

**Elektronische Anregungen bei der  
Wechselwirkung von H- und D-Atomen mit  
Metalloberflächen**

- Dissertation -  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Beate Schindler**

geboren am 9. Juni 1979 in Peiskretscham

Fakultät für Chemie der Universität Duisburg-Essen

Oktober 2009



Referent : Prof. Dr. Eckart Hasselbrink

Koreferent : Prof. Dr. Christian Mayer

mündl. Prüfung : 18.12.2009

Hiermit bestätige ich, die Arbeit mit dem Titel

**Elektronische Anregungen bei der Wechselwirkung von H- und D-Atomen  
mit Metalloberflächen**

nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 2005 bis Oktober 2009 im Institut für physikalische Chemie der

**Universität Duisburg-Essen**

unter Anleitung von

**Prof. Dr. Eckart Hasselbrink**

angefertigt.



# Inhaltsverzeichnis

## Danksagung

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	5
2.2	Newns-Anderson-Modell . . . . .	7
2.3	Oberflächenreaktionen . . . . .	9
2.3.1	Adsorption . . . . .	9
2.3.2	Langmuir-Hinshelwood Reaktion . . . . .	12
2.3.3	Eley-Rideal Reaktion . . . . .	14
2.3.4	Hot-Atom Reaktion . . . . .	15
2.4	Eigenschaften von Metallen . . . . .	16
2.4.1	Gold und Platin als Substrat . . . . .	19
2.5	Wasserstoff und Deuterium . . . . .	20
2.6	Der Tunneleffekt . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>27</b>
3.1	Der UHV-Rezipient . . . . .	27
3.1.1	Die atomare Wasserstoffquelle . . . . .	28
3.1.2	Der Gold-/ Platinverdampfer . . . . .	30
3.2	Präparation und Eigenschaften der Tunneldiode . . . . .	34
3.3	Detektion der Messsignale . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>39</b>
4.1	Experimente auf Ta/TaOx/Au . . . . .	39
4.1.1	H und D induzierte Ströme . . . . .	39
4.1.1.1	H induzierte Ströme . . . . .	39
4.1.1.2	D induzierte Ströme . . . . .	46

4.1.2	Spannungsabhängigkeit der H und D induzierten Ströme . . . . .	51
4.1.3	Temperaturabhängigkeit der H und D induzierten Ströme . . . . .	59
4.1.4	Schichtdickenabhängigkeit . . . . .	64
4.2	Experimente auf Ta/TaOx/Pt . . . . .	68
4.2.1	Flussabhängigkeit der H und D induzierten Ströme . . . . .	68
4.2.2	Temperaturabhängigkeit der H und D induzierten Ströme . . . . .	82
4.2.3	Spannungsabhängigkeit der H induzierten Ströme . . . . .	88
4.2.4	Schichtdickenabhängigkeit . . . . .	98
4.3	Chemoströme auf Bimetalloberflächen . . . . .	100
4.3.1	Gold auf Platin . . . . .	101
4.3.2	Platin auf Gold . . . . .	104
4.4	Experimente auf Ta/TaOx/Ag-Detektoren . . . . .	106
4.5	Experimente auf Al/AlOx/Au-Detektoren . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
	<b>Anhang</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Berechnungsmodelle</b>	<b>131</b>
A.1	Spektroskopie heisser Ladungsträger . . . . .	131
A.2	Auswirkung der Substrattemperatur auf Chemoströme . . . . .	140
<b>B</b>	<b>Publikationen</b>	<b>145</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>147</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>155</b>

# Danksagung

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei allen, die mich während der Entstehung dieser Arbeit begleitet und unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Eckart Hasselbrink für die interessante Forschungstätigkeit in seinem Arbeitskreis und die stets gewährte Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Dr. Detlef Diesing danke ich für die interessante Themenstellung, hilfreiche Diskussionen und Interpretationen von experimentellen Ergebnissen, Anregungen zu neuen Experimenten, Hilfe bei Latex-Problemen sowie für das Oxidieren neuer Proben, welches teilweise von Kevin Stella übernommen wurde. Dafür ebenfalls: Danke!

Danken möchte ich auch Herrn Prof. Dr. Christian Mayer für die Bereitschaft, diese Arbeit als Gutachter zu bewerten.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. Ing. Steffen Franzka für interessante Diskussionen und die Durchführung von Schichtdickenmessungen am AFM, Frau Dipl. Ing. Elke Normann und Herrn Dipl. Ing. Hans Vanheiden für die Behebung von technischen und handwerklichen Problemen und dem gesamten Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Schließlich möchte ich mich auch bei meinen Eltern, Gabriele und Richard, meiner Familie und besonders bei meinem Mann, Matthias, für die Unterstützung und Motivation während der Promotion bedanken.



# 1 Einleitung

Die Wechselwirkungen von Flüssigkeiten und Gasen mit Festkörperoberflächen bilden die Grundlage der heterogenen Katalyse, welche als industrielle Prozesse von großer Bedeutung sind. So werden 80 % aller Chemikalien mittels heterogener Katalyse hergestellt. Oberflächenprozesse sind jedoch nicht nur auf die Katalyse beschränkt, sondern sind alltäglich sichtbar, z. B. bei der Korrosion von Metallen in feuchter Umgebung oder dem schwarz Anlaufen von Silber.

Ein großer Anteil der Oberflächenprozesse basiert auf den Wechselwirkungen von Gasphasenatomen/-molekülen mit Metall- oder Halbleiteroberflächen. So gibt es zahlreiche Untersuchungen, die zum Beispiel die Reaktionen von Wasserstoff bzw. Deuterium mit und auf Metalloberflächen beschreiben [Chr88, Win98, Chr95]. Zu den möglichen Oberflächenreaktionen zählen die Adsorption und die beiden Desorptionsreaktionen nach Langmuir-Hinshelwood (LH) [Lan21] und nach Eley-Rideal (ER) [ER40], wobei die ER-Reaktion, welche sich durch eine direkte Abstraktion eines Adatoms durch ein Gasphasenteilchen auszeichnet, nur bei Atomen und nicht bei Molekülen beobachtet wird. Neben der direkten ER-Reaktion existiert auch ein Reaktionsmechanismus, bei welchem das ankommende Gasphasenatom zunächst in einem so genannten „hot-precursor“-Zustand verbleibt, bis es auf ein Adatom trifft und reagiert. Dieser Reaktionstyp wird nach den Entdeckern Harris-Kasemo oder „hot-atom“-Reaktion [HK81] bezeichnet und kommt nur bei Reaktionen von Wasserstoff- und Deuteriumatomen auf Metalloberflächen vor.

Zwar sind die jeweiligen Reaktionsschritte dieser Reaktionen bekannt, wie aber die einzelnen Energietransferprozesse ablaufen, ist kaum erforscht. So stellt sich die Frage, in welcher Form die Bindungsenergie bei der Adsorption von Atomen auf Metallen dissipiert wird. Von Isolatoroberflächen ist bekannt, dass die Abgabe der Bindungsenergie immer zur Anregung von Phononen im Substrat und letztendlich zur direkten Wärmeerzeugung führt [WTA04]. Diese Energieübertragung verläuft adiabatisch, weil die Elektronen im Substrat nicht in einen angeregten Zustand angehoben werden, sondern im Grundzustand verbleiben. Auf Metalloberflächen gibt es jedoch auf Grund der elektronischen Struktur neben der Anregung von Gitterschwingungen noch weitere Optionen, die Bindungsenergie abzuführen:

- Emission von Licht, was als Chemolumineszenz bezeichnet wird

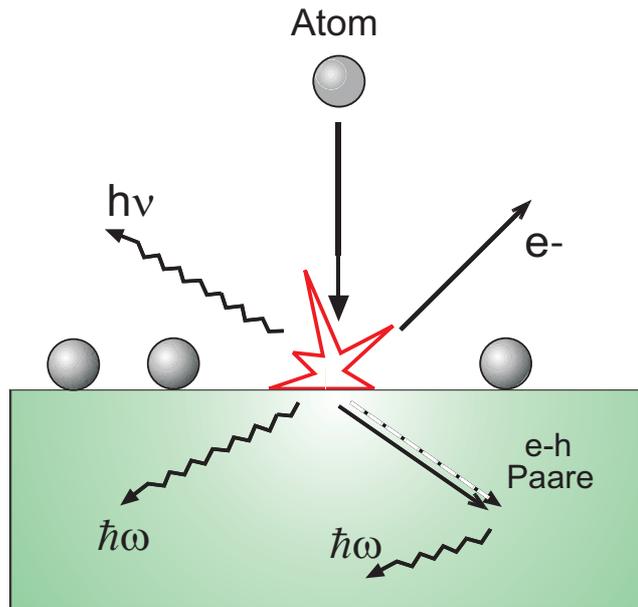


Abbildung 1.1: Durch chemische Reaktionen auf Metalloberflächen können Anregungen in Form von Phononen ( $\hbar\omega$ ), Exoelektronen ( $e^-$ ), Photonen ( $h\nu$ ) und Elektron-Loch-Paaren (e-h) ausgelöst werden.

- Emission von Elektronen ins Vakuum (Exoemission) [Gre98a, Gre98b], nur möglich, wenn die Anregungsenergie höher als die Austrittsarbeit des Metalls ist
- Anregung von freien Elektronen im Leitungsband des Metalls (Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren).

Diese Anregungsformen sind auch in Abbildung 1.1 an Hand einer Skizze dargestellt.

Bei den Wechselwirkungen der Atome bzw. Moleküle mit der Metalloberfläche finden nicht nur Adsorptionseignisse statt, sondern auch Rekombinationsreaktionen. Die dabei freiwerdende Energie muss ebenfalls dissipiert werden. Da in den meisten Fällen die Moleküle nach der Reaktion wieder von der Oberfläche desorbieren, kommen neben den bereits erwähnten Dissipationskanälen weitere hinzu. Die Überschussenergie kann dabei auch in die Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade der desorbierenden Spezies übergehen, welche mit spektroskopischen Methoden nachweisbar sind.

