*-Si(100), die mit Platinmonolagen überzogen sind. In einem ersten elektrochemischen Schritt wird hier eine Kupfermonolage auf Gold mittels *upd* (engl.: *under potential deposition*) abgeschieden, die anschließend über galvanische Verdrängung durch das edlere Platin ersetzt wird [120]. Die im Folgenden beschriebene Methode erreicht vergleichbare Resultate mit dem Einsatz einer geringeren Menge an Platin und ohne den zusätzlichen Schritt der Kupferabscheidung. Außerdem kann während der Goldabscheidung auf die Verwendung von Fluorid verzichtet werden.

Nach der bereits beschriebenen Abscheidung der Goldnanopartikel taucht man den *wafers* ohne Potentialkontrolle in eine zweite Metallsalzlösung. Im Falle von Platin ist das eine wässrige 0.1 mM H₂PtCl₆-Lösung mit $t_{\text{dep}} = 60$ s. Das gründliche Spülen nach dem Bad in der Metallsalzlösung garantiert, dass keine Platinionen mit in die elektrochemische Zelle transferiert werden. Dennoch gelingt es so geringste Mengen von Platin auf den Goldclustern abzuscheiden. Der zugrundeliegende Mechanismus ist noch nicht verstanden. So besteht die Möglichkeit, dass das Goldsubstrat die nötigen Elektronen zur Verfügung stellt, was aus thermodynamischer Sicht allerdings nicht favorisiert wäre. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass solche dynamischen Prozesse aufgrund von Fluktuationen der Elektronendichte beispielsweise an *kink sites* stattfinden. Nichtsdestotrotz findet sich reduziertes Platin auf der Goldoberfläche und die katalytische Aktivität der Proben ist deutlich erhöht. Das *onset*-Potential für die photo-induzierte HER verschiebt sich um weitere 0.12 V zu positiveren Werten, wobei die Grenzstromdichte von ca. 12 mA·cm⁻² erhalten bleibt, wie in Abbildung 4.19 (links) zu sehen ist. Aus den

gehoppten Messungen geht auch hervor, dass sich der Dunkelstrom nur marginal erhöht. Das lineare Verhalten im Stromanstieg ist sehr ähnlich der vergoldeten Siliziumelektrode. Das legt den Schluss nahe, dass sich die oxidierte Grenzschicht zwischen Metall und Halbleiter durch den zusätzlichen Modifikationsschritt nicht entscheidend verändert hat.

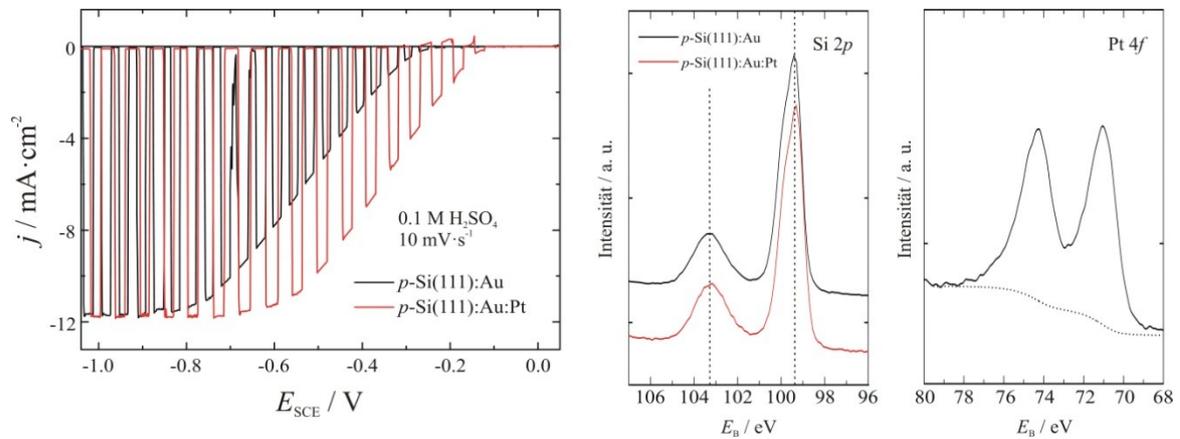


Abbildung 4.19: Durch das Eintauchen der mit Goldclustern modifizierten Proben (schwarz) in 0.1 mM H_2PtCl_6 ($t_{\text{dep}} = 60$ s) gewinnt man ca. weitere 0.12 V (rot). XP-Detailspektren bestätigen die Abscheidung von metallischem Platin, ohne dass sich das Oxidationsignal des Siliziums im Vergleich zur Goldabscheidung merklich ändert.

Die Untersuchung der Probe nach 60 s in H_2PtCl_6 (0.1 mM) mittels XPS bestätigt die Platinabscheidung durch das Pt $4f_{7/2}$ ($4f_{5/2}$) Signal bei 71.0 eV (74.4 eV). Die Diskrepanz von 0.3 eV zum Signal der Platinpartikel, die direkt auf Silizium abgeschieden wurden (vgl. Kapitel 4.2), spricht für eine Abscheidung auf den Goldclustern, was der Vergleich mit der Literatur bestätigt [121]. Das Si $2p$ Signal bleibt, in Übereinstimmung mit den elektrochemischen Messungen, durch die Platinabscheidung nahezu unverändert (Abbildung 4.19, Mitte). Die daraus berechnete Oxiddicke von ca. 0.7 nm stimmt mit der nach der Goldabscheidung ebenfalls überein (vgl. Tabelle 4.2).

Analog dazu verläuft die Palladiumabscheidung auf den Goldclustern. Gegenüber den Goldpartikeln kann die Aktivität bezüglich der HER gesteigert werden, wobei keine Verbesserung gegenüber den platinisierten Clustern zu beobachten ist (Abbildung 4.20, links). Die Menge an abgeschiedenem Palladium steigt mit t_{dep} an. Allerdings ist zu beobachten, dass ein Optimum bezüglich des *onset*-Potentials der HER für t_{dep} von ca. 60 s durchlaufen wird. Die Pd $3d_{5/2}$ ($3d_{3/2}$) Photoelektronen werden hier bei 335.1 eV (340.5 eV) detektiert (Abbildung 4.20, rechts), wie es für Submonolagen von Pd auf Au bekannt ist [122]. Deutlich kürzere bzw. längere Abscheidungszeiten resultieren in

negativeren *onset*-Potentialen. Untersuchungen an Einkristallsystemen ergeben ebenfalls, dass es ein Optimum für die Oberflächenkonzentration von Palladium bezüglich der HER gibt, wofür die Existenz von besonders aktiven Palladiummonomeren verantwortlich gemacht wird [123]. Der direkte Nachweis dieser Monomere ist in diesem Zusammenhang nicht möglich und so könnten auch Di-/Trimere die aktive Spezies sein. DFT-basierte Rechnungen liefern diesbezüglich optimale Werte für die Adsorptionsenergie von Wasserstoff [124]. In jedem Fall stimmen die Befunde der photoelektrokatalytischen Messungen dieser Arbeit mit den Ergebnissen an Einkristallen qualitativ überein. Neben t_{dep} beeinflusst auch die verwendete Metallsalzlösung die Menge des abgeschiedenen Metalls (vgl. Tabelle 4.2). Für konstante t_{dep} scheidet sich aus chloridhaltiger Lösung (0.1 mM PdCl₂ in 0.05 M HCl) nur etwa ein Neuntel der Menge an Palladium ab, verglichen mit sulfathaltiger Lösung (0.1 mM PdSO₄ in 0.05 M H₂SO₄). Verantwortlich dafür ist der [PdCl₄]²⁻-Komplex, der auf der Goldoberfläche stark adsorbiert, und so die Palladiumabscheidung bei sehr positiven Potentialen blockiert [125].

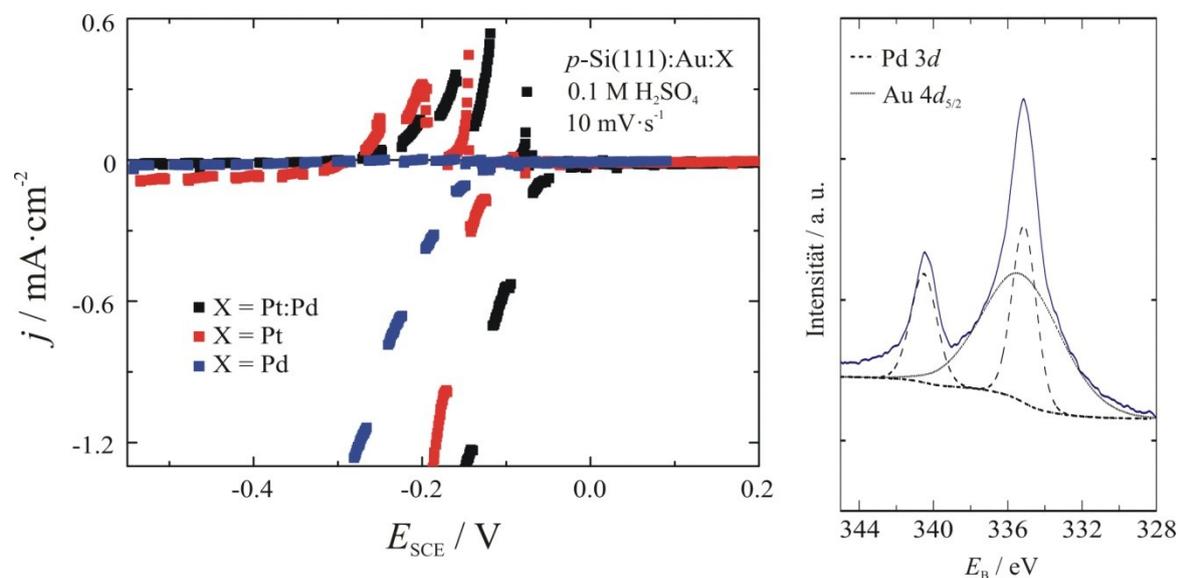


Abbildung 4.20: Links: Vergleich der *onset*-Potentialen für die photoelektrochemische Wasserstoffentwicklung an *p*-Si(111):Au-Elektroden (0.5 mM AuCl₃, $t_{\text{dep}} = 60$ s), die zusätzlich mit Platin (0.1 mM H₂PtCl₆, $t_{\text{dep}} = 60$ s), Pd (0.1 mM PdSO₄ in 0.05 M H₂SO₄, $t_{\text{dep}} = 60$ s) oder Platin und Palladium (je 0.1 mM in 0.05 M H₂SO₄, $t_{\text{dep}} = 60$ s) metallisiert wurden. Rechts: Das Pd 3d Detailspektrum der blauen Kurve links bestätigt die Präsenz von metallischem Palladium. Das Signal wird von Au 3d_{5/2} Photoelektronen überlagert.

Die Verwendung einer Metallsalzlösung die sowohl Pd- als auch Pt-Ionen enthält verschiebt das *onset*-Potential für die HER in 0.1 M H₂SO₄ im Vergleich zum Platin auf

Gold noch einmal um ca. 50 mV zu positiveren Potentialen und die Dunkelströme sind dabei sogar geringer ($< 20 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Auch für dieses System gilt, Chloridionen in Lösung hemmen die stromlose Abscheidung von Platin bzw. Palladium auf den Goldclustern. Abbildung 4.21 zeigt die Detailspektren der Metalle, deren Intensitäten bei konstanter Konzentration und t_{dep} aufgrund des Chlorids deutlich geringer sind als für entsprechende Sulfat-Lösungen (Tabelle 4.2).

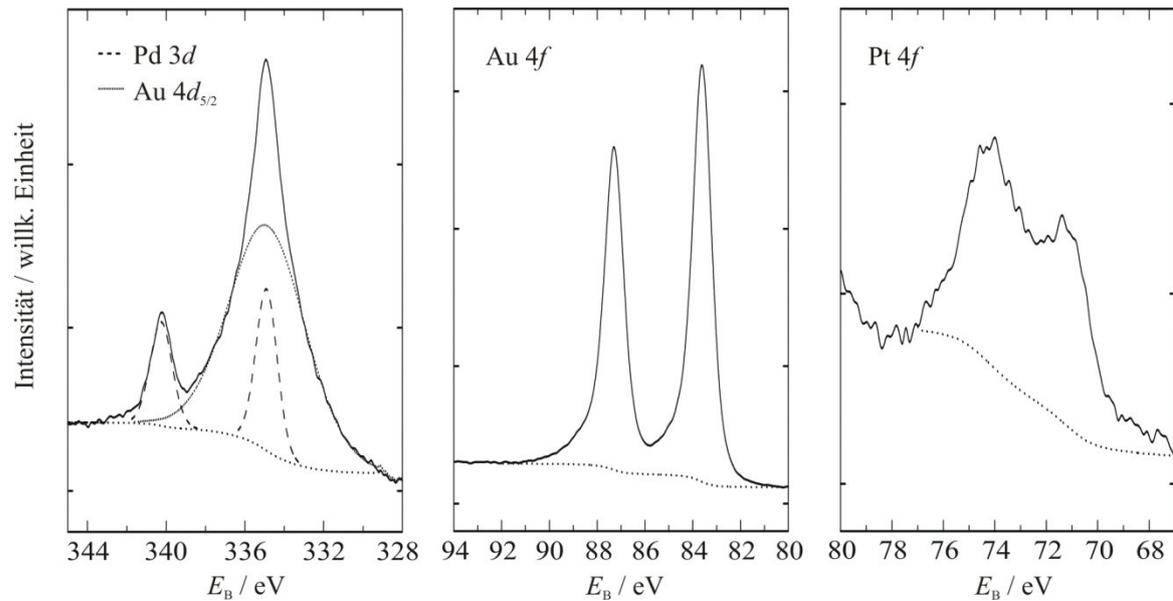


Abbildung 4.21: XP-Detailspektren identifizieren metallische Komponenten für Pd, Au und Pt, nach stromloser Abscheidung aus Chlorid-haltiger Lösung (0.1 mM PdCl_2 / H_2PtCl_6 in 0.05 M HCl).

Die Erkenntnisse, die auf Einkristall-basierter Forschung gewonnen werden konnten [118], lassen sich also erfolgreich auf die beschriebenen *Goldcluster* anwenden. Die Gemeinsamkeit der bisher untersuchten Proben liegt darin, dass in einem ersten Schritt die Abscheidung der Goldcluster stattfindet, die dann in einer zweiten, separaten Lösung mit Platin und/oder Palladium dekoriert werden. Es stellt sich nun die Frage, ob sich die zwei Prozessschritte zu einem vereinen lassen, indem eine Mischlösung aus Gold- und Platin(Palladium-)salz verwendet wird. Darüber gibt der folgende Abschnitt Aufschluss.

Tabelle 4.2: Atomare Konzentrationen [%] der metallischen Komponenten aus den XPS-Daten in Abhängigkeit der verwendeten Metallsalzlösungen mit den entsprechenden Oxiddicken d nach Gleichung 4.3.

System	t_{dep} (Konz.)	Au 4f	Pt 4f	Pd 3d	d_{SiO_2} [nm]
<i>p</i> -Si(111):Au	5 s (0.5 mM AuCl ₃)	4.6	-	-	0.67
	5 s (0.1 mM AuCl ₃)				0.54
<i>p</i> -Si(111):Au:Pt	5 s (0.5 mM AuCl ₃)	4.4	0.4	-	0.72
	60 s (0.1 mM H ₂ PtCl ₆)				
<i>p</i> -Si(111):Au:Pt	5 s (0.5 mM AuCl ₃ / 0.5 mM H ₂ PtCl ₆)	3.8	0.9	-	1.04
	5 s (0.5 mM AuCl ₃ / 50 μM H ₂ PtCl ₆)	6.0	0.4	-	1.21
	5 s (0.5 mM AuCl ₃ / 50 μM H ₂ PtCl ₆ in 0.05 M HCl)	5.5	0.1	-	0.75
<i>p</i> -Si(111):Au:Pd	5 s (0.5 mM AuCl ₃)	3.3	-	2.6	0.72
	60 s (0.1 mM PdSO ₄)				
<i>p</i> -Si(111):Au:Pt:Pd	5 s (0.5 mM AuCl ₃)	2.8	0.1	0.3	0.80
	60 s (0.1 mM PdCl ₂ / H ₂ PtCl ₆ in 0.05 M HCl)				

4.3.3 Simultane Abscheidung von Gold und Platin (Palladium) auf *p*-Si(111)

Das (photo)elektrochemische Verhalten der Siliziumelektrode ändert sich grundlegend, wenn die Abscheidung der Au/Pt-Nanopartikel gleichzeitig aus einer wässrigen Mischlösung erfolgt. Aus den *gechoppten* Messungen in Abbildung 4.22 folgt, dass sich durch die simultane Abscheidung von Platin und Gold ein ohmscher Kontakt ausbildet, der keinerlei Photoaktivität besitzt. Sowohl für die 1:1 Mischlösung (rot, je 0.5 mM AuCl₃/H₂PtCl₆) als auch für eine verdünnte Platinlösung (schwarz gepunktet, 0.5 mM AuCl₃/50 μM H₂PtCl₆) sind nur Dunkelströme zu detektieren. Aus Tabelle 4.2 ist zu lesen, dass die Goldabscheidung durch eine hohe Konzentration an Platinsalz teilweise blockiert wird. Geringe Mengen von H₂PtCl₆ scheinen die Goldabscheidung hingegen zu katalysieren, da in der gleichen Zeit sogar mehr Gold abgeschieden wird, als in der reinen 0.5 mM AuCl₃ Lösung. Der Platinanteil geht zwar zurück, dennoch zeigt diese Probe eine gesteigerte elektrokatalytische Aktivität bezüglich der HER im Dunkeln.

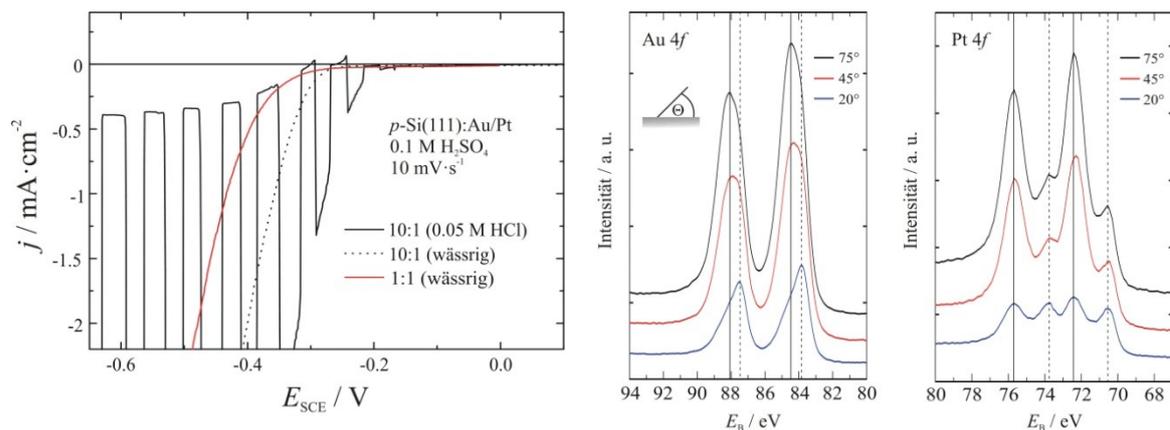


Abbildung 4.22: *Gechoppte* Messung der HER an Au/Pt Nanopartikeln, abgeschieden aus Mischlösungen verschiedener Konzentrationen. Die Abscheidung aus wässriger Lösung (schwarz gepunktet, rot) resultiert in der Bildung eines ohmschen Kontakts ohne Photoströme. Chloridionen in der Metallsalzlösung (schwarz) können eine gewisse Photoaktivität erhalten, wobei der Beitrag deutlich geringer ausfällt als im Fall der zweistufigen Präparation. Auch die Dunkelströme sind deutlich erhöht. XP-Detailspektren der Au 4f und Pt 4f Region weisen nach der Abscheidung aus wässriger Lösung (entspricht der roten Kurve im CV) neben der metallischen (gestrichelte Linie) eine weitere Komponente auf, verschoben zu höheren E_B (durchgezogene Linie).

Der Grund für das ohmsche Verhalten liegt an der Beschaffenheit der Metall/Halbleiter-Grenzschicht. Die Analyse der Au 4f bzw. Pt 4f Detailspektren in Abbildung 4.22 zeigt, dass sowohl für Gold als auch für Platin eine zweite, zu höheren Bindungsenergien verschobene, Komponente existiert ($\Delta E_B = 0.7 \text{ eV}$ für Au und $\Delta E_B = 1.8 \text{ eV}$ für Pt). Durch die Variation des Detektionswinkels θ ist es möglich, die Verteilung der

verschiedenen Spezies in z -Richtung zu bestimmen (vgl. Kapitel 3.3). Die beobachteten Veränderungen der Intensitäten relativ zueinander lassen ganz klar auf eine Winkelabhängigkeit schließen (in Abbildung 4.22, rechts ist die Probe nach Abscheidung aus der 1:1 Mischlösung gezeigt, entspricht also dem roten CV). Die Verringerung des Detektionswinkels von 75° zu 20° bewirkt für Gold und Platin einen Anstieg der reduzierten Komponente relativ zu der oxidierten Form. Da die Messungen mit kleinerem Winkel oberflächensensitiver werden, folgt aus den Spektren in Abbildung 4.22, dass die Gold- bzw. Platinatome, die in einer höheren Oxidationsstufe vorliegen unter den metallischen Komponenten lokalisiert sein müssen. Damit ist die Formation einer AuPt-Silizid-Komponente die einzige Erklärung für die XPS-Signale und das elektrochemische Verhalten der Proben. Aus der Literatur ist bekannt, dass durch PVD (engl.: *physical vapor deposition*) abgeschiedenes Platin auf Silizium an der Grenzschicht ein Silizid gebildet wird, welches einen ohmschen Kontakt ausbildet und somit für lichtinduzierte Reaktionen ungeeignet ist [98,102]. Unter UHV-Bedingungen entsteht keine Oxidschicht, die eine Bildung von PtSi unterdrückt.

Die Verwendung von Salzsäure als Basiselektrolyt während der Metallabscheidung bringt die Photoaktivität wieder zurück (Abbildung 4.22, schwarz), allerdings ist diese im Gegensatz zu den Proben in Kapitel 4.3.2 (Abbildung 4.19) deutlich verringert. Die gleichzeitig erhöhten Dunkelströme (ca. $0.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) legen den Schluss nahe, dass die Chloridionen in der Lage sind, die Bildung einer PtSi-Schicht teilweise zu blockieren, sie aber nicht vollständig verhindern können. Im Vergleich zu der analogen Abscheidung aus wässriger Lösung ist die Goldabscheidung kaum beeinflusst, die Menge an Platin verringert sich jedoch auf ein Viertel. Dementsprechend ist auch die gebildete Oxidschicht mit ca. 0.75 nm dünner als nach der Abscheidung ohne zusätzliches Chlorid in Lösung (1.21 nm , vgl. Tabelle 4.2). Eine Erklärung liefert die Untersuchung der Platinsalzlösungen mittels UV/VIS-Spektroskopie (engl.: *ultraviolet, visible*) in Abbildung 4.23.

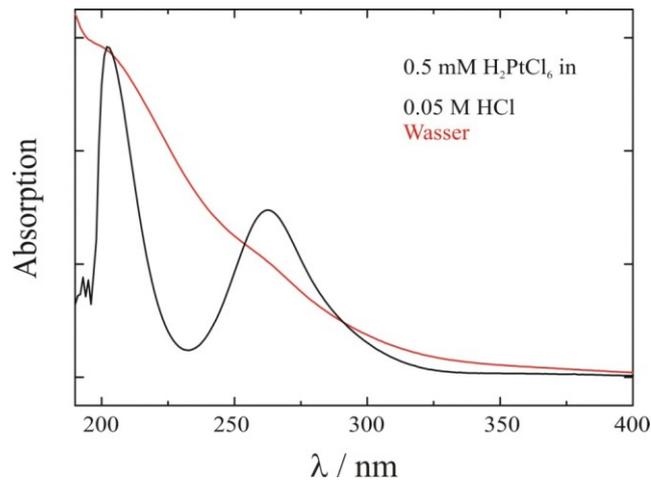


Abbildung 4.23: Das UV/VIS-Spektrum der wässrigen Probe (rot) liefert keine klaren Absorptionsmaxima, wohingegen die salzsaure Lösung (schwarz) bei 202 nm und 262 nm Absorptionsmaxima aufweist.

Die wässrige Lösung des Platinsalzes weist keine klaren Absorptionsmaxima auf, was darauf schließen lässt, dass eine Mischung aus verschiedenen Platinkomplexen von $[\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ bis hin zu $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ vorliegt. Durch die Zugabe von Salzsäure verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ und folgerichtig sind zwei Absorptionsmaxima bei 202 nm und 262 nm detektierbar, in Übereinstimmung mit den Literaturwerten [126]. Damit ist gezeigt, dass die Stabilität des oktaedrischen Komplexes mit sechs Chlorliganden die Reduktion des Zentralions erheblich behindert. Werden dem Komplex bereits in Lösung Chlorid- durch Wasserliganden ersetzt, so ist eine stromlose Platinabscheidung begünstigt und die AuPtSi-Schicht bildet sich an der Grenzfläche verstärkt aus. Die Konsequenz ist das in Abbildung 4.22 beobachtete ohmsche Verhalten.

Die Siliziumelektroden nach gleichzeitiger Abscheidung von Gold und Palladium zeigen ebenfalls keine nennenswerte Photoaktivität und die Resultate entsprechen damit qualitativ denen von Gold und Platin. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Palladium in reinem Wasser kann die Abscheidung nicht aus dem Wässrigen durchgeführt werden. Stattdessen wurde PdSO_4 in H_2SO_4 und PdCl_2 in HCl gelöst. Die simultane Abscheidung mit Gold hat in beiden Fällen sehr hohe Dunkelströme zur Folge. Die Chloridionen schirmen das Palladiumzentralion allerdings nicht in gleichem Maße vor der Reduktion ab wie im Fall des oktaedrisch koordinierten Platin. Das liegt vermutlich an der planaren Geometrie des $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Komplexes. Somit hängt das elektrochemische Verhalten bezüglich der HER nicht in gleichem Maße vom Basiselektrolyten der Metallsalzlösung ab wie bei Platin.

Zusammenfassend lässt sich für beide Metalle festhalten, dass eine simultane stromlose Abscheidung von Gold und Platin (Palladium) zu einem vorwiegend ohmschen Verhalten führt und sich dadurch die Elektrode nicht mehr als Photokathode eignet. Das bedeutet vor allem für die stromlose Goldabscheidung, dass Verunreinigungen durch Palladium oder Platin unbedingt zu vermeiden sind. Geringe Spuren dieser Elemente können bereits enormen Einfluss auf die elektronische Beschaffenheit des Halbleiter/Metall-Kontakts nehmen. Eine vielversprechende Methode zur Umgehung des Problems auf Silizium ist die Einführung einer n^+ Schicht auf der p -Silizium Elektrode, vorgestellt von Lewis *et al.* [102]. Dadurch findet eine Entkopplung des Fermi-Niveaus der Metallpartikel von der Photokathode statt und höhere Photospannungen sind möglich. Neben Platin sind auch NiMo-Katalysatoren erfolgreich abgeschieden worden [127]. Die Stabilität solcher Photokathoden kann durch eine dünne Schicht TiO_2 erhöht werden [121, 122].

4.4 Modifizierung von *n*-Si(111)-Elektroden mit organischen Monolagen

Das Konzept, Moleküle als elektronische Bauteile zu verwenden, besteht schon seit gut 40 Jahren. Damals betrug die *Gatelängen* von Transistoren ca. 1 μm . In den letzten vier Jahrzehnten sind sie auf unter 5 nm geschrumpft [130]. Ähnlich große Fortschritte für den Bereich der molekularen Elektronik blieben während dieser Zeit allerdings aus. Erst in den letzten Jahren konnten einige fundamentale Fragestellungen geklärt werden [131]. Unerlässlich für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Molekülen sind geeignete Modellsysteme, denn die experimentelle Charakterisierung der Metall/Molekül/Metall-Kontakte ist alles andere als trivial und führt oftmals zu stark variierenden Befunden [132]. Leitfähigkeiten können mithilfe sogenannter *break junctions* bestimmt werden, die mechanisch kontrolliert oder aber mit einer STM-Spitze erzeugt werden können [133–135]. Welche Rolle der Metall/Molekül-Kontakt dabei spielt, ist aber noch immer nicht vollständig geklärt.