Die Entstehung heißer Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare) bei Oberflächenreaktionen konnte experimentell von McFarland, Nienhaus *et al.* [NGB<sup>+</sup>99, NBG<sup>+</sup>99a, NBG<sup>+</sup>99b] mit Dünnschicht-Schottky-Dioden nachgewiesen werden. Dabei werden in Abhängigkeit von der Dotierung des Halbleiters (Si) entweder Elektronen oder Löcher detektiert.

In der vorliegenden Arbeit werden die Wechselwirkungen von Wasserstoff- und Deuteriumatomen auf Gold- und Platinoberflächen untersucht. Die Gold- bzw. Platinschichten bilden hierbei die Deckelektrode eines Metall/Isolator/Metall (MIM) Tunnelsystems, mit welchem die Dissipation der Exothermizität von Oberflächenreaktionen in elektronische

---

Anregungen quantitativ bestimmt werden kann. Mit dieser Methode ist es möglich, Elektronen mit Energien, die kleiner als die Austrittsarbeit des Metalls sind, in Form eines Stromes zu detektieren. Der detektierte Strom ist dabei die Summe aus Elektronen- und Lochstrom.

Durch Auswahl der Oberflächentemperatur und somit der Oberflächenbelegung mit Wasserstoff/Deuterium können die jeweiligen Reaktionen beeinflusst werden, wodurch es möglich wird, die unterschiedlichen Reaktionen getrennt von einander zu betrachten. Die Bauweise des MIM-Systems erlaubt zusätzlich eine energieselektive Detektion der angeregten Ladungsträger.

Neben den Experimenten auf den Gold- und Platinoberflächen eines Ta/TaOx-Grundsystems sind weitere Wasserstoff-Experimente auf Ta/TaOx/Ag- und Al/AlOx/ Au-Kontakten durchgeführt worden. Somit stellt die hier vorgestellte Messmethode eine fast einzigartige Möglichkeit dar, zahlreiche Oberflächenreaktionen an verschiedenen Metalloberflächen hinsichtlich der elektronischen Anregungen zu untersuchen.



# 2 Grundlagen

## 2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Sobald man vom Wasserstoffatom, für welches die Schrödinger-Gleichung analytisch exakt lösbar ist, zu Molekülen übergeht, ist dieses nicht mehr möglich. Das gilt bereits für das einfachste Molekül, das  $\text{H}_2^+$ -Ion, und erst recht für die Beschreibung von Vielteilchensystemen, wie z. B. Oberflächen. Um die chemischen Bindungen in Molekülen trotzdem quantenmechanisch behandeln zu können, bedient man sich einer Näherung. Diese Näherung basiert auf der Tatsache, dass zwischen den Atomkernen und Elektronen ein Massenverhältnis ( $m_k/m_e$ ) von 1836/1 existiert und auf Grund dessen die mittlere Geschwindigkeit der Kerne im Vergleich zu der der Elektronen sehr gering ist. Dies führt zu der Annahme, dass die Elektronen jeder Bewegung der Kerne instantan, ohne jeglichen Zeitverlust, folgen. Dadurch kann die Bewegung der Kerne von der der Elektronen separiert und bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung die Kerne als ortsfest betrachtet werden.

Daraufhin wird für eine bestimmte angenommene Lage der Kerne die Schrödinger-Gleichung der Elektronen für diese Position gelöst. So hängt die berechnete Wellenfunktion der Elektronen nur von den angenommenen Kernkoordinaten ab. Durch Variation der Kernkoordinaten kann ein ganzes Set an Lösungen der Schrödinger-Gleichung ermittelt werden und somit die Energie des Moleküls in Abhängigkeit von den Bindungslängen und Geometrien bei mehratomigen Molekülen angegeben werden. Dadurch ergibt sich eine Potentialkurve des Moleküls, aus der der Gleichgewichtsbindungsabstand und die Dissoziationsenergie abgeleitet werden können. Diese Vereinfachung ist 1927 zum ersten Mal von Born und Oppenheimer [BO27] veröffentlicht worden, und wird dementsprechend als Born-Oppenheimer-Näherung (Approximation) oder adiabatische Näherung bezeichnet.

Eine mathematische Formulierung der Näherung soll am Beispiel des Wasserstoffmolekül-Ions dargestellt werden [AF05]. Für das Molekül ist der Hamilton-Operator,  $H$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \sum_{j=1,2} \frac{\hbar^2}{2m_j} \frac{\partial^2}{\partial Z_j^2} - V(z, Z_1, Z_2) \quad (2.1)$$

wobei  $z$  die Position des Elektrons und  $Z_j$  mit  $j=1,2$  die Positionen der beiden Kerne sind. Einfacher kann  $H$  durch die Summe aus kinetischer Energie der Elektronen,  $T_e$ , kinetischer

Energie der Kerne,  $T_N$ , und die potentielle Energie des Systems,  $V$ , ausgedrückt werden:

$$H = T_e + T_N + V. \quad (2.2)$$

In der Schrödinger-Gleichung

$$H |\Psi(z, Z_1, Z_2)\rangle = E |\Psi(z, Z_1, Z_2)\rangle, \quad (2.3)$$

wird  $|\Psi\rangle$  durch

$$|\Psi(z, Z_1, Z_2)\rangle = |\psi(z; Z_1, Z_2)\rangle \cdot |\chi(Z_1, Z_2)\rangle \quad (2.4)$$

ersetzt.  $|\psi\rangle$  ist die Wellenfunktion der Elektronen und  $|\chi\rangle$  die der Kerne, wobei  $|\psi(z; Z_1, Z_2)\rangle$  eine Funktion der Elektronenposition in Abhängigkeit von den Koordinaten der beiden Kerne ist. So erhält man verschiedene Funktionen  $|\psi(z)\rangle$  für unterschiedliche Konstellationen der Kerne. Demnach kann die Schrödinger-Gleichung in folgender Form dargestellt werden:

$$H |\psi\rangle |\chi\rangle = |\chi\rangle T_e |\psi\rangle + |\psi\rangle T_N |\chi\rangle + V |\psi\rangle |\chi\rangle + W = E |\psi\rangle |\chi\rangle. \quad (2.5)$$

In  $W$

$$W = - \sum_{j=1,2} \frac{\hbar^2}{2m_j} \left( 2 \frac{\partial \psi}{\partial Z_j} \frac{\partial \chi}{\partial Z_j} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial Z_j^2} \chi \right) \quad (2.6)$$

werden die nicht adiabatischen Effekte zusammengefasst, die bei Wechselwirkungen zwischen elektronischen Zuständen auftreten, aber hierbei vermutlich vernachlässigbar klein sind. Durch Vernachlässigung von  $W$  und Umstellung der Parameter geht Gleichung 2.5 in

$$|\psi\rangle T_N |\chi\rangle + (T_e |\psi\rangle + V |\psi\rangle) \cdot |\chi\rangle = E |\psi\rangle |\chi\rangle \quad (2.7)$$

über. Zur Lösung dieser Gleichung werden feste Positionen für die Kerne vorgegeben, so dass die Schrödinger-Gleichung für ein Elektron in Abhängigkeit von der Position der Kerne entsteht:

$$(T_e |\psi\rangle + V |\psi\rangle) \cdot |\chi\rangle = E_e(Z_1, Z_2) |\psi\rangle. \quad (2.8)$$

Hierbei stellt der Eigenwert  $E_e(Z_1, Z_2)$  den elektronischen Beitrag zu der Gesamtenergie des Moleküls und der Potentialenergie der repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Kernen dar. Aus dieser Funktion ergibt sich die bekannte Potentialkurve in Abhängigkeit

von der Kernposition.

Wird Gleichung 2.8 in Gleichung 2.7 eingesetzt, ergibt sich

$$|\psi\rangle T_N |\chi\rangle + E_e |\psi\rangle |\chi\rangle = E |\psi\rangle |\chi\rangle \quad (2.9)$$

und nach der Division durch  $|\psi\rangle$

$$T_N |\chi\rangle + E_e |\chi\rangle = E |\chi\rangle. \quad (2.10)$$

Das ist die Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion  $|\chi\rangle$  der Kerne, wobei  $E_e$  die Potentialenergie als Funktion der Kernpositionen ist. Somit kann die Gesamtenergie des Moleküls mit der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben werden.

Damit die Born-Oppenheimer-Näherung auf Moleküle angewendet werden kann, sollten folgende Faktoren erfüllt werden [WTA04]:

- Lage der elektronischen Zustände energetisch stark getrennt
- kein oder sehr kleines nicht-adiabatisches-Koppeln der Elektronen untereinander
- ausreichend kleine Geschwindigkeit der Kerne.

Diese Bedingungen verlieren besonders bei angeregten Molekülen, photochemischen Reaktionen und Oberflächenreaktionen auf Metallen ihre Gültigkeit. So sind in Metallen die elektronischen Zustände zu Bändern überlappt, des Weiteren findet zwischen dem Adsorbat und Substrat Elektronentransfer statt, sowie eine Beschleunigung der Gasphasenspezies auf die Oberfläche während des Adsorptionsvorganges. Aus diesem Grund stellt sich die Frage, in wie weit die Born-Oppenheimer-Approximation auf Oberflächenprozesse angewendet werden kann [WTA04, Has07, Has09].

## 2.2 Newns-Anderson-Modell

Dieses Modell wird hier näher erläutert, weil es die Grundlage für die im folgenden Kapitel beschriebene Adsorption von Atomen bzw. Molekülen bildet. Die Theorie zu dem 1969 veröffentlichten Newns-Anderson-Modell ist von Newns [New69] entwickelt worden, basiert jedoch auf einem früheren Modell von Anderson [And61]. Dieses Modell wird hauptsächlich verwendet, um die Dynamik bei Chemisorptions- und Desorptionsprozessen zu beschreiben. Da sich bei der Adsorption der Kern des Adsorbats so schnell bewegt, dass das elektronische System angeregt wird und somit eine adiabatische Näherung nicht mehr anwendbar ist.

Die Energien der elektronischen Anregungen im Substrat während des Adsorptionsvorganges sind im Vergleich zu der kinetischen Energie des Adsorbats klein. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass sich das Adsorbat unabhängig von elektronischen Anregungen auf einer festen Trajektorie bewegt. Das führt dazu, dass im Newns-Anderson-Modell der Abstand zwischen Adsorbat und Oberfläche,  $z$ , als zeitabhängig betrachtet wird. Dadurch wird auch das Kopplungs-Matrix-Element  $V_{ak} = \langle a | H | k \rangle$ , welches von  $z$  abhängig ist, zeitabhängig.  $|k\rangle$  sind dabei Ein-Elektronen-Zustände einer Metalloberfläche mit Eigenwerten  $\epsilon_k$  und  $|a\rangle$  der Valenzzustand des Adsorbats mit der Energie  $\epsilon_a$ .

Betrachtet man nun den Adsorbatzustand  $|a\rangle$ , während sich das Adsorbat mit einer konstanten Geschwindigkeit,  $v$ , der Oberfläche nähert, dann wird dieser Zustand energetisch abgesenkt. Wird dieser soweit abgesenkt, dass er die Fermi-Energie,  $E_F$ , erreicht, wächst die Wahrscheinlichkeit, mit Elektronen gefüllt zu werden. Da sich das Adsorbat weiterhin mit einer bestimmten Geschwindigkeit bewegt und der Zustand  $|a\rangle$  am Kreuzungspunkt ( $\epsilon_a = E_F$ ),  $z_c$ , nicht augenblicklich gefüllt wird, entsteht ein Loch unterhalb  $E_F$  mit einer Lebensdauer von  $(2\Delta(z_c))^{-1}$ . Die Überlebenswahrscheinlichkeit von der Zeit am Kreuzungspunkt,  $t_c$ , bis zu einer Zeit  $t$  ist dann:

$$P_a(t) = \prod_{t=t_c}^t (1 - 2\Delta(t)dt) = \exp\left(-2 \int_{t_c}^t \Delta(t')dt'\right). \quad (2.11)$$

Mit der Annahme

$$\Delta(t) = \Delta(z(t)) = \Delta_0 \cdot \exp(-\gamma \cdot z(t)) \quad (2.12)$$

geht Gleichung 2.11 in

$$P_a(t) = \exp\left(-\frac{2}{\gamma v}(\Delta(t) - \Delta(t_c))\right) \quad (2.13)$$

über.

Aus dieser Gleichung lässt sich ableiten, dass erstens die Anregungswahrscheinlichkeit mit steigender Geschwindigkeit zunimmt und zweitens, dass die Anregung um so größer wird, je kleiner  $\Delta(t_c)$ <sup>1</sup> ist. Weitere Phänomene wie die Aufspaltung und Aufweitung von Zuständen, die auf dem Newns-Anderson-Modell basieren, werden im folgenden Kapitel behandelt.

---

<sup>1</sup>je weiter von der Oberfläche entfernt der Kreuzungspunkt (freier Valenzzustand des Adsorbats mit  $E_F$ ) liegt

## 2.3 Oberflächenreaktionen

### 2.3.1 Adsorption

Die erste Wechselwirkung, die zwischen einem Gasphasenatom oder -molekül mit einer Oberfläche stattfindet, ist die Adsorption. Dabei wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Bei der Physisorption handelt es sich um eine physikalische Wechselwirkung, bei der das Adsorbat auf Grund einer Polarisierung in Form von Dipol- oder Dispersionswechselwirkungen an die Oberfläche gebunden wird. Diese van-der-Waals-Kräfte sind trotz ihrer großen Reichweite mit Adsorptionsenthalpien  $\leq 0,3$  eV ( $\approx 30$  kJ/mol) sehr schwach. Auf Grund der sehr kleinen Bindungsenergien können während der Physisorption keine chemischen Bindungen gespalten werden, so dass ein Adsorbatmolekül undissoziiert auf der Oberfläche verbleibt.

Da die Wechselwirkungen während der Physisorption weniger stark gerichtet sind und es kaum bevorzugte Physisorptionsplätze auf der Oberfläche gibt, hat das zur Folge, dass das Adsorbat nahezu barrierefrei über die Oberfläche diffundiert und nur bei sehr niedrigen Temperaturen ( $\leq 77$  K) die Verweildauer groß ist. Oft sind sogar die Wechselwirkungen zwischen den physisorbierten Spezies stärker als die Wechselwirkungen mit der Oberfläche, was besonders bei Edelgasen [BHF00] auf Edelmetalloberflächen oder passivierten Oberflächen beobachtet wird.

Erfährt das Adsorbat jedoch stärkere Anziehungskräfte zur Oberfläche, dann geht das Adsorbat von der anfänglichen Physisorption in die Chemisorption über. Veranschaulichen lässt sich die Adsorption an Hand eines eindimensionalen Potentials, dem Lennard-Jones-Diagramm, in welchem die Energie in Abhängigkeit von dem Oberflächenabstand dargestellt wird. Ein solches Diagramm, das attraktive und repulsive Kräfte berücksichtigt, ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Die Trajektorie, die eine Gasphasenspezies auf ihrem Weg zur Oberfläche vollzieht, hängt von der potentiellen und kinetischen Energie des Gasphasenatoms/-moleküls ab. Besitzt ein Molekül eine sehr hohe kinetische Energie, kann diese während des Aufpralls auf die Oberfläche nicht effektiv abgegeben werden. Das Molekül wird von der repulsiven Seite des Potentials reflektiert und verlässt die Oberfläche mit der gleichen Gesamtenergie. Diese Trajektorie beschreibt somit eine elastische Streuung.

Eine inelastische Streuung wird durch die Trajektorie (b) dargestellt. Dabei besitzt das Molekül nach der Reflektion an der Potentialwand eine höhere Gesamtenergie als vor der Wechselwirkung mit der Oberfläche. Ist der Energieverlust der Gasphasenspezies beim ersten Treffen auf die Oberfläche so groß, dass nach der Reflektion an der Potentialwand die Gesamtenergie des Moleküls unter die Nulllinie der Potentialkurve sinkt, dann ist das Molekül in der Chemisorptionsmulde gefangen (Trajektorie (c)). Durch weiteres Hüpfen

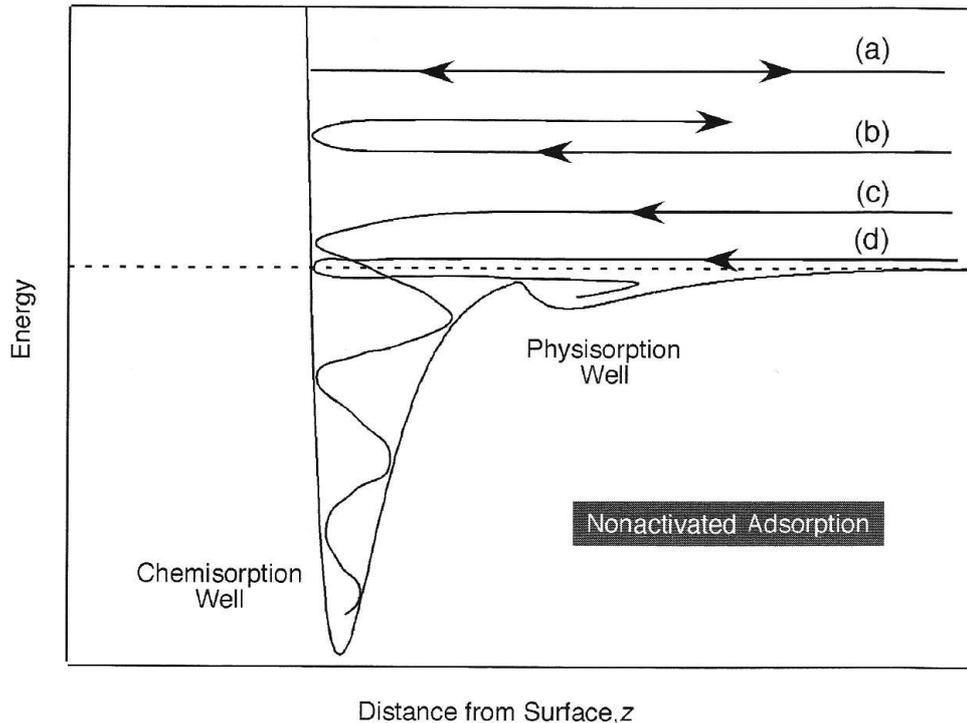


Abbildung 2.1: Lennard-Jones-Diagramm bei der nicht aktivierten Adsorption mit den entsprechenden Trajektorien der (a) elastischen Streuung, (b) direkte inelastische Streuung, (c) Chemisorption und (d) Physisorption (Abbildung entnommen aus [Kol08]).

auf der Oberfläche verliert das Adsorbat mehr Energie, bis das Adsorbat mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht ist und sich somit am Boden der Potentialmulde befindet. Durch Trajektorie (d) wird die Physisorption dargestellt. Dabei ist die Ausgangsenergie der ankommenden Spezies schon relativ klein, so dass das Molekül nach der ersten Wechselwirkung mit dem Substrat in die Physisorptionsmulde fällt.

Um von der Physisorptionsmulde in die Chemisorptionsmulde zu gelangen, muss in diesem Fall eine kleine Barriere überwunden werden. Bei der aktivierten Adsorption ist diese Barriere zwischen Physisorption und Chemisorption höher als  $E_\infty = 0$ , so dass die Energie des Gasphasenmoleküls/-atoms entsprechend hoch sein muß, um in die Chemisorptionsmulde zu gelangen. Anders als bei der Physisorption können Adsorbatmoleküle während des Chemisorptionsprozesses gespalten werden, z.B.  $H_2$ -Molekül auf Platin [BS75, WM72, CEP76] oder anderen Metallen [HA85, DH95]. Jedoch kann mit dem eindimensionalen Potentialdiagramm die dissoziative Adsorption nur entlang eines Reaktionspfades beschrieben werden. Bei der Betrachtung mehrerer Reaktionspfade werden mehrdimensionale Potential-Energie-Hyperflächen (PES) benötigt.