Ein sehr beliebtes, da einfach zu präparierendes Modellsystem sind SAMs (engl.: *self-assembled monolayers*) auf Goldelektroden. Seit den Arbeiten von Nuzzo und Allara [136] sind vor allem organische Schwefelverbindungen Gegenstand vieler Studien, da sie durch einfaches Eintauchen der Elektrode in eine Lösung des gewünschten Moleküls hochgeordnete Überstrukturen ausbilden [137,138]. Die Metallisierung dieser Oberflächen stellt jedoch eine Herausforderung dar, da sowohl PVD als auch elektrochemische Abscheidungsmethoden in einer Penetration der SAM resultieren. Die Vorgehensweise von Baunach *et al.* vereint stromlose und elektrochemische Präparationsschritte, sodass monoatomar hohe Metallinseln ausschließlich auf der organischen Schicht gebildet werden [33]. Die auf diese Weise produzierte Sandwichstruktur stellt ein wohldefiniertes, reproduzierbares und stabiles Modellsystem dar, das bereits in zahlreichen Arbeiten mit variierenden Molekülen und Metallen vorgestellt ist [139–146]. Die Voraussetzungen an das verwendete Molekül sind eine Ankergruppe, die auf der Elektrode adsorbiert und eine weitere funktionelle Kopfgruppe, die in der Lage ist, Metallionen zu komplexieren. Für die anschließende elektrochemische Reduktion der Metallionen ist der Ladungstransfer über das Molekül entscheidend, weshalb vor allem aromatische Moleküle verwendet werden, da sie gegenüber aliphatischen Molekülen in der Regel eine höhere Leitfähigkeit aufweisen [147].

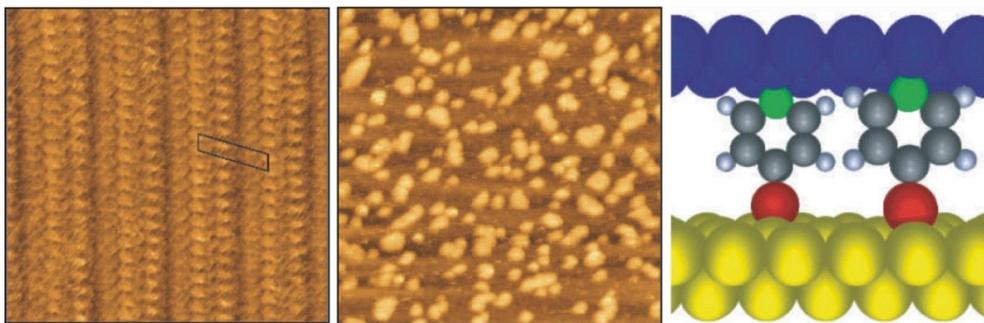


Abbildung 4.24: *In-situ* STM Aufnahmen von 4-Mercaptopyridin (4-PyS) auf Au(111) vor (10×10 nm, links) und nach der Abscheidung von Palladiuminseln (100×100 nm, Mitte). Rechts ist die Au(111)/4-PyS/Metall-Sandwichstruktur modellhaft dargestellt [34].

Abbildung 4.24 zeigt ein solches System vor und nach der Metallisierung. 4-Mercaptopyridin bildet auf Au(111) eine wohl definierte $(7 \times \sqrt{3})$ -Überstruktur (links). Der Stickstoff im Pyridinring ist in der Lage, Palladiumionen zu komplexieren und nach der elektrochemischen Reduktion findet man monoatomar hohe Palladiuminseln auf der SAM (Mitte). Die Verwendung von Einkristallelektroden und die hohe Bestimmtheit der experimentellen Parameter des Modellsystems motivieren zahlreiche Berechnungen seitens der theoretischen Chemie [148–152].

Die Übertragung dieses Systems auf ein Siliziumsubstrat stellt den nächsten Schritt in Richtung anwendungsbezogener Forschung dar, da ein Großteil der Elektronikindustrie auf einkristallinen Siliziummaterialien basiert. Um Grenzflächenphänomene möglichst detailliert untersuchen zu können, ist es von großem Vorteil, die native Oxidschicht auf dem Siliziumsubstrat zu vermeiden und das entsprechende Molekül direkt an den Halbleiter kovalent zu binden. Die Modifizierung von Siliziumelektroden (engl.: *grafting*) ist durch simples Eintauchen in eine entsprechende Moleküllösung nicht möglich. Dennoch gibt es eine Vielzahl an Möglichkeiten eine organische Monolage auf ein Siliziumsubstrat aufzubringen [153–155]. Neben UHV-Methoden [156] existieren eine Reihe von nasschemischen Routen wie Hydrosilylierungsreaktionen (thermisch induziert [157], mittels Ultraschall [158], photo-induziert [159,160]), Grignard-Reaktionen an halogenterminierten Oberflächen [161], Potential-induzierte [162,163] und thermische Reaktionen von H-terminierten Oberflächen mit Alkoholen [164] oder Aldehyden [165].

Im folgenden Kapitel wird die Modifikation von *n*-Si(111)-Elektroden mit der Grignard-Methode und der thermisch aktivierten Reaktion eines Aldehyds mit der H-terminierten

Oberfläche beschrieben. Abschließend wird die Metallisierung einer Pyridin-terminierten Oberfläche nach [33] behandelt. DFT-Kalkulationen geben zusätzlich einen Einblick in mögliche Mechanismen der Oberflächenreaktion und der anschließenden Metallisierung [166].

4.4.1 Grignard-Reaktion an Siliziumoberflächen

Die Grignard-Reaktion ist eine prominente Namensreaktion aus der organischen Chemie zur Knüpfung von hauptsächlich C–C-Bindungen. Victor Grignard erhielt für die Entwicklung dieser Methode [167] den Nobelpreis für Chemie im Jahr 1912 (zusammen mit Paul Sabatier). Die Bindung einer Organylgruppe an ein Magnesiumhalogenid hat zur Folge, dass der organische Rest aufgrund der höheren Elektronegativität als Nukleophil auftritt und damit ein elektropositives Kohlenstoffatom angreifen kann. Grignard-Verbindungen sind sehr leicht zu protonieren und damit unbedingt wasserfrei zu behandeln. Je nach Lösungsmittel (oft getrockneter Ether) bilden sich verschiedene Strukturen in Lösung aus, die miteinander im Gleichgewicht stehen, dem sogenannten Schlenk-Gleichgewicht [168].

Die Reaktion aus einer homogenen organischen Phase lässt sich auf heterogene Systeme übertragen. Die relativ unpolare Si–H-Bindung ist, ähnlich wie die C–H-Bindung, sehr stabil und bietet dem Nukleophil kaum Angriffspunkte. Es werden jedoch auch Reaktionen von Grignard-Reagenzien direkt mit der H-terminierten Siliziumelektrode diskutiert [169]. Um eine möglichst vollständige Modifizierung zu gewährleisten wird im Folgenden dennoch nicht auf eine Chlorierung der Oberfläche verzichtet (vgl. Abbildung 4.25). Chloriert wird der Siliziumwafer durch UV-Bestrahlung in einer Chlorgasatmosphäre [156, 157]. Eine weitere Möglichkeit bestünde in der Verwendung von PCl_5 in Kombination mit einem Radikalstarter [161].

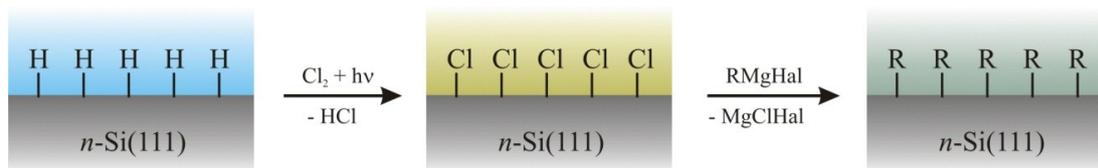


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der Grignard-Reaktion an einer H-terminierten Siliziumoberfläche. Durch Chlorgas und UV-Licht wird die Elektrode mit Chlor terminiert. Durch die Zugabe eines Magnesium-Organyls kann so ein organischer Rest kovalent an die Oberflächenatome gebunden werden.

Die unter Schutzgas (Ar) durchgeführte Grignard-Reaktion beginnt dann mit der Zugabe von CH_3MgBr (1 M in Bu_2O , vgl. Kapitel 3.4.3). Die modifizierte Siliziumelektrode besitzt einige interessante Eigenschaften. Abbildung 4.26 zieht den direkten Vergleich zwischen einer H-terminierten Oberfläche und ihrem methylierten Pendant in einem Fe(II)/Fe(III)-Elektrolyten.

Nach den ersten drei Zyklen fällt sofort auf, dass sich der Reduktionspeak der frisch geätzten Probe zu negativeren Potentialen verschiebt und die maximale Stromdichte von Zyklus zu Zyklus abnimmt. Der Grund liegt in der Ausbildung einer isolierenden Oxidschicht an der Halbleiteroberfläche. Durch die Korrosion des Siliziums wird der Elektronenübergang von der Elektrode hin zum Eisenkomplex in Lösung erschwert. Im Gegensatz dazu sind die CVs nach der Methylierung stabil und zeigen keine Anzeichen einer korrodierten Oberfläche. Die Substitution der Wasserstoffatome durch Methylgruppen scheint auf der gesamten Oberfläche zu erfolgen und liefert demnach einen effizienten Korrosionsschutz für die Siliziumelektrode. Weitere elektrochemische Messungen zeigen, dass die Passivierung der Siliziumoberfläche über einen breiten pH-Bereich stabil ist und sogar die pH-bedingte Verschiebung des Flachbandpotentials verhindert [172]. STM-Aufnahmen [170,173], sowie Photoelektronenspektroskopie [174] an den CH_3 -terminierten Siliziumoberflächen bestätigen die (1x1)-Struktur und damit den vollständigen Austausch der Wasserstoffatome durch Methylgruppen.

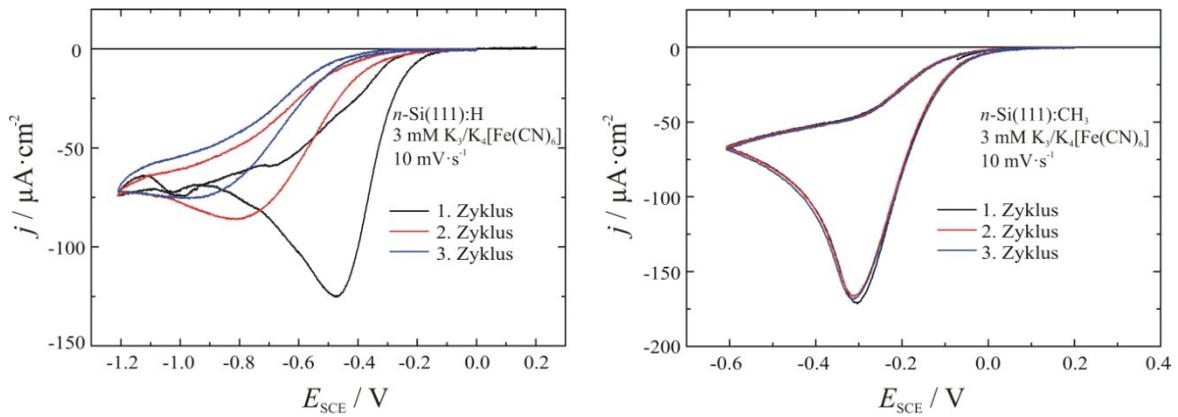


Abbildung 4.26: Drei Zyklen einer frisch geätzten *n*-Si(111):H Elektrode in 3 mM $K_3/K_4[Fe(CN)_6]$ (links). Die gleiche Messung einer Methyl-terminierten Oberfläche (rechts) zeichnet sich durch eine deutlich höhere Korrosionsbeständigkeit aus.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass sich das Reduktionsmaximum für die modifizierte Elektrode im Vergleich zur H-terminierten Elektrode bei positiveren Potentialen befindet bei gleichzeitig höheren Stromdichten. Die Beobachtung steht im Einklang mit früheren Arbeiten [170], die eine zusätzliche Oberflächenleitfähigkeit durch die C–H-Bindungen diskutieren, analog zu *p*-leitenden Oberflächen von H-terminierten Diamantelektroden [175]. Demzufolge werden den methylierten Elektroden neben dem Korrosionsschutz weitere interessante Eigenschaften zugeschrieben, wie beispielsweise im Bereich der Transistortechnologie [176], als Photodiode [177] oder in photoelektrochemischen Zellen [178].

Die für eine Metallisierung der organischen Monolage nötige funktionelle Gruppe [33] erschwert den Einsatz eines Grignard-Reagenz, da dieses eben solche aktiven Zentren bevorzugt angreift. Routen zur Synthese von funktionalisierten Grignard-Verbindungen wurden durch eine von Knochel entwickelte Synthese zugänglich [179], allerdings scheiterte der Versuch eine Mg–C-Bindung in *para*-Position des Pyridinrings auszubilden. Aus diesem Grund erfolgt die Immobilisierung im folgenden Kapitel über eine thermisch induzierte Reaktion der H-terminierten Oberfläche mit 4-Pyridincarbaldehyd.

4.4.2 Immobilisierung von 4-Pyridincarbaldehyd

Die H-terminierte Siliziumoberfläche reagiert bereits bei relativ niedrigen Temperaturen (um 100 °C) sowohl mit Alkoholen (RCH₂OH) als auch mit Aldehyden (RCHO). Der direkte Vergleich der modifizierten Oberflächen weist eine höhere chemische Stabilität im Falle der Reaktion mit einem Aldehyd auf [165]. Aus diesem Grund wird die Siliziumoberfläche mithilfe einer Aldehydgruppe funktionalisiert. Grundsätzlich werden zwei alternative Reaktionspfade diskutiert. Abbildung 4.31 skizziert den nukleophilen Angriff des Aldehyds über den Sauerstoff an das Siliziumatom (gepunkteter Kasten). Über den viergliedrigen Übergangszustand $\ddot{U}Z_{A-F}$, der ein pentavalentes Siliziumatom enthält, führt hier ein {1,3}-Hydridshift zum finalen Zustand **F**.