Auch der Elektronentransfer zwischen Adsorbat und Substrat, zu dem es bei der Chemisorption kommt, kann mit dem PES-Modell nicht befriedigend dargestellt werden. In Ab-

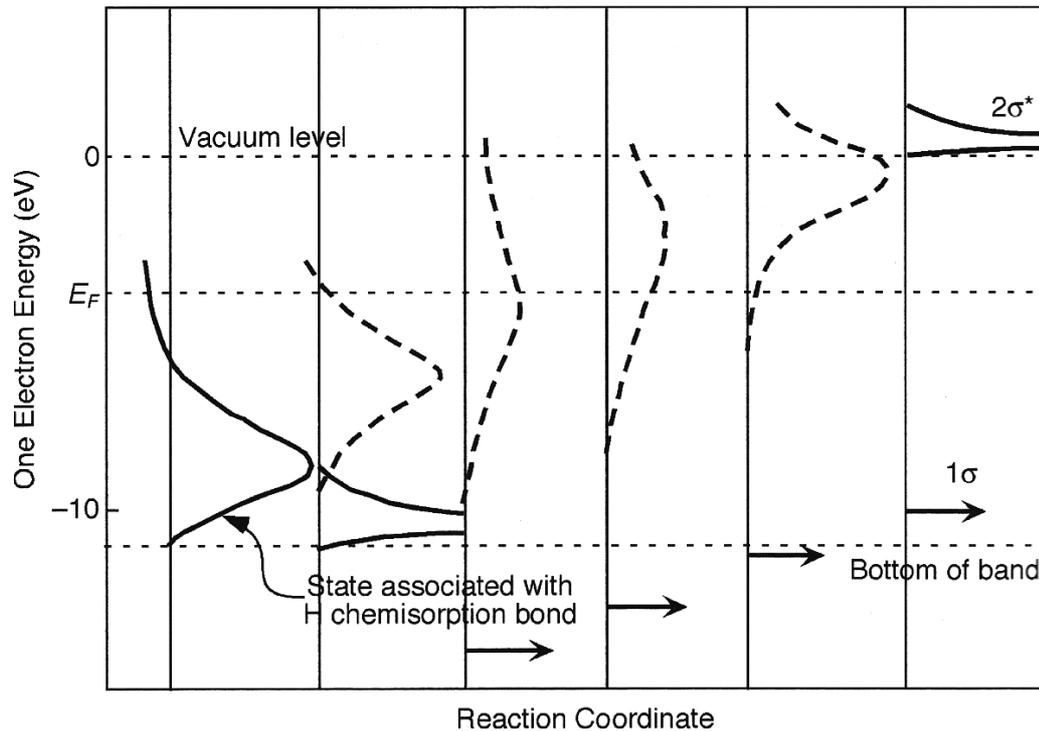


Abbildung 2.2: Berechnete Änderungen in der elektronischen Struktur der Orbitale während der Wechselwirkung einer Magnesiumoberfläche mit  $H_2$ . Bei der Betrachtung der Abbildung von rechts nach links ist die Annäherung des  $H_2$ -Moleküls an die Oberfläche dargestellt (Abbildung entnommen aus [Kol08], ursprünglich reproduziert aus [NHJL81]).

Abbildung 2.2 sind die berechneten Änderungen in den elektronischen Strukturen bei der dissoziativen Adsorption von  $H_2$  auf Magnesium dargestellt. Diese Abbildung berücksichtigt zur besseren Übersicht nur die Wechselwirkungen zwischen dem  $1\sigma$ - und  $2\sigma^*$ -Orbital eines  $H_2$ -Moleküls mit den Elektronen des Magnesiums. Nähert sich ein  $H_2$ -Molekül der Mg-Oberfläche, dann findet eine Verschiebung und Verbreiterung der  $H_2$ -Orbitale statt. Auf Grund der Pauli-Repulsion, die zwischen gefüllten elektronischen Zuständen aufkommt, wird das besetzte  $1\sigma$ -Orbital in der Energie abgesenkt, aber nicht aufgeweitet. Bei dem  $2\sigma^*$ -Orbital dagegen kommt zu der Absenkung der Energie auch noch eine Aufweitung des Zustandes hinzu. Wird der elektronische Zustand so weit abgesenkt und aufgeweitet, dass dieser unter die Fermi-Energie des Metalls sinkt, dann beginnt eine Auffüllung des antibindenden Zustandes mit Elektronen des Metalls. Je weiter das Orbital energetisch absinkt und mit Elektronen besetzt wird, desto schwächer wird die H-H-Bindung. Der Dissoziationsvorgang ist abgeschlossen, wenn das komplette Orbital mit Elektronen gefüllt und somit eine Metall-H-Bindung entstanden ist. Jetzt ist der gebundene Wasserstoffzustand wieder energetisch schärfer.

Da es sich bei der Chemisorption um die Ausbildung von kovalente Bindungen mit Ad-

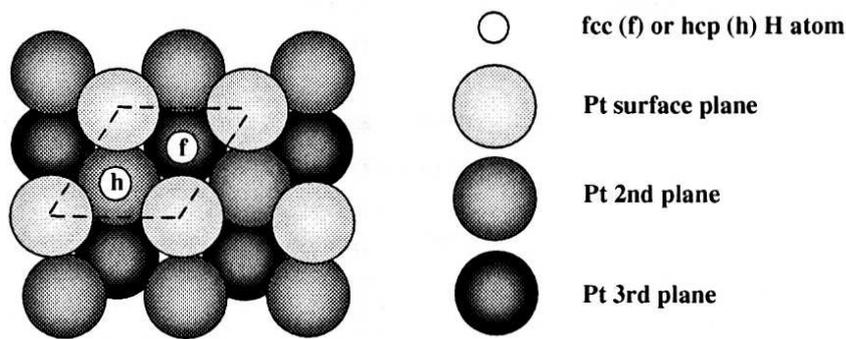


Abbildung 2.3: Sicht auf eine Pt(111)(1x1) Oberfläche, wobei die Atomgröße reduziert worden ist, um die tetraedrischen und oktaedrischen Plätze besser zu erkennen [Lég04].

sorptionsenthalpien größer als 1 eV ( $\approx 100$  kJ/mol) handelt, nimmt der Adsorptionsplatz eine wichtige Rolle ein. In den meisten Fällen bevorzugt das Chemisorbat Adsorptionsstellen mit maximaler Koordinationszahl, welche bei Metallen die fcc-threefold hollow Plätze sind. Neben diesen Plätzen können Adsorbate noch die hcp-threefold hollow Plätze sowie die on top, die short bridge und die long bridge Plätze einnehmen, wobei die fcc- und hcp-Plätze in Abbildung 2.3 dargestellt sind.

Weil auf diesen Plätzen das Adsorbat unterschiedlich von den Substratatomen umgeben ist, unterscheiden sich auch die jeweiligen Plätze in den Adsorptionsenergien. Diffundiert das Adsorbat über die Oberfläche, so muss zur Überwindung der Diffusionsbarrieren die entsprechende Energie aufgebracht werden. Bei der Diffusion von atomarem Wasserstoff auf einer Pt(111) Oberfläche vom fcc hollow zum on top Platz beträgt die Barriere 125 meV und zum hcp hollow Platz über einen Brückenplatz lediglich 20-30 meV [WWWH01].

Aus kinetischer Sicht hängt die Adsorptionsgeschwindigkeit von der Flussdichte der zu adsorbierenden Teilchen,  $j_A$ , von dem Haftkoeffizienten für eine unbedeckte Oberfläche,  $S_0$ , und der Anzahl möglicher Adsorptionsplätze,  $\Theta$ , ab. Zusammengefasst wird die Anzahl an Adsorptionsereignissen pro Zeit,  $d\Theta/dt$ , mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{AD} = S_0 \cdot j_A \cdot (1 - \Theta). \quad (2.14)$$

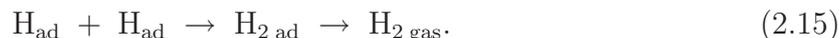
### 2.3.2 Langmuir-Hinshelwood Reaktion

Den meisten rekonstruktiven Desorptionsereignissen liegt eine Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood (LH) Mechanismus [Lan21] zu Grunde. Charakteristisch für eine LH-Reaktion ist, dass beide Reaktanden auf einer Oberfläche adsorbiert sind und durch Kollisionen zwischen diesen beiden Adsorbaten die Produkte entstehen. Da dieser Mechanismus die

Adsorption, die Diffusion und die Desorption beinhaltet, kann die LH-Reaktion sehr komplex werden, besonders wenn sich unterschiedliche Spezies auf der Oberfläche befinden. Um ein Geschwindigkeitsgesetz der LH-Reaktion aufstellen zu können, müssen die einzelnen Reaktionsschritte bekannt sein, weil die Reaktionsgeschwindigkeit von zahlreichen Faktoren wie z. B. Oberflächenbedeckung und Diffusionsgeschwindigkeit beider Reaktanden, Oberflächentemperatur und Aktivierungsenergie der Desorption abhängt.

Wichtige Hinweise zur Aufklärung der Reaktionsschritte können Untersuchungen der Energieverteilung der desorbierenden Produkte liefern. Sind die Reaktionsverläufe jedoch bekannt, können aus den Energieuntersuchungen Rückschlüsse auf die Energiedissipation während der Reaktion gezogen werden. Besitzen die Moleküle nach der Desorption eine Energie, die überwiegend von der Substrattemperatur abhängt, dann war das Produkt auch vor der Desorption im thermischen Gleichgewicht mit der Oberfläche.<sup>2</sup> Ein Beispiel dafür wäre die Oxidation von H<sub>2</sub> auf Pt [MKH93]. Anders ist es bei der Oxidation von CO auf Pt [Ert00], bei welcher auf Grund der Konfiguration des Moleküls eine zwischenzeitliche Chemisorption nicht möglich ist. Das desorbierende CO<sub>2</sub>-Molekül ist stark angeregt (vibronisch, rotatorisch und translatorisch), weil es die Reaktionsenergie nicht an das Substrat dissipieren konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit finden jedoch nur Reaktionen zwischen zwei gleichen Reaktanden auf der Oberfläche, nämlich Wasserstoff bzw. Deuterium, statt. Somit kann die folgende Gleichung für die LH-Reaktion formuliert werden:



Das Produkt, H<sub>2</sub>, das dabei entsteht, ist ein 2-atomiges Molekül, welches vor der Desorption auf der Pt-Oberfläche chemisorbiert vorliegen sollte, auf der Au-Oberfläche dagegen als ein aktivierter H<sub>2</sub><sup>\*</sup>-Zustand. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass ein großer Teil der Reaktionsenergie an das Substrat abgegeben wird. Um zu erfahren, ob auch e-h-Paare angeregt werden, welche in Form von Tunnelströmen messbar wären, muss bekannt sein, wie viele LH-Ereignisse pro Zeiteinheit,  $d\Theta/dt$ , stattfinden. Mit

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{LH} = -\Theta^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.16)$$

kann die Anzahl der Reaktionsereignisse bestimmt werden, wobei  $\Theta$  die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze,  $\nu$  der präexponentielle Faktor und  $E_a$  die Aktivierungsenergie sind. Dieser Gleichung kann entnommen werden, dass die Anzahl der LH-Ereignisse besonders von der Bedeckung und der Substrattemperatur abhängt. Je weiter die Temperatur abge-

<sup>2</sup>Gleichbedeutend mit einer Chemisorption

senkt wird, umso weniger LH-Reaktionen laufen ab, bis die Reaktion ganz zum Erliegen kommt. Bei tiefen Temperaturen wird zum einen die Diffusion der Atome eingeschränkt und zum anderen die Bildung von  $H_2$ , die ein aktivierter Vorgang ist.

### 2.3.3 Eley-Rideal Reaktion

Im Gegensatz zu Reaktionen nach dem LH-Mechanismus geht der Eley-Rideal (ER) Mechanismus [ER40] davon aus, dass nur ein Reaktionspartner auf der Oberfläche adsorbiert ist. Dieses adsorbierte Atom kann von einem Gasphasenatom getroffen werden, wodurch es zu einer Reaktion gefolgt von einer direkten Desorption kommt. Das desorbierende Produkt ist stark energetisch angeregt, weil das Gasphasenatom vor der Reaktion nicht auf der Oberfläche akkomodiert war. Die Art der Anregung des Produktes spiegelt dabei die energetischen Eigenschaften des Gasphasenatoms vor der Kollision wieder. Während der ER-Reaktion findet somit kaum Energieaustausch mit den Substrat statt, so dass die Produkte ca. 80-90% [CJP97] der gesamten Reaktionsexothermizität besitzen. Deshalb kann angenommen werden, dass die Wahrscheinlichkeit während dieser Reaktionsereignisse heiße Ladungsträger im Substrat auszulösen, sehr gering ist.

Der Mechanismus der ER-Reaktion ist hauptsächlich an Reaktionen von Wasserstoff und Deuterium [RA95, Ret92] oder Wasserstoff mit adsorbiertem Chlor [RA94, Ret94] auf Edelmetalloberflächen beobachtet worden. Des Weiteren wird die Dynamik der ER-Reaktion von Radikalen bevorzugt, wohingegen Moleküle den ER-Mechanismus meiden. Durch Berechnungen fand Weinberg [Wei91] heraus, dass, sobald eine Reaktionsbarriere vorhanden ist, der LH-Mechanismus dem ER-Mechanismus bevorzugt wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der ER-Reaktion hängt nur von der Oberflächenbedeckung der adsorbierten Spezies und dem Druck bzw. dem Fluss des Gasphasenreaktanden ab. Die Anzahl der Reaktionsereignisse pro Zeiteinheit ist demnach

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{ER} = -\Theta \cdot j_H \quad (2.17)$$

bei gegebener Temperatur und kinetischer Energie. Durch Änderung der Substrattemperatur kann die Effizienz der ER-Reaktion beeinflusst werden. Wird die Temperatur herabgesetzt, steigt die Oberflächenbedeckung und somit die Wahrscheinlichkeit, dass adsorbierte Atome von Gasphasenatomen abstrahiert werden. Finden sowohl LH- als auch ER-Ereignisse statt, was bei den Reaktionen von Wasserstoffatomen durchaus vorkommen kann, dann wird mit sinkender Oberflächentemperatur das Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen zu Gunsten des ER-Mechanismus verschoben.

### 2.3.4 Hot-Atom Reaktion

Der „Hot-Precursor“ oder „Hot-Atom“ (HA) Mechanismus beinhaltet Anteile des LH- sowie des ER-Mechanismus. Dabei ist ein Reaktand vollständig auf einer Oberfläche adsorbiert. Dieses Adatom kann von einem noch nicht komplett akkomodierten Atom, welches sich über die Oberfläche bewegt, getroffen werden und anschließend das Produkt bilden. Diese Reaktion zwischen einem Adatom und einem „heißen“ Atom ist als erstes von Harris und Kasemo [HK81] vorgeschlagen worden. Experimentell sind Reaktionen nach dem HA-Mechanismus hauptsächlich bei Wasserstoff und Deuterium auf Cu, Ni, Al und Pt Oberflächen beobachtet worden. Einen Hinweis auf die HA-Reaktion lieferten Experimente mit Wasserstoff und adsorbiertem Deuterium, bei welchen neben dem Hauptprodukt HD auch  $H_2$  und  $D_2$  gefunden worden sind.

Die Elementarreaktionen, die bei dem HA-Mechanismus ablaufen können, sind:

- Entstehung eines heißen Atoms beim Auftreffen auf die Oberfläche
- Haftenbleiben eines heißen Atoms auf einem leeren Adsorptionsplatz
- Wandern eines heißen Atoms über die Oberfläche
- Übertragung des heißen Zustandes ( $H^* + D \rightarrow H + D^*$  oder  $D^* + H \rightarrow D + H^*$ )
- Reaktion eines heißen Atoms mit einem akkomodierten Atom ( $H^* + D \rightarrow HD$  oder  $D^* + H \rightarrow HD$  oder  $H^* + H \rightarrow H_2$  oder  $D^* + D \rightarrow D_2$ )
- Unreaktive Kollisionen zwischen heißen Atomen und Adatomen

Ausführliche Modelle zur Beschreibung der Kinetik bei HA-Reaktionen sind von Küppers und Mitarbeitern [KWK98, KKVK00] entwickelt worden. Die Dynamik des HA-Mechanismus hingegen ist von Jackson, Persson und Mitarbeitern [CJP97] an Hand von Reaktionsquerschnitten ermittelt worden. Bei einer Oberflächenbedeckung von 0,5 ML Deuterium auf Cu(111) beträgt die Wahrscheinlichkeit von einem H-Atom in einer direkten ER-Reaktion abstrahiert zu werden, lediglich 4%. Viel wahrscheinlicher ist, dass das H-Atom als heißes Atom über die Oberfläche springt. Dabei kann es genug Energie verlieren, um zu adsorbieren (Wahrscheinlichkeit 50%) oder mit anderen Adatomen zu reagieren (Wahrscheinlichkeit 40% bei Reaktion zu HD) [Kol08]. Die Wahrscheinlichkeit, dass bei der Wechselwirkung von H aus der Gasphase mit adsorbierte D ein  $D_2$  entsteht, beläuft sich auf 2%.

Da im Rahmen dieser Arbeit keine Reaktionen zwischen H und D betrachtet werden, sondern nur H oder D, kann die Übertragung des heißen Zustandes vernachlässigt werden.

Abgesehen davon bleibt der HA-Mechanismus sehr komplex. Um trotzdem die Anzahl der HA-Ereignisse bestimmen zu können, ist die folgende Gleichung aufgestellt worden:

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{HA} = -j_H \cdot \exp\left(\frac{-E_{HA}}{k_B \cdot T}\right) \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta)^n. \quad (2.18)$$

Hierbei soll der Term  $(1 - \Theta)^n$  die Anzahl der notwendigen freien Plätze um ein akkommodiertes H-Atom beschreiben, welches durch das  $n$  variiert werden kann. Je größer  $n$  gewählt wird, desto mehr frei Adsorptionsplätze ergeben sich um ein adsorbiertes Atom. So können bei einer bestimmten Temperatur durch die Variation von  $n$  die optimalen Reaktionsbedingungen für die HA-Reaktion herausgefunden werden.

## 2.4 Eigenschaften von Metallen

Die Bindung in Metallen kommt dadurch zur Stande, dass die Metallatome - ihrer Stellung im Periodensystem entsprechend - in den meisten Fällen ihre Valenzelektronen abgeben und die positiven Ionenrümpfe die Gitterplätze des Metallgitters besetzen. Die abgegebenen Valenzelektronen sind delokalisiert und können sich somit im gesamten Raum zwischen den Gitterplätzen frei bewegen. Diese freie Beweglichkeit des Elektronengases ermöglicht eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit sinkt jedoch mit steigender Temperatur auf Grund der zunehmenden Schwingung der Ionenrümpfe.

Die Anordnung der Metallatome im Metallgitter hängt mit den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Metallrümpfen und Elektronen zusammen. Somit kristallisieren Metalle bevorzugt in einer möglichst dichten Kugelpackung. Zu den dichtesten Packungen gehören die hexagonal-dichteste Packung (hdp, engl. hcp) und die kubisch-dichteste Packung (kdp, engl. ccp), welche mit einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung (kzf, engl. fcc) identisch ist. Bei diesen Packungen beträgt die Raumauffüllung 74 %. Eine weniger dicht gepackte Struktur (Raumauffüllung 68 %) ist die kubisch-raumzentrierte Packung (krz, engl. bcc). Mit wenigen Ausnahmen lassen sich alle Metalle einer dieser drei Gittertypen zuordnen.

Einige Eigenschaften von Metallen lassen sich mit dem Energiebändermodell beschreiben. Durch Linearkombination aller Atomorbitale eines Metallkristalls entsteht eine dichte Folge von Molekülorbitalen mit den entsprechenden Energiezuständen, die zu einem Energieband aufgespalten sind. Charakteristisch für Metalle ist die Überlappung von Valenzband mit dem nächsthöheren Band, dem Leitungsband. Bei einer Temperatur von 0 K sind auf Grund des Pauli-Verbots alle Energieniveaus bis zur Fermi-Energie  $E_F$  besetzt. Mit steigender Temperatur nehmen Elektronen dicht unter der Fermi-Energie die thermische Energie auf und werden auf Energieniveaus oberhalb von  $E_F$  angehoben. Der gleiche

Effekt entsteht durch Lichteinwirkung, wobei ein Metall Strahlung jeder Wellenlänge adsorbieren und wieder emittieren kann. Die Breite, die Lage und die Besetzungsdichte von Energiebändern hängt von dem jeweiligen Metall ab, was dem Metall seine charakteristische Farbe verleiht.