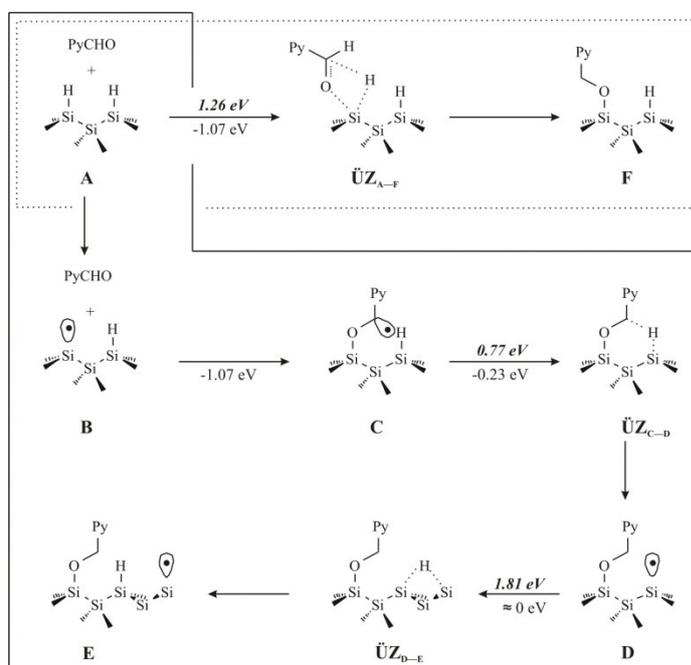


Abbildung 4.27: Schema der diskutierten Reaktionsmechanismen über radikalische Zwischenstufen (durchgezogener Kasten) und einen nukleophilen Angriff des Aldehyds (gepunkteter Kasten). Die berechneten Energiebarrieren sind über die Energieunterschiede sind unter den Reaktionspfeilen aufgeführt.

Die zweite Möglichkeit stellt eine radikalische Kettenreaktion dar (durchgezogener Kasten), analog zur Alkylierung der H-terminierten Oberfläche mittels 1-Alkenen [180]. Die Entstehung des Oberflächenradikals (engl.: *dangling bond*) in **B** muss als zufälliges Ereignis vorausgesetzt werden, das durch Verunreinigungen wie Peroxo-Derivate des Aldehyds hervorgerufen werden kann. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (vgl. Kapitel 3.4.4) sind die Temperaturen für die Bildung von radikalischen Zwischenstufen

zu niedrig [181]. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Siliziumoberfläche einen katalytischen Effekt auf die Bildung von radikalischen Zwischenstufen ausübt. Den theoretischen Berechnungen zufolge ist die Reaktion des Aldehyds mit dem Oberflächenradikal in **B** barriereelos und liefert einen Energiegewinn von 1.07 eV. Die darauf folgende Wasserstoffabstraktion der benachbarten $\equiv\text{Si-H}$ -Gruppe über $\ddot{\text{U}}_{\text{C-D}}$ besitzt eine Barriere von 0.77 eV und ist damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieses Reaktionsszenarios. Der Wert scheint sinnvoll, zieht man literaturbekannte Daten für die analoge Reaktion mit Benzaldehyd zurate, die eine Barriere von 0.79 eV besitzt [182]. Die Bildung des Siliziumradikals in **D** stabilisiert das System um weitere 0.23 eV gegenüber **C**. Die Barriere für eine Wanderung des Oberflächenradikals zum benachbarten Siliziumatom über $\ddot{\text{U}}_{\text{D-E}}$ ist mit 1.81 eV beträchtlich und ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur für Wasserstoffdiffusion auf Si(111) [183–186]. Energetisch unterscheiden sich die Zustände **D** und **E** kaum. Damit ist dieser Reaktionsschritt zu vernachlässigen und das Siliziumradikal benachbart zum Pyridinring steht für eine erneute Reaktion mit einem Aldehydmolekül zur Verfügung. Darin könnte ein Grund für die eingangs erwähnte erhöhte chemische Stabilität der Filme liegen. Der radikalische *grafting*-Mechanismus ermöglicht eine dichte Packung der Moleküle, da stets am benachbarten Siliziumatom ein neues Reaktionszentrum entsteht. Alkohole können ausschließlich über einen nukleophilen Angriff reagieren [165] und damit ist über den Reaktionsmechanismus an sich keine dichte Packung impliziert. Die sterische Abschirmung verschlechtert sogar die Chancen auf einen nukleophilen Angriff am benachbarten Silizium. Ein weiterer Grund, der im konkreten Fall von 4-PyCHO für einen radikalischen Mechanismus spricht, ist die um ca. 0.5 eV höhere Reaktionsbarriere für den nukleophilen Angriff im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von **A** nach **F**. Eine Bedeckung von 0.5 ML kann unter den gegebenen Reaktionsbedingungen theoretisch erreicht werden, analog zur Modifizierung von Si(111) mit Phenylresten [187]. Eine weitere Erhöhung der Bedeckung führt zu einem rapiden Verlust an Adsorptionsenergie aufgrund der intermolekularen repulsiven Wechselwirkungen.

Die Topographie der gestuften Oberfläche bleibt während der Modifizierung mit 4-PyCHO erhalten. Die *in-situ* STM Aufnahmen in Abbildung 4.28 vergleichen die frisch geätzte Probe mit dem funktionalisierten *wafers*. In beiden Fällen sind atomar glatte Terrassen mit vereinzelt *etch-pits* zu erkennen, die durch die für Silizium typischen

Doppelstufen (0.31 nm) getrennt sind. Allerdings scheint die modifizierte Probe etwas aufgeraut zu sein, was zum einen der organischen Schicht an sich, zum anderen einem Ätzprozess während der Reaktion durch Reste von Wasser bzw. NH_4F geschuldet sein könnte [165].

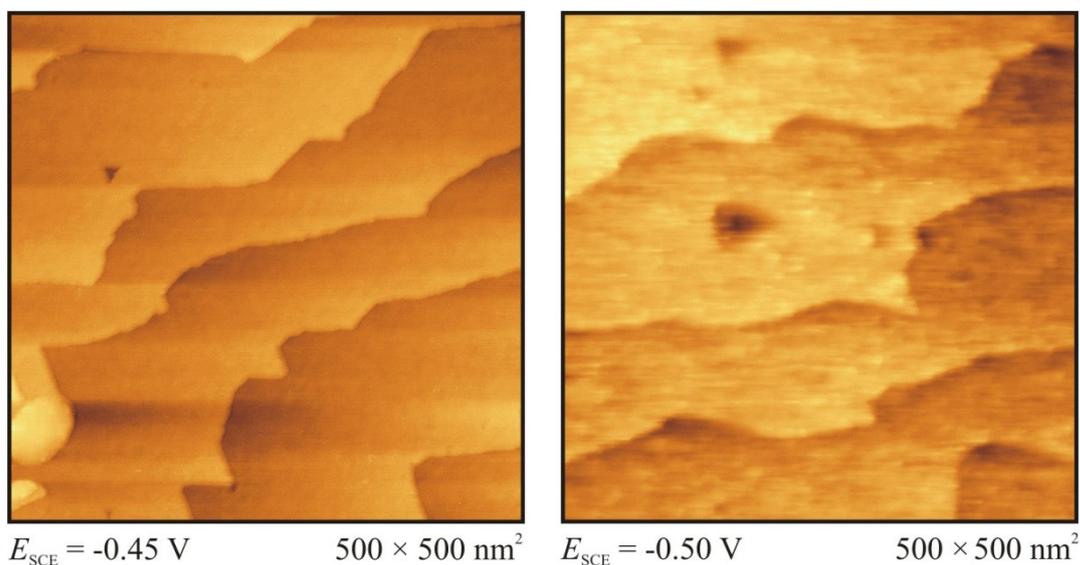


Abbildung 4.28: *In-situ* STM Aufnahme in H_2SO_4 (0.05 M) vor (links) und nach der Oberflächenreaktion mit 4-PyCHO (rechts).

Abbildung 4.29 zeigt die selbe Probe wie Abbildung 4.28 (rechts) in höherer Auflösung. Betrachtet man die modifizierte Probe genauer, so offenbart sich eine gestreifte Struktur auf der Oberfläche. Der Umstand ist ein weiteres Indiz für den Mechanismus über Oberflächenradikale, da sich die aktiven Zentren stets in benachbarter Position zu einem bereits chemisorbierten Molekül befindet und sich so Molekülreihen ausbilden können. Der Abstand zwischen den sichtbaren Reihen beträgt im Mittel 1.1 nm und ist damit in etwa doppelt so groß wie für die theoretisch berechnete Maximalbedeckung von 0.5 ML erwartet wird. Bei der Qualität des Bildes ist nicht auszuschließen, dass nur jede zweite Molekülreihe zu sehen ist. Trifft das allerdings nicht zu, so liegt die Bedeckung lediglich bei 25%.

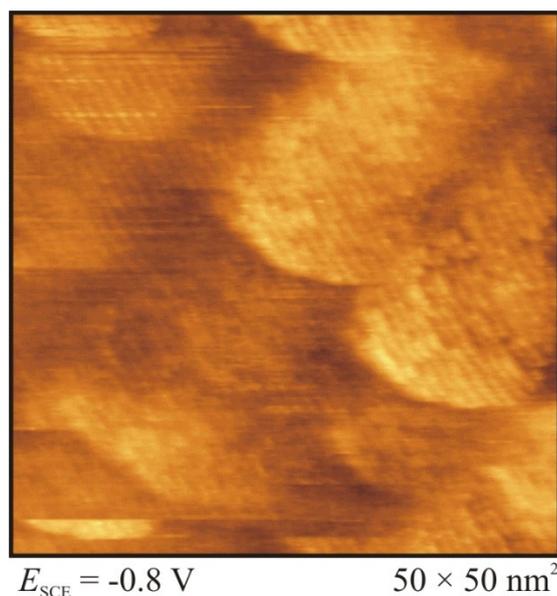


Abbildung 4.29: Hochaufgelöste *in-situ* STM Aufnahme in H_2SO_4 (0.05 M) der funktionalisierten Si(111) Oberfläche. Die organische Monolage lässt sich in Form von Streifen erkennen.

Die dreizählige Symmetrie der (111)-Oberfläche impliziert per se jedoch kein Reihenwachstum wie es beispielsweise für Styrol auf Si(100) gefunden werden kann [188]. Indirekt bestätigen die experimentellen Befunde demnach den von der Theorie favorisierten Radikalmechanismus, allerdings fehlt ein eindeutiger Beweis. In der Literatur ist der von Chidsey vorgeschlagene Mechanismus für Alkene zwar anerkannt [167, 176], und unter UHV-Bedingungen auch experimentell bestätigt [190], nasschemische Modifikationsrouten mit deuterierten Spezies konnten die Abstraktion des H- bzw. D-Atoms (ÜZ_{C-D}) allerdings nicht verifizieren [191].

Elementspezifische Informationen der oberflächennahen Schichten liefert wie bereits in den vorherigen Kapiteln die XP-Spektroskopie. N 1s, C 1s und Si 2p Detailspektren sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Das Stickstoffsignal des Pyridinrings wird nach der Funktionalisierung bei einer Bindungsenergie von 399.7 eV detektiert. Das steht im Einklang mit XPS-Untersuchungen an Goldeinkristallen, die mit 4-Mercaptopyridin modifiziert wurden [192]. Im Vergleich dazu ist auf einer frisch geätzten Probe keine Stickstoffspezies zu detektieren (rot). Das Kohlenstoffspektrum löst zwei Hauptkomponenten auf, die ein Intensitätsverhältnis von 5:1 aufweisen (gepunktete Kurven). Sie repräsentieren die fünf Kohlenstoffatome, die neben dem Stickstoff den aromatischen Ring bilden mit einer Bindungsenergie von 285.3 eV. Durch den benachbarten Sauerstoff ist der Kohlenstoff außerhalb des aromatischen Rings zu höheren

Bindungsenergien verschoben und wird bei 286.9 eV beobachtet. Neben dem Si 2 $p_{3/2}$ ($2p_{1/2}$) Signal bei 99.5 eV (100.1 eV) ist für die Si–O-Komponente, die den Aromaten an die Oberfläche bindet, ein Beitrag bei 100.4 eV zu finden. Allerdings ist der *peak* nicht eindeutig, da das Volumensignal deutlich überwiegt. Zudem ist ein Teil der Oberfläche während der Modifikation oxidiert worden, was aus dem breiten *peak* bei 103.5 eV hervorgeht.

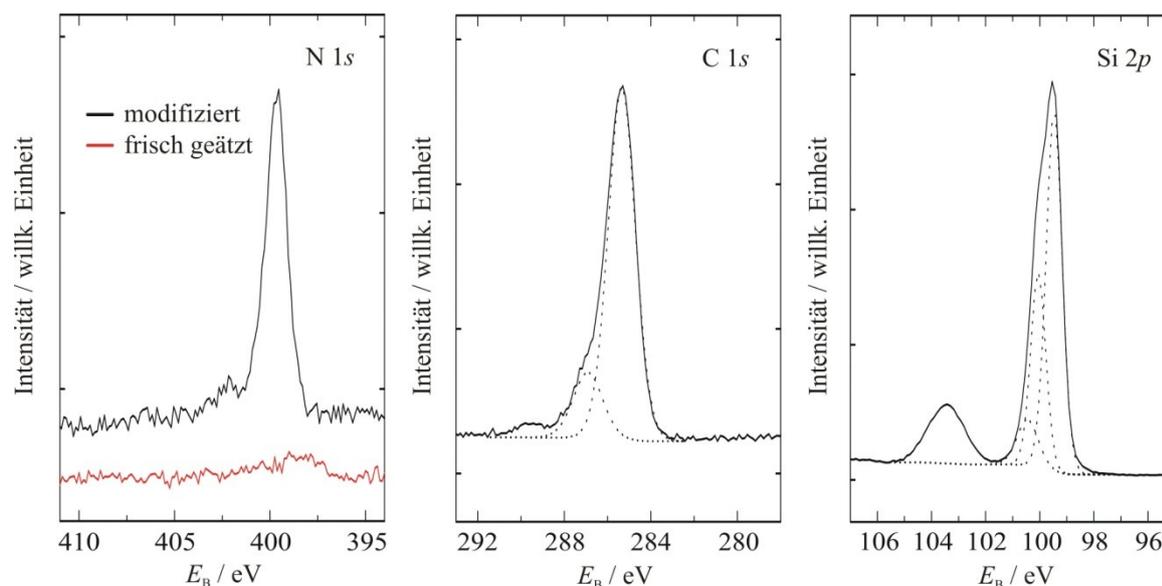


Abbildung 4.30: XP-Detailspektren nach der Modifizierung der Siliziumoberfläche mit 4-PyCHO. Im Gegensatz zur frisch geätzten Probe (rot) ist ein Stickstoffsignal detektierbar. Die Si–O–C-Bindung findet sich im C 1s und im Si 2p Spektrum durch eine Komponente bei höheren Bindungsenergien wieder.

4.4.3 Metallisierung der organischen Monolage

Im nächsten Schritt wird eine Metallisierung der funktionalisierten Siliziumoberfläche angestrebt. Die Pyridin-terminierte Elektrode wird dazu für 30 Minuten in eine 1 mM PdSO₄ Lösung getaucht. Währenddessen liegt kein äußeres Potential an, die Palladiumionen in Lösung diffundieren demnach zur Elektrodenoberfläche und werden dort durch den Pyridinring komplexiert. Nach dem gründlichen Spülen der Oberfläche mit Milli-Q Wasser findet der Transfer in eine elektrochemische Zelle statt, deren Elektrolyt keine Metallionen enthält. Somit sind die komplexierten Metallionen die einzigen Spezies, die neben den Protonen für eine Reduktion in Frage kommen. Das linke CV in Abbildung 4.31 zeigt den ersten *scan* in negative Richtung (schwarz). Die

Stromdichte nimmt bei ca. $-0.3 \text{ V}_{\text{SCE}}$ einen in etwa konstanten Wert von ca. $-5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ an, gefolgt von einem exponentiellen Stromanstieg, der der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung geschuldet ist. Wird der Potentialbereich ein zweites Mal durchfahren (rote Kurve), so ist neben der HER kein weiterer Strom detektierbar. Somit konnten im ersten negativen Durchgang die komplexierten Pd-Ionen vollständig reduziert werden. Um die Menge an abgeschiedenem Palladium abzuschätzen kann die Ladung des ersten *scans* durch Integration bestimmt werden. Da die HER bereits einen gewissen Beitrag zur geflossenen Ladung leistet, wird die exponentielle Kurve extrapoliert (gepunktete Kurve) und von der gemessenen Kurve subtrahiert. Somit erhält man eine Ladungsdichte von ca. $125 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2} \pm 10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, was in etwa 30 % einer Palladium-Monolage entspricht. Für das System 4-PyS/Au(111) liefert der entsprechende Abscheidungsprozess eine drittel Palladium-Monolage [33], was im Einklang mit den hier erhaltenen Werten auf einem Siliziumsubstrat steht.

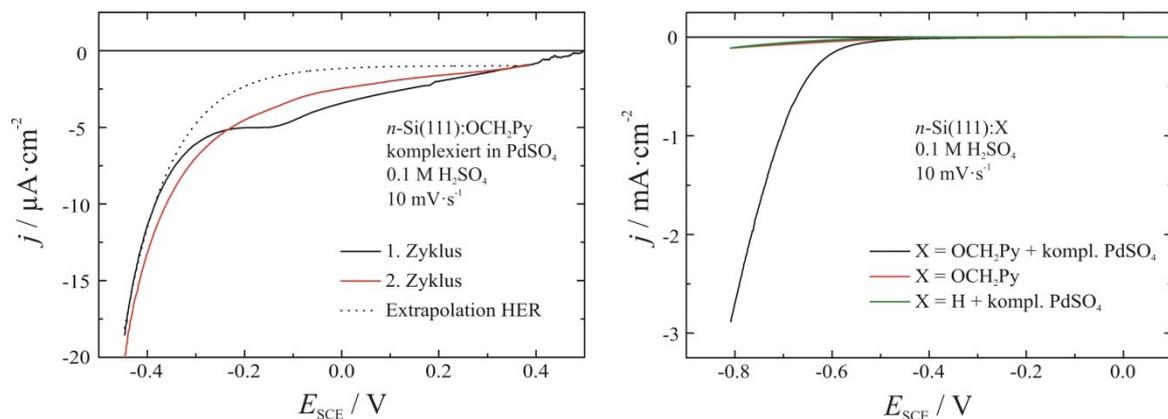


Abbildung 4.31: Elektrochemische Reduktion der komplexierten Pd-Ionen im ersten Zyklus. Der zusätzliche Strom fehlt im zweiten Zyklus. Zur Berechnung der geflossenen Ladung wird die beginnende Wasserstoffentwicklung im ersten Zyklus extrapoliert (links). Die Wasserstoffentwicklung in einem breiteren Potentialfenster zeigt die Aktivitätssteigerung der modifizierten Probe nach der Palladium-Abscheidung.

Der Effekt, den die Palladium-Abscheidung auf die elektrochemische Wasserstoffentwicklung hat, ist in Abbildung 4.31 auf der rechten Seite in einem breiteren Potentialfenster abgebildet. Zum Vergleich ist das elektrochemische Verhalten der modifizierten Elektrode ohne Palladium gezeigt (rote Kurve). Die Pyridin-terminierte Oberfläche ist auch in der Lage Wasserstoff zu entwickeln, allerdings sind die Stromdichten um ein Vielfaches geringer (ca. 30fach bei $-0.8 \text{ V}_{\text{SCE}}$) als das bei der metallisierten Probe der Fall ist. Um eine stromlose Palladium-Abscheidung direkt auf dem Siliziumsubstrat auszuschließen (vgl. Kapitel 4.2.1), zeigt die grüne Kurve eine

frisch geätzte *n*-Si(111)-Elektrode nach einem Bad in PdSO₄. Die für dieses System erhaltenen Stromdichten sind ebenfalls deutlich geringer. Somit ist bewiesen, dass die Modifizierung der Si(111)-Oberfläche mit 4-PyCHO unabdingbar für die anschließende Metallisierung nach der Methode von Baunach *et al.* [33] ist. Eine vergleichbare Aktivitätssteigerung im Bereich der HER ist für immobilisierte Platin-Komplexe auf Si(111) gefunden worden. Die organische Schicht ist in einem mehrstufigen Prozess aufgebracht, enthält jedoch ebenfalls eine Pyridin-Funktionalität, die für die Metallkomplexierung verantwortlich ist [193]. Auch Thiol-Endgruppen sind in der Lage, Metallionen zu komplexieren, die anschließend chemisch reduziert werden und *Cluster* auf der organischen Schicht bilden [194].

Die Charakterisierung der Palladiuminseln auf der Oberfläche der Probe mittels *in-situ* STM war nicht in ausreichender Qualität möglich. Um stabile Bedingungen für die Abbildung der *n*-Si(111)-Oberfläche zu erhalten, muss sich das angelegte Probenpotential deutlich negativ des Flachbandpotentials befinden. Für das beschriebene System bedeutet das allerdings, dass bereits hohe Ströme aufgrund der Wasserstoffentwicklung fließen (vgl. Abbildung 4.31). Dadurch werden die Tunnelströme im nA-Bereich überlagert und eine saubere Abbildung der Oberfläche wird erheblich erschwert.

Unter dem Strich kann der durch *ab initio* Rechnungen favorisierte radikalische Mechanismus zur Oberflächenmodifikation experimentell nicht eindeutig bestätigt werden. Jedoch deuten alle Ergebnisse auf die Modifizierung über Oberflächenradikale hin, da zum einen die Abbildung der organischen Monolage eine gestreifte Struktur aufweist, was durch einen radikalischen Reaktionsverlauf gewährleistet sein könnte und zum anderen eine erfolgreiche Metallisierung erfolgt, die ebenfalls eine dicht gepackte Molekülschicht voraussetzt [148]. Die Kombination von stromlosen und elektrochemischen Präparationsschritten resultiert in der Abscheidung von Palladium, was durch die Aktivitätssteigerung im Bereich der HER bestätigt wird. Die Erkenntnisse der Metallabscheidung von SAMs auf Au(111) können demnach auch auf Halbleiterelektroden angewandt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Beantwortung grundlegender Fragestellungen von Grenzflächenphänomenen setzt eine möglichst exakte Kenntnis des jeweiligen Substrats voraus. Die Verwendung von Einkristallelektroden ermöglicht ein Arbeiten an hochdefinierten Oberflächen, wodurch eine gemeinsame Basis für theoretische Berechnungen von Oberflächenprozessen geschaffen ist. Damit verbunden ist auf experimenteller Seite ein Höchstmaß an Sauberkeit, das Verunreinigungen auf ein Minimales beschränken sollte. Die ausführliche Charakterisierung der verwendeten Siliziumelektroden bildet daher das Fundament, auf das jedes einzelne Experiment dieser Arbeit fußt. Vor allem metallische Verunreinigungen können Strom-Spannungs-Kurven erheblich beeinflussen und somit Ergebnisse verfälschen bzw. zu Fehlinterpretationen führen. Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit gilt der gezielten Metallabscheidung auf diversen Siliziumsubstraten und der dadurch gebildeten Halbleiter/Metall-Grenzschicht.

Gestufte *n*-Si(111) Oberflächen stellen Pt-Komplexen in Lösung bevorzugt an den Stufenkanten Nukleationszentren zur Verfügung. Sowohl elektrochemische Messungen als auch *ex-situ* AFM-Aufnahmen sind im Einklang mit DFT-Rechnungen, die ebenfalls einen präferierten Abscheidungsprozess an Stufenkanten voraussagen. Eine mögliche Ursache besteht in den $\equiv\text{Si-OH}$ -Spezies, die aus sterischen Gründen vor allem an den Kanten auftreten. Die Hydroxidgruppe kann als eine Art Anker für die solvatisierten Platinionen dienen und ermöglicht so die bevorzugte Abscheidung. Die Wahl des Basiselektrolyten beeinflusst dabei die Geschwindigkeit der Metallabscheidung. Es konnte gezeigt werden, dass der Diffusionskoeffizient des Platinkomplexes in Chlorid-haltiger Lösung um mehr als eine Größenordnung kleiner ist, als beispielsweise in K_2SO_4 . Die Metallabscheidung beginnt jedoch unabhängig vom Elektrolyten immer an den Siliziumstufen. Des Weiteren legen Berechnungen nahe, dass eine Oxidation der Siliziumoberfläche während der Platinabscheidung die Absorption von Platinatomen in das Substrat fördert. Tatsächlich findet sich nach der Platinreduktion eine dünne

Oxidschicht auf der Oberfläche, die in XP-Spektren nachgewiesen werden kann. Motiviert durch die Daten aus der Theorie, konnten nach der elektrochemischen Platinabscheidung, neben der metallischen auch oxidierte Platinkomponenten mittels XPS identifiziert werden. Die Beschaffenheit des Halbleiter/Metall-Kontakts ist demnach nicht durch klar abgegrenzte Materialübergänge gekennzeichnet, vielmehr sind die Platinatome in der Lage, in das Siliziumsubstrat einzudringen. Zukünftige Fragestellungen könnten sich damit beschäftigen, ob die Platinkonzentration in der Siliziumgrenzschicht eine Funktion des Abscheidungspotentials darstellt und ob die Chloridkonzentration in Lösung entscheidenden Einfluss auf die Silizid-Bildung nimmt.

Welche Auswirkungen die Bildung einer solchen Zwischenschicht auf das elektrochemische Verhalten der Elektrode haben kann zeigt sich für den Fall der stromlosen Abscheidung von Gold und Platin (Palladium) auf *p*-Si(111). Die Goldabscheidung erfolgt stromlos innerhalb von 5 s und bewirkt eine positive Verschiebung des *onset*-Potentials der photo-induzierten HER in 0.1 M H₂SO₄ um 0.5 V. Die Aktivität für die photoelektrochemische Wasserstoffentwicklung wird weiter erhöht, wenn die *Goldcluster* in einem zweiten Schritt mit kleinsten Mengen von Platin und/oder Palladium dekoriert werden. Neben der elektrochemischen Charakterisierung der Photo- und Dunkelströme liefern XP-Daten Aufschluss über die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche und bestätigen die Existenz von Pt⁰ bzw. Pd⁰. Die stromlose Abscheidung von Pt (Pd) auf Au, und die damit verbundene Erhöhung der katalytischen Aktivität bezüglich der HER, konnte erfolgreich von massiven Metallelektroden auf die Nanopartikel einer Photokathode übertragen werden. Findet allerdings eine simultane Abscheidung von Gold und Platin (Palladium) statt, so bildet sich ein ohmscher Kontakt an der Halbleiter/Metall-Grenzschicht aus und jegliche Photoaktivität geht verloren. Verantwortlich dafür ist die Bildung einer Metallsilizid-Schicht, die mittels winkelaufgelöster XP-Spektren eindeutig identifiziert werden konnte. Sowohl das Gold-, als auch das Platinsignal weist bei gleichzeitiger Abscheidung eine oxidierte Spezies auf, die durch die Nachbarschaft zum Silizium bei höheren Bindungsenergien detektiert wird. Aufgrund der relativen Intensitätszunahme im Vergleich zur metallischen Komponente bei steileren Detektionswinkeln ist ein metallisches Oberflächenoxid auszuschließen. Neben den Aktivitätssteigerungen der photo-induzierten HER durch die nachträglich abgeschiedenen Submonolagen an Platin bzw. Palladium auf den Goldclustern, ist auch das ohmsche Verhalten nach simultaner Abscheidung ein wichtiger Befund. Es konnte

gezeigt werden, dass bereits geringe Verunreinigungen eines Fremdmetalls im Abscheidungselektrolyten das elektrochemische Verhalten der Photokathode erheblich, in diesem Fall negativ, beeinflussen können. Weitere (photo)elektrochemischen Reaktionen können auf Grundlage der vorliegenden Arbeit an den homogen verteilten Goldnanopartikel durchgeführt werden. Im Anschluss an diese ersten Messungen im Bereich der Photoelektrochemie werden am Institut für Elektrochemie weitere Arbeiten zu diesem Thema fertiggestellt werden. Insbesondere werden Photoanoden auf Metalloxid-Basis auf ihre photokatalytischen Eigenschaften hin untersucht und es wird nach Möglichkeiten gesucht, durch Plasmon-induzierte Prozesse die Absorption der Photonen effizienter zu gestalten.

Im abschließenden Kapitel wurde die Funktionalisierung der Siliziumelektroden mit organischen Monolagen thematisiert. Die Chlorierung der Oberfläche macht die Verwendung von Grignard-Reagenzien möglich. Eine Methylierung bewirkt eine hohe Korrosionsstabilität im Vergleich zur H-terminierten Elektrode, was durch einen stabilen Reduktionspeak der CH₃-terminierten Oberfläche im Fe(II)-Elektrolyten gezeigt werden konnte. Außerdem kann das Experiment bestätigen, dass die methylierte Oberfläche für elektrochemische Anwendungen hervorragend geeignet ist und die Elektrode keinesfalls isoliert.