Zu unterscheiden sind auch die Wechselwirkungen von Metallen mit Adsorbaten. Einige Metalle reagieren mit einer Vielzahl von Atomen oder Molekülen, andere beeinflussen positiv Oberflächenreaktionen und werden als Katalysatoren eingesetzt. Eine weitere Gruppe von Metallen, die als Edelmetalle bezeichnet werden, reagiert kaum mit Adsorbaten. Doch durch welche Eigenschaften lassen sich Metalle bezüglich ihrer Reaktivität unterteilen? Um diese Frage beantworten zu können, ist in Abbildung 2.4 jeweils die Lage der  $s$ - und  $d$ -Bänder von Übergangs- und Münzmetallen sowie das Koppeln dieser Bänder mit den Orbitalen des Adsorbats dargestellt. Auf Grund seiner einfachen elektronischen Struktur soll ein Wasserstoffatom das Adsorbat repräsentieren. Bei den Wechselwirkungen des H-Atoms mit den beiden Metallarten wird zunächst das Koppeln des Wasserstoff  $1s$ -Orbitals mit dem  $s$ -Band des Metalls betrachtet. Da Übergangsmetalle generell über ein ausgedehntes  $s$ -Band verfügen, führt die Wechselwirkung des  $1s$ -Orbitals mit dem  $s$ -Band zu einem tief liegenden, besetzten bindenden Zustand und einem über  $E_F$  liegendem, leeren antibindenden Zustand. Diese Wechselwirkung ist somit anziehend, wobei sich die Matrixelemente der  $s$ - $s$ -Kopplung für einige Metalle wie Ni, Cu, Pt und Au kaum unterscheiden [Nor89, HN95a].

Entscheidend für die Reaktivität von Metallen scheint demnach die Lage der  $d$ -Bänder zu sein [HN95a, HN95b, Kol08]. So liegt das  $d$ -Band bei den Übergangsmetallen im Bereich der Fermi-Energie, wobei dieses Band bis zur Fermi-Energie besetzt und oberhalb der Fermi-Energie unbesetzt ist. Im Gegensatz dazu befindet sich das  $d$ -Band bei den Münzmetallen unterhalb der Fermi-Energie und ist somit vollständig mit Elektronen besetzt. Findet dann eine Wechselwirkung zwischen dem H  $1s$ -Orbital und dem Metall  $d$ -Band statt, kommt es auch hier zur Aufspaltung in einen niederenergetischen bindenden und einen hochenergetischen antibindenden Zustand. Bei den Übergangsmetallen liegt der antibindende Zustand über der Fermi-Energie und ist somit unbesetzt (siehe Abbildung 2.4). Bei den Edelmetallen dagegen liegt der antibindende Zustand unterhalb der Fermi-Energie, wodurch dieser ebenfalls mit Elektronen besetzt wird. Das führt zu einer abstoßenden Wechselwirkung, wodurch auch die attraktiven Wechselwirkungen der  $s$ - $s$ -Kopplung aufgehoben werden können.

Mit dieser Kenntnis kann eine Tendenz bezüglich der Reaktivität eines Metalles in Abhängigkeit von seiner Stellung im Periodensystem vorhergesagt werden. Geht man im Periodensystem in einer Reihe von links nach rechts, dann sinkt bei den Übergangsmetallen die Mitte der  $d$ -Bänder zunehmend unter die Fermi-Energie. Somit sinkt auch

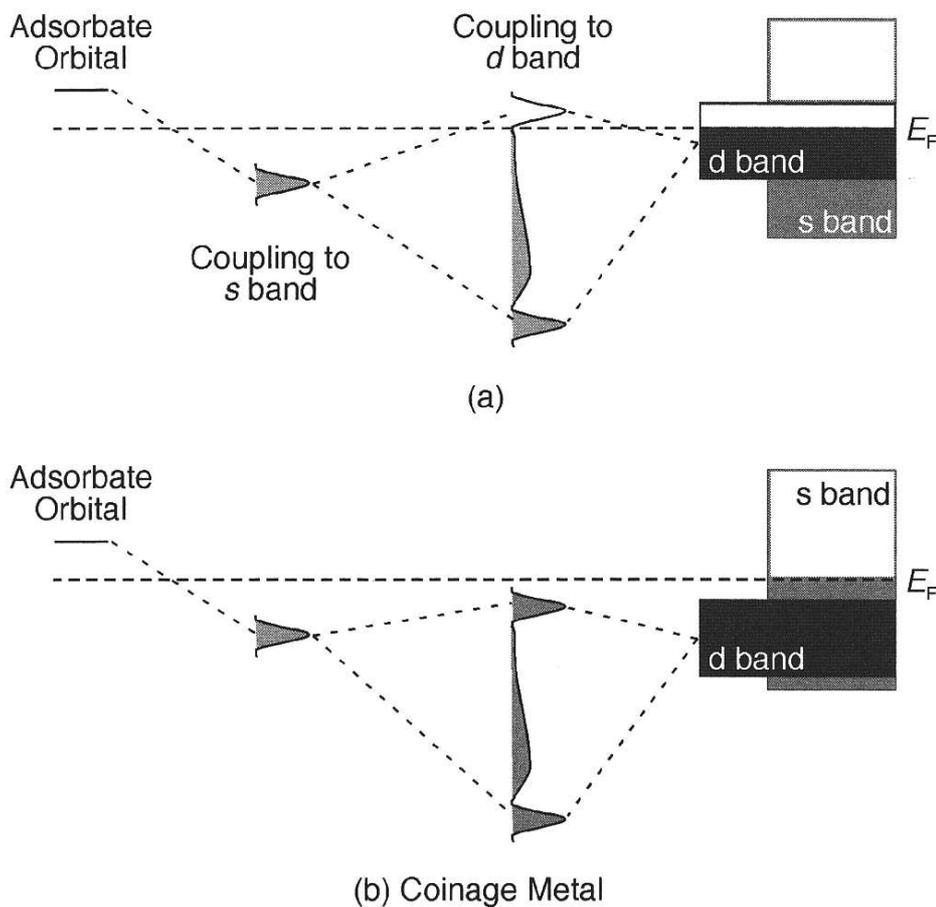


Abbildung 2.4: Bindungsbildung während der Chemisorption bei (a) Übergangsmetallen und (b) Münzmetallen (Abbildung entnommen aus [Kol08]).

der antibindende Zustand unter die Fermi-Energie und wird immer stärker mit Elektronen besetzt, was die Adsorbat-Metall-Bindung schwächt. Gold gilt dabei als das edelste aller Metalle [HN95a]. Verantwortlich dafür ist die Größe der Kopplung zwischen dem Adsorbat-Orbital und dem Metall- $d$ -Band, sowie die Überlappung, die proportional zum Kopplungs-Matrixelement ist. Die Kopplungsstärke nimmt mit der Ausdehnung der Metall- $d$ -Orbitale zu, wobei die  $5d$ -Orbitale ausgedehnter sind als die  $3d$ -Orbitale. Dem entgegen wirkt die Energie, die zur Orthogonalisation der Orbitale zwischen Adsorbat und Metall aufgebracht werden muß. Bei der Wechselwirkung der Adsorbate mit ausgedehnten Orbitalen (z. B. bei Au) ist die Kopplung stark, dementsprechend wird auch mehr Energie zur Orthogonalisierung benötigt, wodurch die Wechselwirkung repulsiv wird. Da Gold unter den Übergangsmetallen eine Stellung ganz rechts und unten im Periodensystem besitzt, ist Gold das unreaktivste aller Metalle.

### 2.4.1 Gold und Platin als Substrat

Nachdem allgemein die Eigenschaften von Metallen und ihre Wechselwirkungen mit Adsorbaten diskutiert worden sind, soll in diesem Kapitel explizit auf die Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Gold und Platin eingegangen werden. Die Reaktionen des Wasserstoffes auf diesen beiden Metallen bilden nämlich den Hauptteil der in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse.

Wie bereits erwähnt, ist Gold auf Grund seiner Stellung im Periodensystem, drittes Element in der 1. Nebengruppe (Kupfergruppe), das edelste der anderen zwei Münzmetalle Kupfer und Silber. Mit der Ordnungszahl 79 und der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$  besitzt Gold eine abgeschlossene  $d$ -Schale. Die Reaktivität und die chemischen Eigenschaften des Goldes werden überwiegend durch den Einfluss des  $s$ -Elektrons bestimmt.

Mit der Ordnungszahl 78 und der Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^96s^1$  steht Platin (Pt) im Periodensystem links neben Gold und zählt zu der Nickelgruppe. Während das darüber liegende Palladium noch eine Konfiguration mit abgeschlossener  $d$ -Schale besitzt und sich somit in einem stabilen elektronischen Grundzustand befindet, hat Platin sowohl eine unvollständig besetzte  $d$ -Schale wie auch ein ungepaartes  $s$ -Elektron. Demnach ist Platin deutlich reaktiver als Gold, wobei seine Eigenschaften überwiegend auf den Einfluss der  $d$ -Elektronen zurückgeführt werden können.

Um die Wechselwirkungen der  $s$ - und  $d$ -Bänder der Metalle mit dem  $1s$ -Orbital des Wasserstoffs zu verdeutlichen, ist in Abbildung 2.5 die berechnete Dichte der Einelektronen-Zustände (engl. density of one-electron states (DOS)) für atomar chemisorbierten Wasserstoff auf den (111)-Oberflächen von Ni, Cu, Pt und Au dargestellt. Neben der DOS des chemisorbierten Wasserstoffs sind auch die DOS der Oberflächen- $d$ -Bänder der reinen Metalle (gepunktete Linie) abgebildet. Dadurch kann ein direkter Vergleich zwischen Aufspaltung in einen bindenden und einen antibindenden Zustand und der Lage der Metall  $d$ -Bänder gezogen werden.