Die Metallisierung der organischen Monolage nach [33] verlangt ein zusätzliches Komplexierungszentrum des Moleküls an der dem Elektrolyt zugewandten Seite. Die Einführung einer solchen funktionellen Gruppe erschwert die Verwendung von Grignard-Verbindungen, weshalb die Pyridin-Terminierung mithilfe eines Aldehyds als Ankergruppe realisiert wurde. Motiviert durch zahlreiche Arbeiten auf Goldeinkristallelektroden, konnte die Si(111)-Elektrode ebenfalls mit einem Pyridin-Ring funktionalisiert werden. Mit der DFT berechnete Reaktionsbarrieren favorisieren einen radikalischen Mechanismus gegenüber einem nukleophilen Angriff. Experimentell konnte der Mechanismus nicht eindeutig geklärt werden, allerdings weisen die streifenförmigen Strukturen auf der Oberfläche aus *in-situ* STM-Aufnahmen ebenfalls auf eine fortschreitende Modifikation über Oberflächenradikale hin. Von Arbeiten auf Au(111) ist bekannt, dass immobilisierte Pyridinringe in der Lage sind Palladium-Ionen zu komplexieren. Im Zuge dieser Arbeit ist es gelungen, das auf Metallelektroden erlangte Wissen auf ein Halbleitersubstrat zu übertragen. Die komplexierten Pd-Ionen konnten in

einem zweiten Schritt elektrochemisch reduziert werden. Infolgedessen ist eine erhöhte Aktivität im Bezug auf die HER zu beobachten. Vorliegende Experimente bilden somit den Grundstein für weitere Arbeiten auf funktionalisierten Siliziumsubstraten. In der Präparation der organischen Monolage liegt weiteres Verbesserungspotential, da eine teilweise Oxidation der Siliziumoberfläche bislang nicht verhindert werden konnte. Was die Charakterisierung der metallisierten Proben betrifft, so müssen zukünftige Fragestellungen den elektronischen Eigenschaften des Metalls, bzw. des Halbleiter/Molekül/Metall-Kontakts gelten. Die Ermittlung der elektronischen Zustandsdichten über UP-Spektroskopie könnte hier aufschlussreiche Ergebnisse liefern.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Gerischer, *The Impact of Semiconductors on the Concepts of Electrochemistry*, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 1677.
- [2] X.G. Zhang, *Electrochemistry of Silicon and Its Oxide*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.
- [3] J. Czochralski, *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*, *Z. Phys. Chem.* 92 (1918) 219.
- [4] J.S. Kilby, *Invention of the Integrated Circuit*, *IEEE Trans. Electron Devices* 23 (1976) 648.
- [5] J. Paraszczak, D. Edelstein, S. Cohen, E. Babich, J. Hummel, *High performance dielectrics and processes for ULSI interconnection technologies*, *Proc. IEEE Int. Electron Devices Meet.* (1993) 261.
- [6] S.M. Sze, M.-K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, Wiley, Singapore, 2013.
- [7] G. Oskam, J.G. Long, A. Natarajan, P.C. Searson, *Electrochemical deposition of metals onto silicon*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [8] P. Allongue, E. Souteyrand, *Metal electrodeposition on semiconductors Part I. Comparison with glassy carbon in the case of platinum deposition*, *J. Electroanal. Chem.* 286 (1990) 217.
- [9] P. Allongue, E. Souteyrand, *Metal electrodeposition on semiconductors Part 2. Description of the nucleation processes*, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 79.
- [10] P. Allongue, E. Souteyrand, *Metal electrodeposition on semiconductors Part III: Description of charge transfer and implication for the formation of Schottky diodes I*, *J. Electroanal. Chem.* 362 (1993) 89.
- [11] G. Scherb, D.M. Kolb, *Cu deposition onto n-GaAs(100) optical and current transient studies I*, *J. Electroanal. Chem.* 396 (1995) 151.
- [12] J.C. Ziegler, A. Reitzle, O. Bunk, J. Zegenhagen, D.M. Kolb, *Metal deposition on n-Si(111):H electrodes*, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4599.

- [13] Y. Nakato, H. Tsubomura, *Silicon photoelectrodes modified with ultrafine metal islands*, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 897.
- [14] M. Aggour, K. Skorupska, T. Stempel Pereira, H. Jungblut, J. Grzanna, H.J. Lewerenz, *Photoactive Silicon-Based Nanostructure by Self-Organized Electrochemical Processing*, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) H794.
- [15] S. Yae, M. Kitagaki, T. Hagihara, Y. Miyoshi, *Electrochemical deposition of fine Pt particles on n-Si electrodes for efficient photoelectrochemical solar cells*, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 345.
- [16] N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 15729.
- [17] N.S. Lewis, *Powering the Planet*, *MRS Bull.* 32 (2007) 808.
- [18] K. Rajeshwar, S. Licht, R. McConnell, *Solar Hydrogen Generation: Toward a Renewable Energy Future*, Springer Science+Business, New York, 2008.
- [19] A. Fujishima, K. Honda, *Electrochemical Photolysis of water at a semiconductor electrode*, *Nature* 238 (1972) 37.
- [20] M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P.T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, D.S. Ginley, *Strontium Titanate Photoelectrodes. Efficient photoassisted electrolysis of water at zero applied potential*, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2774.
- [21] A. Fujishima, K. Kohayakawa, K. Honda, *Hydrogen production under sunlight with an electrochemical photocell*, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 1487.
- [22] J. Akikusa, S.U.M. Kahn, *Photoresponse and AC impedance characterization of n-TiO₂ films during hydrogen and oxygen evolution reactions in an electrochemical cell*, *Int. J. Hydrogen Energy* 22 (1997) 875.
- [23] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, *Nature* 414 (2001) 338.
- [24] M.Y. El Zayat, M.O. Saed, M.S. El Dessouki, *Photoelectrochemical properties of dye sensitized Zr-doped SrTiO₃ electrodes*, *Int. J. Hydrogen Energy* 23 (1998) 259.
- [25] O. Khaselev, J.A. Turner, *A monolithic photovoltaic-photoelectrochemical device for hydrogen production via water splitting*, *Science* 280 (1998) 425.
- [26] S.Y. Reece, J.A. Hamel, K. Sung, T.D. Jarvi, A.J. Esswein, J.J.H. Pijpers, et al., *Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts.*, *Science* 334 (2011) 645.
- [27] J.R. Bolton, S.J. Strickler, J.S. Connolly, *Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water*, *Nature* 316 (1985) 495.

- [28] H. Wang, T. Deutsch, J.A. Turner, *Direct Water Splitting under Visible Light with Nanostructured Hematite and WO₃ Photoanodes and a GaInP₂ Photocathode*, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) F91.
- [29] M.F. Weber, M.J. Dignam, *Splitting water with semiconducting photoelectrodes - efficiency considerations*, Int. J. Hydrogen Energy 11 (1986) 225.
- [30] A. Aviram, M.A. Ratner, *Molecular rectifiers*, Chem. Phys. Lett. 29 (1974) 277.
- [31] K.W. Hipps, *It 's all about contacts*, Science 294 (2001) 536.
- [32] H. Haick, D. Cahen, *Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world*, Prog. Surf. Sci. 83 (2008) 217.
- [33] T. Baunach, V. Ivanova, D.M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner, et al., *A new approach to the electrochemical metallization of organic monolayers: Palladium deposition onto a 4,4'-Dithiodipyridine self-assembled monolayer*, Adv. Mater. 16 (2004) 2024.
- [34] H.-G. Boyen, P. Ziemann, U. Wiedwald, V. Ivanova, D.M. Kolb, S. Sakong, et al., *Local density of states effects at the metal-molecule interfaces in a molecular device*, Nat. Mater. 5 (2006) 394.
- [35] R. Reineke, R. Memming, *Comparability of redox reactions at n- and p-type semiconductor electrodes. 1. The Quasi-Fermi Level concept*, J. Phys. Chem. 96 (1992) 1310.
- [36] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1994.
- [37] R. Williams, *Properties of the Silicon-SiO₂ interface*, J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 1106.
- [38] E. Fermi, *Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases*, Z. Phys. 36 (1926) 902.
- [39] P.A.M. Dirac, *On the Theory of Quantum Mechanics*, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 112 (1926) 661.
- [40] S. Trasatti, *The Absolute Electrode Potential: An Explanatory Note*, Pure Appl. Chem. 58 (1986) 955.
- [41] R. Gomer, G. Tryson, *An experimental determination of absolute half-cell emf's and single ion free energies of solvation*, J. Chem. Phys. 66 (1977) 4413.
- [42] W.N. Hansen, D.M. Kolb, *The work function of emersed electrodes*, J. Electroanal. Chem. 100 (1979) 493.
- [43] F. Lohmann, *Fermi-Niveau und Flachbandpotential von Molekülkristallen aromatischer Kohlenwasserstoffe*, Z. Naturforschg. 22a (1967) 843.

- [44] H. Gerischer, W. Ekardt, *Fermi levels in electrolytes and the absolute scale of redox potentials*, Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 393.
- [45] R. Memming, *Semiconductor Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [46] H. Gerischer, *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten*, Z. Phys. Chem. N.F. 26 (1960) 223.
- [47] H. Gerischer, *Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern. II. Metall-Elektroden*, Z. Phys. Chem. N.F. 26 (1960) 325.
- [48] H. Gerischer, in: P. Delahay (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Interscience Publishers, New York, 1961.
- [49] J. Franck, *Elementary processes*, Trans. Faraday Soc. (1924) 536.
- [50] E. Condon, *Theory of intensity distribution in band systems*, Phys. Rev. 28 (1926) 1182.
- [51] N. Sato, *Electrochemistry at Metal and Semiconductor Electrodes*, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [52] H. Gerischer, *On the Stability of Semiconductor Electrodes Against Photodecomposition*, J. Electroanal. Chem. 82 (1977) 133.
- [53] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980.
- [54] J. Heinze, *Cyclovoltammetrie - die "Spektroskopie" des Elektrochemikers*, Angew. Chemie 96 (1984) 823.
- [55] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [56] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 178.
- [57] R. Sonnenfeld, P.K. Hansma, *Atomic-resolution microscopy in water*, Science 232 (1986) 211.
- [58] M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb, *Das Rastertunnelmikroskop in der Elektrochemie*, Chemie Unserer Zeit 34 (2000) 72.
- [59] G.E. Engelmann, J.C. Ziegler, D.M. Kolb, *Electrochemical fabrication of large arrays of metal nanoclusters*, Surf. Sci. 401 (1998) L420.
- [60] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J. Soler, F. Flores, *Electron-metal-surface interaction potential with vacuum tunneling: Observation of the image force*, Phys. Rev. B 30 (1984) 4816.

- [61] D.M. Kolb, *Structure studies of metal electrodes by in-situ scanning tunneling microscopy*, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2387.
- [62] H. Siegenthaler, in: R. Wiesendanger, H.-J. Güntherodt (Eds.), *Scanning Tunneling Microscopy II*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [63] F. Eberle, Doktorarbeit Universität Ulm, 2011.
- [64] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic force microscope.*, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930.
- [65] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, *Ann. Phys.* 322 (1905) 132.
- [66] Y.J. Chabal, G.S. Higashi, K. Raghavachari, V.A. Burrows, *Infrared spectroscopy of Si(111) and Si(100) surfaces after HF treatment: Hydrogen termination and surface morphology*, *J. Vac. Sci. Technol. A* 7 (1989) 2104.
- [67] G.S. Higashi, Y.J. Chabal, G.W. Trucks, K. Raghavachari, *Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface*, *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990) 656–658.
- [68] G.S. Higashi, R.S. Becker, Y.J. Chabal, A.J. Becker, *Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of NH₄F versus HF*, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 1656–1658.
- [69] K. Itaya, R. Sugawara, Y. Morita, H. Tokumoto, *Atomic resolution images of H-terminated Si(111) surfaces in aqueous solutions*, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 2534.
- [70] H. Gerischer, W. Mindt, *The mechanisms of the decomposition of semiconductors by electrochemical oxidation and reduction*, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1329–1341.
- [71] F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, *In-situ infrared characterization of the electrochemical dissolution of silicon in a fluoride electrolyte*, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 64/65 (1993) 395.
- [72] A.G. Muñoz, A. Moehring, M.M. Lohrengel, *Anodic oxidation of chemically hydrogenated Si(100)*, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2751.
- [73] K. Chandrasekaran, R.C. Kainthla, J.O. Bockris, *An impedance study of the silicon-solution interface under illumination*, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 327.
- [74] C.P. Wade, C.E.D. Chidsey, *Etch-pit initiation by dissolved oxygen on terraces of H-Si(111)*, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 1679.
- [75] A.G. Muñoz, H.J. Lewerenz, *Model experiments on electrochemical formation of nano-dimensioned noble metal–oxide–semiconductor junctions at Si(111) surfaces*, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7772.

- [76] A.G. Muñoz, H.-J. Lewerenz, *Platinum deposition onto Si single crystal surfaces I. Chemical, electronic, and morphological surface processes under depletion conditions*, J. Electrochem. Soc. 155 (2008) D527.
- [77] T. Takahagi, a. Ishitani, H. Kuroda, Y. Nagasawa, *Fluorine-containing species on the hydrofluoric acid etched silicon single-crystal surface*, J. Appl. Phys. 69 (1991) 803.
- [78] A. Foster, M. Gosálvez, T. Hynninen, R. Nieminen, K. Sato, *First-principles calculations of Cu adsorption on an H-terminated Si surface*, Phys. Rev. B 76 (2007) 075315.
- [79] *Modelle mit freundlicher Genehmigung von Donato Fantauzzi*, (n.d.).
- [80] R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1990.
- [81] J.L. Zubimendi, L. Vázquez, P. Ocón, J.M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, et al., *Early Stages of Platinum Electrodeposition on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Scanning Tunneling Microscopy Imaging and Reaction Pathway*, J. Phys. Chem. 97 (1993) 5095.
- [82] G. Lu, G. Zangari, *Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite. Part I: electrochemical characterization*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 7998.
- [83] S. Danyluk, G.E. McGuire, *Platinum silicide formation: Electron spectroscopy of the platinum-platinum silicide interface*, J. Appl. Phys. 45 (1974) 5141.
- [84] F.J. Himpsel, F.R. McFeely, A. Taleb-Ibrahimi, J.A. Yarmoff, G. Hollinger, *Microscopic structure of the SiO₂/Si interface*, Phys. Rev. B 38 (1988) 6084.
- [85] M. Metzler, D. Fantauzzi, A. Comas-Vives, T. Jacob, *Theoretical and experimental evidence for a modified MOS junction*, (n.d.) in preparation.
- [86] G.W. Ludwig, H.H. Woodbury, *Electron Spin Resonance in Semiconductors*, Solid State Phys. 13 (1962) 223.
- [87] H. Lemke, *Über die mögliche Existenz "repulsiver" Zentren mit großen Einfangsquerschnitten in Silizium*, Phys. Status Solidi A 86 (1984) K39.
- [88] H. Zimmermann, H. Ryssel, *Trivalent character of platinum in silicon*, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 499.
- [89] H.J. von Bardeleben, D. Stiévenard, M. Brousseau, J. Barrau, *EPR observation of a platinum pair complex in Si.*, Phys. Rev. B 38 (1988) 6308.
- [90] M. Höhne, *Electron paramagnetic resonance of a platinum pair complex in silicon*, Phys. Rev. B 45 (1992) 5883.