Werden zunächst die DOS der reinen Oberflächen  $d$ -Bänder betrachtet, dann kann der Abbildung entnommen werden, dass sich bei Ni und Pt  $d$ -Bänder im Bereich der Fermi-Energie befinden. Bei Cu und Au dagegen sind diese Bänder weit unterhalb der Fermi-Energie angesiedelt, so dass es an der Fermi-Energie keine Zustände gibt. Bei der Wechselwirkung mit Wasserstoff spalten diese Zustände in einen in der Energie abgesenkten bindenden Zustand und einen energetisch höheren antibindenden Zustand auf. Die antibindenden Zustände sind in der Abbildung jeweils mit Pfeilen angedeutet. Da bei Cu und Pt schon im reinen Zustand  $d$ -Bänder an der Fermi-Energie vorhanden sind, entsteht durch die Kopplung mit dem H  $1s$ -Orbital ein antibindender Zustand oberhalb der Fermi-Energie, der nicht besetzt ist. Somit kommt zu der anziehenden Wechselwirkung durch

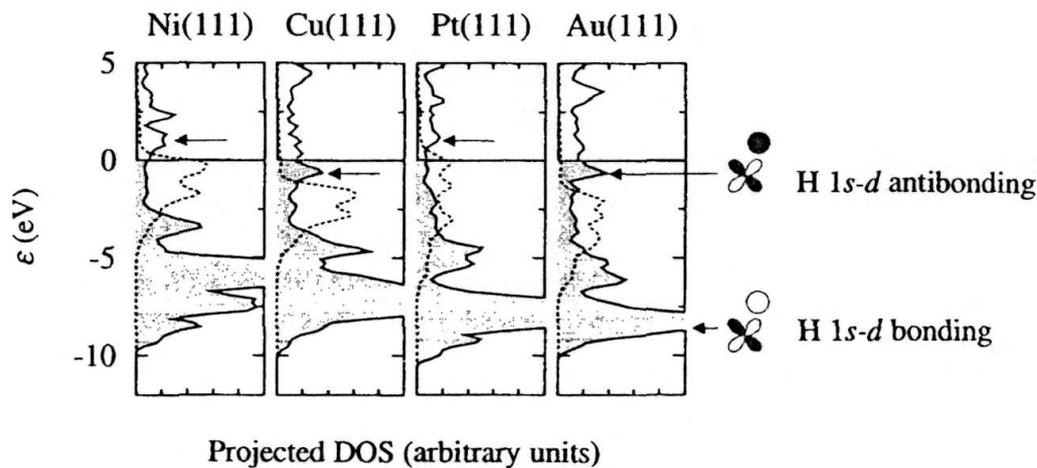


Abbildung 2.5: Dichte der Einelektronen-Zustände (DOS) für H chemisorbiert auf den (111)-Oberflächen der Metalle Ni, Cu, Pt und Au (durchgezogene Linie). DOS der Oberflächen  $d$ -Bänder der vier reinen Metalloberflächen (gepunktete Linie) (Abbildung entnommen aus [HN95a]).

die Kopplung des H  $1s$ -Orbitals mit dem Metall  $s$ -Band noch die positive Wechselwirkung mit dem  $d$ -Band hinzu.

Im Gegensatz dazu befindet sich bei den Edelmetallen Cu und Au jeweils der antibindende Zustand unterhalb der Fermi-Energie, und wird demzufolge mit Elektronen besetzt. Die Besetzung des antibindenden Zustandes ist mit einer repulsiven Wechselwirkung verbunden, wodurch auch die bindenden Anteile mit dem  $s$ -Band des Metalls aufgehoben werden können. So existiert für das Wasserstoffmolekül parallel zur Goldoberfläche orientiert eine Aktivierungsenergie von ca. 1 eV [HN95a, HN95b], wodurch erklärt werden kann, dass Wasserstoffmoleküle auf Gold nicht dissoziativ adsorbieren [Chr88]. Im Gegensatz dazu wird eine Energie von 2,35 eV [SD92, SD94] frei, wenn Wasserstoffatome auf aufgedampften, polykristallinen Goldfilmen adsorbieren, was vergleichbar mit Dissoziationsenergien des AuH-Moleküls von 2,92 eV (berechnet) [KH94] bzw. 3,22 eV (experimentell) [HH79] ist.

## 2.5 Wasserstoff und Deuterium

Mit einem Bohr-Atomradius von 0,529 Å und einem Kovalentradius von 0,30 Å [WM72] (siehe Abb. 2.6) ist Wasserstoff eines der kleinsten Atome und mit einem einzigen Elektron auch das mit der einfachsten elektronischen Struktur. Zum Einen sind die Reaktionen des Wasserstoffs auf Metalloberflächen mit der Adsorption, der Wasserstoff-Wasserstoff Reaktion und der Desorption recht überschaubar. Zum Anderen wird durch die Rekombinationsreaktion zweier Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül eine Energie von

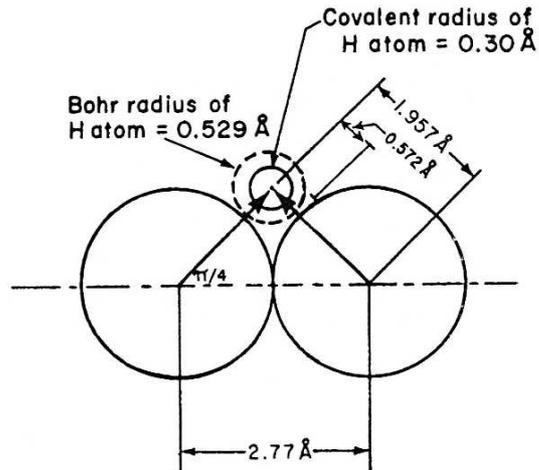


Abbildung 2.6: Bindung eines Wasserstoffatoms zur Platin (111) Oberfläche (Abbildung entnommen aus [WM72]).

436 kJ/mol (4,5 eV) (bei Deuterium 443,6 kJ/mol) [HW95] frei, die an das Substrat abgegeben werden kann. Ist kein Substrat oder dritter Stoßpartner vorhanden, der die Reaktionsenergie aufnehmen kann, zerfällt das  $\text{H}_2$ -Molekül wieder. Aus diesen Gründen sind die Wasserstoff-Metall Wechselwirkungen zur Untersuchung von elektronischen Anregungen gut geeignet. Die Wahrscheinlichkeit einer vibronischen Anregung der Metallatome des Substrates durch die Wasserstoffatome ist wegen des großen Massenunterschiedes eher gering.

Mit einer Elektronegativität von 2,2 ist der Wasserstoff deutlich elektronegativer als die Metalle Gold und Platin (Elektronegativität jeweils 1,4). Die Elektronegativität ist auch der entscheidende Faktor, ob die Bindung des Wasserstoffs zu anderen Elementen ionischen, kovalenten oder metallischen Charakter hat. Welche Bindungsart der Wasserstoff zu den Elementen im Periodensystem ausbildet, ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die Adsorptionswahrscheinlichkeit<sup>3</sup>,  $s_0$ , des molekularen Wasserstoffs variiert substratabhängig über einen weiten Bereich. So werden einerseits Adsorptionswahrscheinlichkeiten von unter 0,1 (z. B. bei Fe(100), Cu, Ta(100), Pt(111)), aber auch welche, die nah bei 1,0 (z. B. Rh(111), W(111), Ir(110)) liegen [Chr88], gemessen. Das Vorhandensein einer Aktivierungsbarriere für die Adsorption könnte ein Grund dafür sein. Des Weiteren hängt die Adsorptionswahrscheinlichkeit von der Oberflächenbeschaffenheit ab, die oft mit steigender Anzahl der Kristalldefekte, Stufen, Kanten ansteigt.

Die Bindungsenergien vom atomaren Wasserstoff zu den Übergangsmetallen unterscheiden sich nicht stark voneinander und liegen zwischen 230 und 290 kJ/mol [Chr88]. Je nachdem wie die Orientierung der Oberfläche ist, können die Adsorptionsenergien etwas

<sup>3</sup>Quotient aus Häufigkeit der Adsorption von Teilchen und Häufigkeit des Auftreffens von Teilchen auf einer Oberfläche

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si (+)	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu (+)	Zn	Ga	Ge (+)	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																

ionic (salt like) hydrides
transition metal hydrides („metallic hydrides“)
border line cases
covalent hydrides

Abbildung 2.7: Bindungsart des Wasserstoffatoms zu den Elementen des Periodensystems. (+) hohe Adsorptionswahrscheinlichkeit, (-) geringe Adsorptionswahrscheinlichkeit (Abbildung reproduziert aus [Chr88]).

variieren, so beträgt die Adsorptionsenergie von H auf Pt(100) 2,6 eV und auf Pt(111) 2,47 eV [And81]. Des Weiteren variieren auf den jeweiligen Metallen die Bindungsenergien in Abhängigkeit vom Adsorptionsplatz, wobei H-Atome bei den meisten Metallen die oktaedrischen Plätze gegenüber den tetraedrischen Plätzen bevorzugen [CSJN90]. Während des Desorptionsvorganges kommt es oft zu Charge-Transfer-Prozessen zwischen Adsorbat und Oberfläche. In welche Richtung diese Übertragung jedoch abläuft, ist von den Reaktionspartnern abhängig und nur schwierig vorherzusagen. Bei der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Platinoberflächen kommt es zu einem kleinen Charge-Transfer-Prozess vom Adatom zur Pt-Oberfläche, wodurch die Austrittsarbeit des Platins verringert wird [And81].

Durch die Betrachtung der Energiebilanzen der einzelnen Oberflächenreaktionen des Wasserstoffes auf Metalloberflächen kann eine Abschätzung der Überschussenergie, und somit die Höhe der zu dissipierenden Energie, gemacht werden. Ausgehend von der Energie, die bei der Adsorption eines H-Atoms auf Platin im Mittel frei wird (2,5 eV), muss bei der Desorption nach den ER-Mechanismus die Adsorptionsenergie einmal aufgebracht werden, um die H-Me-Bindung zu spalten. Hinzu kommt aber die H-H-Bindungsenergie (4,5 eV), die frei wird. Somit resultiert aus der ER-Reaktion eine Überschussenergie von 2 eV. Da bei der LH-Reaktion zwei H-Me-Bindungen gespalten werden müssen, um das H<sub>2</sub>-Molekül zu bilden, müsste noch eine Energie von 0,5 eV aufgewendet werden.