- [91] M. Höhne, U. Juda, *Complexing in silicon induced by surface reactions: Electron paramagnetic resonance detection of a 6-platinum cluster*, J. Appl. Phys. 72 (1992) 3095.
- [92] S. Uftring, M. Stavola, P. Williams, G. Watkins, *Microscopic structure and multiple charge states of a PtH₂ complex in Si*, Phys. Rev. B. Condens. Matter 51 (1995) 9612.
- [93] J. Sachse, *Electrical properties of platinum-hydrogen complexes in silicon*, Phys. Rev. B 55 (1997) 176.
- [94] J.-U. Sachse, J. Weber, E.Ö. Sveinbjörnsson, *Hydrogen-atom number in platinum-hydrogen complexes in silicon*, Phys. Rev. B 60 (1999) 1474.
- [95] M. Weinstein, M. Stavola, K. Stavola, S. Uftring, J. Weber, J.-U. Sachse, et al., *Pt-H complexes in Si: Complementary studies by vibrational and capacitance spectroscopies*, Phys. Rev. B 65 (2001) 035206.
- [96] N. Fukata, M. Suezawa, K. Saito, a. Kasuya, *Platinum-related defects in silicon observed by optical absorption measurements*, J. Appl. Phys. 93 (2003) 143.
- [97] U. Juda, O. Scheerer, M. Höhne, H. Riemann, H.-J. Schilling, J. Donecker, et al., *Oxygen-related 1-platinum defects in silicon: An electron paramagnetic resonance study*, J. Appl. Phys. 80 (1996) 3435.
- [98] C.U. Maier, M. Specht, G. Bilger, *Hydrogen evolution on platinum-coated p-silicon photocathodes*, Int. J. Hydrogen Energy 21 (1996) 859.
- [99] A.J. Bard, M.A. Fox, *Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen*, Acc. Chem. Res. 28 (1995) 141.
- [100] P. Gorostiza, P. Allongue, R. Díaz, J.R. Morante, F. Sanz, *Electrochemical Characterization of the Open-Circuit Deposition of Platinum on Silicon from Fluoride Solutions*, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6454.
- [101] I. Lombardi, S. Marchionna, G. Zangari, S. Pizzini, *Effect of Pt Particle Size and Distribution on Photoelectrochemical Hydrogen Evolution by p-Si Photocathodes*, Langmuir 23 (2007) 12413.
- [102] S.W. Boettcher, E.L. Warren, M.C. Putnam, E. a Santori, D. Turner-Evans, M.D. Kelzenberg, et al., *Photoelectrochemical hydrogen evolution using Si microwire arrays*, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 1216.
- [103] R.N. Dominey, N.S. Lewis, J.A. Bruce, D.C. Bookbinder, M.S. Wrighton, *Improvement of photoelectrochemical hydrogen generation by surface modification of p-type silicon semiconductor photocathodes*, J. Am. Chem. Soc. 104 (1982) 467.
- [104] M. Szklarczykt, J.O.M. Bockris, *Photoelectrocatalysis and Electrocatalysis on p-Silicon*, J. Phys. Chem. 77843 (1984) 1808.

- [105] M. Metzler, A. Thorwart, S. Zeller, T. Diemant, R.J. Behm, T. Jacob, *Electroless deposition of Au/Pt/Pd nanoparticles on p-Si(111) for the light-induced hydrogen evolution reaction*, Catal. Today (2014) Accepted.
- [106] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2005.
- [107] H.J. Lewerenz, K. Skorupska, A.G. Muñoz, T. Stempel, N. Nüsse, M. Lublow, et al., *Micro- and nanotopographies for photoelectrochemical energy conversion. II: Photoelectrocatalysis – Classical and advanced systems*, Electrochim. Acta 56 (2011) 10726.
- [108] L. Zhao, A.C.-L. Siu, J.A. Petrus, Z. He, K.T. Leung, *Interfacial bonding of gold nanoparticles on a H-terminated Si(100) substrate obtained by electro- and electroless deposition*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 5730.
- [109] A.A. Pasa, H. Paes Jr, W. Losch, *Au/Si interface: Experiments on substrate influence*, J. Vac. Sci. Technol. A 10 (1992) 374.
- [110] J.R. McKone, E.L. Warren, M.J. Bierman, S.W. Boettcher, B.S. Brunschwig, N.S. Lewis, et al., *Evaluation of Pt, Ni, and Ni-Mo electrocatalysts for hydrogen evolution on crystalline Si electrodes*, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3573.
- [111] Z.H. Lu, M.J. Graham, D.T. Jiang, K.H. Tan, *SiO₂/Si(100) interface studied by Al K α x-ray and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. 63 (1993) 2941.
- [112] M.F. Hochella Jr, A.H. Carim, *A reassessment of electron escape depths in silicon and thermally grown silicon dioxide thin films*, Surf. Sci. 197 (1988) L260.
- [113] H.J. Lewerenz, *Micro- and nanotopographies for photoelectrochemical energy conversion. I: The photovoltaic mode*, Electrochim. Acta 56 (2011) 10713.
- [114] G. Oskam, P.C. Searson, *Electrochemical nucleation and growth of gold on silicon*, Surf. Sci. 446 (2000) 103.
- [115] G. Oskam, P.C. Searson, *Electrochemistry of Gold Deposition on n-Si(100)*, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2199.
- [116] J. Greeley, T.F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J.K. Nørskov, *Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution*, Nat. Mater. 5 (2006) 909.
- [117] I. Bakos, S. Szabó, T. Pajkossy, *Deposition of platinum monolayers on gold*, J. Solid State Electrochem. 15 (2011) 2453.
- [118] P.J. Schäfer, L.A. Kibler, *Incorporation of Pd into Au(111): enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction*, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 15225.

- [119] A. Sarkar, J.B. Kerr, E.J. Cairns, *Electrochemical oxygen reduction behavior of selectively deposited platinum atoms on gold nanoparticles.*, *ChemPhysChem*. *14* (2013) 2132.
- [120] J. Kye, M. Shin, B. Lim, J.-W. Jang, I. Oh, S. Hwang, *Platinum Monolayer Electrocatalyst on Gold Nanostructures on Silicon for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution*, *ACS Nano* *7* (2013) 6017.
- [121] J. Jia, L. Cao, Z. Wang, *Platinum-coated gold nanoporous film surface: electrodeposition and enhanced electrocatalytic activity for methanol oxidation.*, *Langmuir* *24* (2008) 5932.
- [122] B.E. Koel, A. Sellidj, M.T. Paffett, *Ultrathin films of Pd on Au(111): Evidence for surface alloy formation*, *Phys. Rev. B* *46* (1992) 7846.
- [123] Y. Pluntke, L.A. Kibler, D.M. Kolb, *Unique activity of Pd monomers: hydrogen evolution at AuPd(111) surface alloys*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* *10* (2008) 3607.
- [124] M.E. Björketun, G.S. Karlberg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, H. Wolf Schmid, U. Stimming, et al., *Hydrogen evolution on Au (111) covered with submonolayers of Pd*, *Phys. Rev. B* *84* (2011) 45407.
- [125] L.A. Kibler, M. Kleinert, R. Randler, D.M. Kolb, *Initial stages of Pd deposition on Au(hkl) Part I: Pd on Au(111)*, *Surf. Sci.* *443* (1999) 19.
- [126] S. Alerasool, D. Boecker, B. Rejai, R.D. Gonzalez, G. Angel, M. Azomosa, et al., *The Role of Preparative Variables on the Surface Composition of Supported Pt-Ru Bimetallic Clusters*, *Langmuir* *4* (1988) 1083.
- [127] E.L. Warren, J.R. McKone, H.A. Atwater, H.B. Gray, N.S. Lewis, *Hydrogen-evolution characteristics of Ni-Mo-coated, radial junction, n+p-silicon microwire array photocathodes*, *Energy Environ. Sci.* *5* (2012) 9653.
- [128] B. Seger, A.B. Laursen, P.C.K. Vesborg, T. Pedersen, O. Hansen, S. Dahl, et al., *Hydrogen production using a molybdenum sulfide catalyst on a titanium-protected n(+)/p-silicon photocathode*, *Angew. Chem. Int. Ed.* *51* (2012) 9128.
- [129] B. Seger, T. Pedersen, A.B. Laursen, P.C.K. Vesborg, O. Hansen, I. Chorkendorff, *Using TiO₂ as a conductive protective layer for photocathodic H₂ evolution*, *J. Am. Chem. Soc.* *135* (2013) 1057.
- [130] E. Lörtscher, *Wiring molecules into circuits*, *Nat. Nanotechnol.* *8* (2013) 381.
- [131] M. Ratner, *A brief history of molecular electronics*, *Nat. Nanotechnol.* *8* (2013) 378.
- [132] B.A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V.B. Engelkes, C.D. Frisbie, *Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules*, *Adv. Mater.* *15* (2003) 1881.

- [133] H. Haick, D. Cahen, *Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world*, Prog. Surf. Sci. 83 (2008) 217.
- [134] J.M. Beebe, V.B. Engelkes, L.L. Miller, C.D. Frisbie, *Contact Resistance in Metal - Molecule - Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs : Effects of Surface Linker and Metal Work Function*, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 11268.
- [135] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, *Conductance of a Molecular Junction*, Science 278 (1997) 252.
- [136] R.G. Nuzzo, D.L. Allara, *Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces*, J. Am. Chem. Soc. 105 (1983) 4481.
- [137] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo, G.M. Whitesides, *Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology*, Chem. Rev. 105 (2005) 1103.
- [138] F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, Prog. Surf. Sci. 65 (2000) 151.
- [139] V. Ivanova, T. Baunach, D.M. Kolb, *Metal deposition onto a thiol-covered gold surface: A new approach*, Electrochim. Acta 50 (2005) 4283.
- [140] F. Eberle, M. Saitner, H.-G. Boyen, J. Kucera, A. Gross, A. Romanyuk, et al., *A molecular double decker: extending the limits of current metal-molecule hybrid structures*, Angew. Chem. Int. Ed. 49 (2010) 341.
- [141] F. Eberle, M. Metzler, D.M. Kolb, M. Saitner, P. Wagner, H.-G. Boyen, *Metallization of ultra-thin, non-thiol SAMs with flat-lying molecular units: Pd on 1,4-dicyanobenzene*, ChemPhysChem. 11 (2010) 2951.
- [142] F. Eberle, M. Kayser, D.M. Kolb, M. Saitner, H.-G. Boyen, M. D'Olieslaeger, et al., *Metallization of organic surfaces: Pd on thiazole*, Langmuir 26 (2010) 4738.
- [143] M. Manolova, H.-G. Boyen, J. Kucera, A. Groß, A. Romanyuk, P. Oelhafen, et al., *Chemical Interactions at Metal/Molecule Interfaces in Molecular Junctions—A Pathway Towards Molecular Recognition*, Adv. Mater. 21 (2009) 320.
- [144] M. Manolova, V. Ivanova, D.M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner, et al., *Metal deposition onto thiol-covered gold: Platinum on a 4-mercaptopyridine SAM*, Surf. Sci. 590 (2005) 146.
- [145] M. Manolova, M. Kayser, D.M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, D. Mayer, et al., *Rhodium deposition onto a 4-mercaptopyridine SAM on Au(111)*, Electrochim. Acta 52 (2007) 2740.
- [146] M. Saitner, F. Eberle, J. Baccus, M. D'Olieslaeger, P. Wagner, D.M. Kolb, et al., *Impact of Functional Groups onto the Electronic Structure of Metal Electrodes in Molecular Junctions*, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 21810.

- [147] S.M. Lindsay, M.A. Ratner, *Molecular Transport Junctions: Clearing Mists*, Adv. Mater. 19 (2007) 23.
- [148] J.A. Keith, T. Jacob, *Atomic-level elucidation of the initial stages of self-assembled monolayer metallization and nanoparticle formation.*, Chem. Eur. J. 16 (2010) 12381.
- [149] J.A. Keith, T. Jacob, *Theoretical studies of Pd metal deposition on the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 4-mercaptopyridine self-assembled monolayer*, Electrochim. Acta 55 (2010) 8258.
- [150] J. Kučera, A. Groß, *Influence of water on the properties of an Au/Mpy/Pd metal/molecule/metal junction*, Beilstein J. Nanotechnol. 2 (2011) 384.
- [151] J. Kučera, A. Gross, *Adsorption of 4-mercaptopyridine on Au(111): a periodic DFT study*, Langmuir 24 (2008) 13985.
- [152] J. Kučera, A. Gross, *Geometric and electronic structure of Pd/4-aminothiophenol/Au(111) metal-molecule-metal contacts: a periodic DFT study*, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 4423.
- [153] S. Ciampi, J.B. Harper, J.J. Gooding, *Wet chemical routes to the assembly of organic monolayers on silicon surfaces via the formation of Si-C bonds: surface preparation, passivation and functionalization*, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 2158.
- [154] R.J. Hamers, *Formation and characterization of organic monolayers on semiconductor surfaces*, Annu. Rev. Anal. Chem. 1 (2008) 707.
- [155] D. Bélanger, J. Pinson, *Electrografting: a powerful method for surface modification*, Chem. Soc. Rev. 40 (2011) 3995.
- [156] R.J. Hamers, J.S. Hovis, S. Lee, H. Liu, J. Shan, *Formation of Ordered, Anisotropic Organic Monolayers on the Si(001) Surface*, J. Phys. Chem. B 101 (1997) 1489.
- [157] P. Gorostiza, C. Henry de Villeneuve, Q.Y. Sun, F. Sanz, X. Wallart, R. Boukherroub, et al., *Water exclusion at the nanometer scale provides long-term passivation of silicon (111) grafted with alkyl monolayers*, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 5576.
- [158] Y.L. Zhong, S.L. Bernasek, *Mild and efficient functionalization of hydrogen-terminated Si(111) via sonochemical activated hydrosilylation*, J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 8118.
- [159] R.L. Cicero, M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *Photoreactivity of Unsaturated Compounds with Hydrogen-Terminated Silicon(111)*, Langmuir 16 (2000) 5688.
- [160] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Photoinduzierte Herstellung und Strukturierung von selbstorganisierten Monoschichten mit 1-Alkenen und Aldehyden auf Siliciumhydrid-Oberflächen*, Angew. Chem. 110 (1998) 2651.

- [161] A. Bansal, X. Li, I. Laueremann, N.S. Lewis, *Alkylation of Si Surfaces Using a Two-Step Halogenation/Grignard Route*, *J. Am. Chem. Soc.* *118* (1996) 7225.
- [162] C.H. De Villeneuve, J. Pinson, M.C. Bernard, P. Allongue, L. De Physique, *Electrochemical Formation of Close-Packed Phenyl Layers on Si (111)*, *J. Phys. Chem. B* *5647* (1997) 2415.
- [163] Q. Li, K. Schönleber, P. Zeller, I. Höhle, B. Rieger, J. Wintterlin, et al., *Activation of silicon surfaces for H₂ evolution by electrografting of pyridine molecules*, *Surf. Sci.* (2014) article in press.
- [164] G. Cleland, B.R. Horrocks, A. Houlton, *Direct Functionalization of Silicon*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* *91* (1995) 4001.
- [165] R. Boukherroub, S. Morin, P. Sharpe, D.D.M. Wayner, P. Allongue, *Insights into the Formation Mechanisms of Si-OR Monolayers from the Thermal Reactions of Alcohols and Aldehydes with Si(111)-H*, *Langmuir* *16* (2000) 7429.
- [166] M. Metzler, D. Fantauzzi, J. Anton, T. Jacob, *Surface modification of a n-Si(111) electrode through aldehyde grafting and subsequent metallization: theory and experiment*, *Z. Phys. Chem.* *226* (2012) 1039.
- [167] V. Grignard, *Sur quelques nouvelles combinaisons organométalliques du magnésium et leur application à des synthèses d'alcools et d'hydrocarbures*, *CR Hebd. Séances Acad. Sci., Ser. C.* *130* (1900) 1322.
- [168] W. Schlenk, W.J. Schlenk, *Über die Konstitution der Grignardschen Magnesiumverbindungen*, *Chem. Ber.* *62* (1929) 920.
- [169] R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D.D.M. Wayner, *New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface*, *Langmuir* *15* (1999) 3831.
- [170] D. Niwa, T. Inoue, H. Fukunaga, T. Akasaka, T. Yamada, T. Homma, et al., *Electrochemical Behavior of Methyl- and Butyl-Terminated Si(111) in Aqueous Solution*, *Chem. Lett.* *33* (2004) 284.
- [171] K. Nishiyama, Y. Tanaka, H. Harada, T. Yamada, D. Niwa, T. Inoue, et al., *Adsorption of organic molecules by photochemical reaction on Cl:Si(111) and H:Si(111) evaluated by HREELS*, *Surf. Sci.* *600* (2006) 1965.
- [172] T.W. Hamann, N.S. Lewis, *Control of the stability, electron-transfer kinetics, and pH-dependent energetics of Si/H₂O interfaces through methyl termination of Si(111) surfaces*, *J. Phys. Chem. B* *110* (2006) 22291.
- [173] H. Yu, L.J. Webb, R.S. Ries, S.D. Solares, W.A. Goddard, J.R. Heath, et al., *Low-temperature STM images of methyl-terminated Si(111) surfaces*, *J. Phys. Chem. B* *109* (2005) 671.
- [174] R. Hunger, R. Fritsche, B. Jaeckel, W. Jaegermann, L. Webb, N. Lewis, *Chemical and electronic characterization of methyl-terminated Si(111) surfaces by high-*

- resolution synchrotron photoelectron spectroscopy*, Phys. Rev. B 72 (2005) 045317.
- [175] H. Kawarada, *Hydrogen-terminated diamond surfaces and interfaces*, Surf. Sci. Rep. 26 (1996) 205.
- [176] H. Haick, P.T. Hurley, A.I. Hochbaum, P. Yang, N.S. Lewis, *Electrical characteristics and chemical stability of non-oxidized, methyl-terminated silicon nanowires*, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 8990.
- [177] S. Maldonado, D. Knapp, N.S. Lewis, *Near-ideal photodiodes from sintered gold nanoparticle films on methyl-terminated Si(111) surfaces*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 3300.
- [178] X. Shen, B. Sun, F. Yan, J. Zhao, F. Zhang, S. Wang, et al., *High-Performance Photoelectrochemical Cells from Ionic Liquid Electrolyte in Methyl-Terminated Silicon Nanowire Arrays*, ACS Nano 4 (2010) 5869.
- [179] A. Krasovskiy, P. Knochel, *A LiCl-mediated Br/Mg exchange reaction for the preparation of functionalized aryl- and heteroarylmagnesium compounds from organic bromides*, Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 3333.
- [180] M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger, C.E.D. Chidsey, *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon*, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 3145.
- [181] K. Fujimori, in: W. Ando (Ed.), *Organic Peroxides*, John Wiley & Sons, New York, 1992: p. 318.
- [182] Y. Kanai, N. Takeuchi, R. Car, A. Selloni, *Role of molecular conjugation in the surface radical reaction of aldehydes with H-Si(111): first principles study.*, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 18889.
- [183] A. Vittadini, A. Selloni, *Binding Sites, Migration Paths, and Barriers for Hydrogen on Si(111)-(7x 7)*, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 4756.
- [184] D.C. Sorescu, D.L. Thompson, L.M. Raff, *Diffusion of hydrogen atoms on a Si(111)-(7x7) reconstructed surface: Monte Carlo variational phase-space theory*, J. Chem. Phys. 101 (1994) 1638.
- [185] G.A. Reider, U. Höfer, T.F. Heinz, *Surface Diffusion of Hydrogen on Si(111) 7x7*, Phys. Rev. Lett. 66 (1994) 1994.
- [186] R.-L. Lo, I.-S. Hwang, M.-S. Ho, T. Tson, *Diffusion of Single Hydrogen Atoms on Si(111)-(7 x 7) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 5584.
- [187] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortès, M.-C. Bernard, *Phenyl layers on H-Si(111) by electrochemical reduction of diazonium salts: monolayer versus multilayer formation*, J. Electroanal. Chem. 550-551 (2003) 161.

- [188] G.P. Lopinski, D.D.M. Wayner, R.A. Wolkow, *Self-directed growth of molecular nanostructures on silicon*, *Nature* 406 (2000) 48.
- [189] M.R. Linford, C.E.D. Chidsey, *Alkyl Monolayers Covalently Bonded to Silicon Surfaces*, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 12631.
- [190] R.L. Cicero, C.E.D. Chidsey, *Olefin Additions on H - Si (111): Evidence for a Surface Chain Reaction Initiated at Isolated Dangling Bonds*, *Langmuir* 18 (2002) 305.
- [191] J.E. Bateman, R.D. Eagling, B.R. Horrocks, A. Houlton, *A deuterium labeling, FTIR, and ab initio investigation of the solution-phase thermal reactions of alcohols and alkenes with hydrogen-terminated silicon surfaces*, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5557.
- [192] W. Zhou, T. Baunach, V. Ivanova, D.M. Kolb, *Structure and electrochemistry of 4,4'-dithiodipyridine self-assembled monolayers in comparison with 4-mercaptopyridine self-assembled monolayers on Au(111)*, *Langmuir* 20 (2004) 4590.
- [193] T. Masuda, K. Uosaki, *Construction of Organic Monolayers with Electron Transfer Function on a Hydrogen Terminated Si(111) Surface via Silicon–Carbon Bond and Their Electrochemical Characteristics in Dark and Under Illumination*, *Chem. Lett.* 33 (2004) 788.
- [194] H. Fukumitsu, T. Masuda, D. Qu, Y. Waki, H. Noguchi, K. Shimazu, et al., *Novel Method for Construction of a Metal–Organic Monolayer–Si Structure Utilizing Thiol-terminated Monolayer Covalently Bonded to the Surface through Si–C Bonds*, *Chem. Lett.* 39 (2010) 768.

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben viele Menschen auf die eine oder andere Weise beigetragen und bei einigen möchte ich mich auf diesem Weg bedanken.

Mein erster Dank gilt Prof. Dieter M. Kolb. Seine einzigartige Fähigkeit andere Menschen für Wissenschaft zu begeistern hat mich an das Institut für Elektrochemie geführt. Ob als Student in seinen Vorlesungen oder später als Diplomand bzw. Doktorand hatte man in ihm stets einen überaus kompetenten Ansprechpartner, der in der Lage war, selbst komplizierte Sachverhalte in einfachen Worten verständlich zu machen. Die wissenschaftliche Brillanz seiner Arbeit in Kombination mit einer tiefen Demut und Bescheidenheit hat mich nachhaltig beeindruckt und wird mir immer ein Vorbild sein.

Prof. Timo Jacob danke ich für die Weiterbetreuung meiner Arbeit und für die Möglichkeit mit vielen Freiheiten an einem aktuellen und interessanten Thema zu forschen. Des Weiteren möchte ich mich für das Vertrauen bedanken, mich als Gruppenleiter für die Bereiche Photoelektrochemie und Elektrodenfunktionalisierung eingesetzt zu haben. Diese Funktion erlaubte es mir sowohl in wissenschaftlicher als auch in persönlicher Hinsicht dazu zu lernen und mich weiterzuentwickeln. Auch die Teilnahme an Konferenzen wurde von Prof. Jacob stets gefördert und unterstützt.

Prof. Werner Tillmetz gilt mein Dank für die freundliche Bereitschaft das Zweitgutachten anzufertigen.

Dr. Ludwig Kibler danke ich für seine stets offene Tür und sein Interesse an wissenschaftlichen Fragestellungen.

Dr. Thomas Diemant vom Institut für Oberflächenchemie und Katalyse gilt mein Dank für die Messung etlicher Proben am XPS.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Elektrochemie und GG gilt mein Dank für die gemeinsame Zeit im Labor, im Kaffeezimmer, im Kleinwalsertal, auf Konferenzen, beim Kicken oder in privater Runde. Im Laufe der letzten Jahre sind Freundschaften entstanden, die über die gemeinsame Zeit an der Uni hinaus Bestand haben werden. Im Besonderen möchte ich Donato Fantauzzi danken. In ihm hatte ich einen Ansprechpartner in der Computerchemie, mit dem es eine Freude war gemeinsame Projekte zu realisieren. Außerdem war er stets bereit sein Pausenbrot zu teilen.

Meinen Freunden, die mich den einen oder anderen Unifrust vergessen lassen konnten, möchte ich danken. Besonders meiner Lieblingsdeutschlehrerein Sandi danke ich für die Abschlusskorrektur, der, Arbeit.

Meiner Familie möchte ich danke sagen – Danke für alles! Obwohl ich mich nach dem Abitur gegen eine Ausbildung bei einer Bank entschieden habe, stand sie stets hinter mir und hielt mir den Rücken frei. Im Namen aller Institutsmitglieder bedanke ich mich außerdem für die zahlreichen Kuchenspenden aus dem Hause Metzler – Unerreicht!

Abschließend geht ein ganz spezieller Dank an meine Freundin Stefanie, für ihre liebevolle Unterstützung während der letzten fünf Jahre und ihre unerschöpfliche Geduld mit mir!

Liste der Veröffentlichungen

F. Eberle, M. Metzler, D.M. Kolb, M. Saitner, P. Wagner, H.-G. Boyen

“Metallization of Ultra-Thin, Non-Thiol SAMs with Flat-Lying Molecular Units: Pd on 1,4-Dicyanobenzene”

ChemPhysChem. 11 (2010) 2951-2956.

M. Metzler, D. Fantauzzi, J. Anton, T. Jacob

“Surface Modification of a n-Si(111) Electrode through Aldehyde Grafting and Subsequent Metallization: Theory and Experiment”

Z. Phys. Chem. 226 (2012) 1039-1048.

Y. Dai, M. Metzler, T. Jacob, D.M. Kolb, U. Ziener

“Fast vs. Slow: Electrolyte and Potential Dependent Adlayer Switching of an Oligopyridine on Au(111)”

Electrochim. Acta 137 (2014) 416-422.

M. Metzler, A. Thorwart, S. Zeller, T. Diemant, R.J. Behm, T. Jacob

“Electroless deposition of Au/Pt/Pd nanoparticles on p-Si(111) for the light-induced hydrogen evolution reaction”

Catal. Today 224 (2015) 3-9.

M. Metzler, D. Fantauzzi, A. Comas-Vives, T. Jacob

“Theoretical and experimental evidence for a modified MOS junction”

In preparation.

L. Daccache, M. Metzler, T. Jacob

“Plasmon-induced photoelectrochemistry on TiO₂-Au nanostructured Au photoanodes“

In preparation.

H. Müller, J. Herrmann, M. Metzler, L.A. Kibler, T. Jacob

“Enhanced activity towards formic acid oxidation of Au(111) after immobilization of a 4-PyS SAM”

In preparation.

S. Horvat, M. Manolova, M. Metzler, T. Jacob

“Novel linker for glucose oxidase immobilization”

In preparation.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Metzler

Geburtsdatum / -ort: 22. November 1983 in Ulm

Ausbildung

- | | |
|---------------|---|
| 11/09 – 12/14 | Promotion am Institut für Elektrochemie, Universität Ulm
(Leiter: Prof. Dr. Dieter M. Kolb / Prof. Dr. Timo Jacob) |
| 10/04 – 10/09 | Studium der Chemie an der Universität Ulm |
| 10/09 | Diplom

Diplomarbeit am Institut für Elektrochemie
<i>„Elektrochemische Charakterisierung und Metallisierung neuer, aromatischer SAMs auf Au(111)“</i>
(Leiter: Prof. Dr. Dieter M. Kolb) |
| 12/06 | Vordiplom |
| 09/94 – 07/03 | Abitur am Illertal-Gymnasium Vöhringen |
| 09/90 – 07/94 | Grundschule Senden/Ay |

Zivildienst

- | | |
|---------------|--------------------------------------|
| 09/03 – 08/04 | Bayerisches Rotes Kreuz (Fahrdienst) |
|---------------|--------------------------------------|