Im Gegensatz zu Platin ist die Adsorption von H<sub>2</sub> auf Gold ein aktivierter Prozess

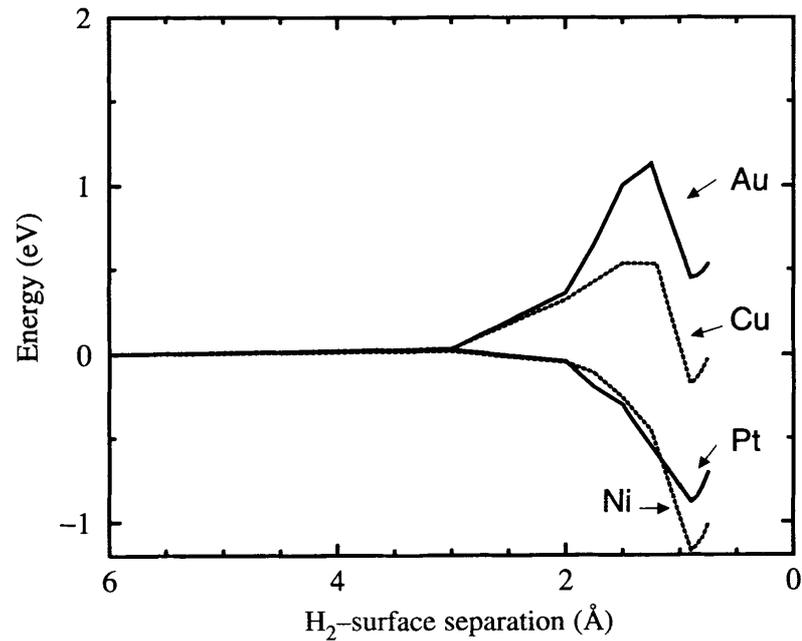


Abbildung 2.8: Berechnete Energie entlang des Reaktionspfades der  $H_2$ -Dissoziation auf den (111)-Oberflächen der Metalle Ni, Cu, Pt und Au (Abbildung entnommen aus [HN95a]).

(siehe Abbildung 2.8). Zur dissoziativen Adsorption von  $H_2$  wird deshalb eine Aktivierungsenergie von ca. 1,2 eV benötigt. Dieser Prozess kann jedoch vernachlässigt werden, da die Goldoberfläche während der Experimente auch einem Fluss atomaren Wasserstoffs ausgesetzt wird. Atomarer Wasserstoff adsorbiert auf Edelmetalloberflächen mit einer Adsorptionsenergie zwischen 1 und 2 eV. Bei der Annahme einer Adsorptionsenergie von 2 eV auf Gold würden Überschußenergien von 0,5 eV bei der LH-Reaktion und 2,5 eV bei der ER-Reaktion resultieren. Die Energiebilanz bei der HA-Reaktion kann nicht pauschal aufgestellt werden, weil nicht bekannt ist, wieviel Energie das heiße Atom vor der Reaktion mit dem Adatom durch das Hüpfen über die Oberfläche verloren hat. Somit können die Dissipationsenergien der HA-Reaktion im Bereich von 0-2 eV liegen.

Bei diesen Abschätzungen der zu dissipierenden Reaktionsenergie sind die unterschiedlichen Adsorptionsenergien auf den jeweiligen Adsorptionsplätzen nicht berücksichtigt worden. Die Adsorptionsenergien auf den entsprechenden Plätzen einer Oberfläche unterscheiden sich in den meisten Fällen lediglich um 0,1 bis 0,2 eV, so dass ein Mittelwert angenommen werden kann.

## 2.6 Der Tunneleffekt

Trifft ein Teilchen mit einer Gesamtenergie  $E$  auf eine Potentialbarriere der Höhe  $V_0$ , existieren für das Teilchen in einer klassischen Betrachtung zwei Wege, auf die Barriere zu treffen. Bei  $E > V_0$  geht das Teilchen ungehindert über die Potentialbarriere hinweg, bei  $E < V_0$  dagegen gibt es keine Möglichkeit, die Barriere zu überwinden, so dass das Teilchen an der Potentialwand reflektiert wird. Aus quantenmechanischer Sicht gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, die Potentialbarriere zu durchdringen, was als Tunneleffekt bezeichnet wird.

Die erste quantenmechanische Beschreibung des Tunnelprozesses lieferten 1926 Wentzel, Kramers und Brillouin mit der nach ihnen benannten WKB-Methode. Aufbauend auf dieser Methode konnte Gamow [Gam28] den Alphazerfall und Fowler und Nordheim [FN28] die Feldemission von Elektronen erklären.

Um die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Teilchen mit der Masse  $m$  berechnen zu können, geht man von der Schrödinger-Gleichung aus. Für ein Teilchen, das sich im Inneren einer rechteckigen Potentialbarriere befindet, lautet die Schrödinger-Gleichung [Atk96a]

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)\psi. \quad (2.19)$$

In Abhängigkeit von  $E$  gibt es zwei Fälle, wie sich die Wellenfunktion im Bereich des Potentialwalls verhält. Ist  $E > V_0$ , dann ist der Verlauf der Wellenfunktion sinusförmig, d. h. die Funktion oszilliert. Näher erläutert wird im Folgendem der Fall, bei dem  $E < V_0$  ist. Dabei verhält sich die Wellenfunktion exponentiell, was mit

$$\psi = A \cdot e^{\kappa x} + B \cdot e^{-\kappa x} \quad (2.20)$$

beschrieben werden kann.  $\kappa$  ist hierbei

$$\kappa = \left( \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \right)^{1/2}. \quad (2.21)$$

Durch die Aufspaltung des Wellenpakets in ein reflektiertes und ein transmittiertes Paket beim Auftreffen eines Wellenpaketes auf eine Potentialbarriere und der Änderung des Verhältnisses der reflektierten zur transmittierten Welle mit der Energie, kommt es zu Resonanzerscheinungen. Diese quantenmechanischen Effekte können jedoch vernachlässigt werden, weil die bei den Experimenten verwendeten MIM-Tunnelsysteme keine ideale rechteckige Barriere aufweisen. Des Weiteren besitzen die erzeugten Elektron-Loch-Paare nicht nur eine bestimmte Energie, sondern eine Energieverteilung. So kann die Transmissionswahrscheinlichkeit,  $T$ , eines Teilchens durch eine Barriere der Dicke  $L$  aus der

Amplitude der Welle vor dem Tunneln nach folgender vereinfachter Gleichung berechnet werden:

$$T = \left[ 16 \left( \frac{E}{V_0} \right) - 16 \left( \frac{E}{V_0} \right)^2 \right] \cdot \exp \left[ - \frac{2}{\hbar} \int_0^L \sqrt{2 \cdot m \cdot (V_x - E)} dx \right]. \quad (2.22)$$

Dieser Gleichung kann entnommen werden, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Barrierendicke abnimmt. Durch die exponentielle Abnahme der Amplitude der Wellenfunktion des Teilchen innerhalb der Barriere ist die Amplitude nach dem Tunnelvorgang kleiner als vorher,<sup>4</sup> besitzt jedoch die gleiche Wellenlänge. Des Weiteren kann aus der Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von  $\sqrt{m}$  gefolgert werden, dass Tunnelvorgänge für Teilchen mit einer geringen Masse (z. B. Elektronen) von entscheidender Bedeutung sind.

---

<sup>4</sup>vorausgesetzt die Barriere ist hinreichend dünn, dass die Amplitude noch nicht auf null absinkt



# 3 Experimentelles

## 3.1 Der UHV-Rezipient

Alle nachfolgend beschriebenen Experimente sind in einer Ultrahochvakuum (UHV)-Apparatur, die in Abbildung 3.1 dargestellt ist, durchgeführt worden. Der ca. 600 mm hohe Rezipient besteht aus zwei nicht zentrisch übereinander gesetzten Edelstahlzylindern, wobei der untere einen Durchmesser von 450 mm und der obere einen Durchmesser von 300 mm besitzt. Waagrecht zu dem unteren Zylinder ist ein weiterer Zylinder angeordnet, welcher zu einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 600 C) und einer, mit flüssigem Stickstoff kühlbaren, Titansublimationspumpe führt. Somit besitzt der Rezipient ein Volumen von ca. 400 Litern.

Im oberen Bereich der UHV-Apparatur befinden sich ein Quadrupolmassenspektrometer (MKS), eine Wasserstoff-Quelle und ein Elektronenstrahl-Goldverdampfer. Eine weitere Komponente ist ein Gas-Einlass-System, welches durch ein Nadelventil von dem Rezipienten abgetrennt ist und über eine Turbomolekularpumpe (Pfeifer TMU 261) und eine Rotationspumpe separat abgepumpt werden kann. Ebenfalls im oberen Bereich des Rezipienten befindet sich eine weitere Turbomolekularpumpe (Leybold TW 70 H), die sich zwischen dem Rezipienten und einer Molekularstrahlanlage befindet. Im unteren Bereich der UHV-Apparatur sind ein Elektronenstrahl-Platinverdampfer und eine Durchführung zur Kontaktierung der Probe und Erfassung der Messwerte angebracht.

Zur Positionierung der Probe vor der jeweiligen Einheit dient ein Manipulator, der eine Verschiebung in x- und y-Richtung um jeweils  $\pm 12,5$  mm und in z-Richtung um  $\pm 300$  mm sowie eine Rotation um die z-Achse erlaubt. Die Probe ist am unteren Ende der Manipulatorstange auf einem Kupferblock befestigt, der über einen Kupferkabel mit dem Kaltkopf eines Heliumkryostaten (Leybold-Heraeus GA 770) verbunden ist. Über den Direktkontakt lässt sich die Probe auf eine Temperatur von 60 K abkühlen. Geheizt wird die Probe über eine Direktheizung am Manipulator. Die Temperatur der Probe wird mit einem Platin-Widerstandsthermometer (Pt 1000) gemessen.

Zur Druckmessung befinden sich ein Ionisationsmanometer in der UHV-Anlage und ein Wärmeleitungsvakuummeter (Pirani) im Gas-Einlass-System. Die Anlage erreicht einen Basisdruck von  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar, der sich während der Experimente auf Drücke im Bereich

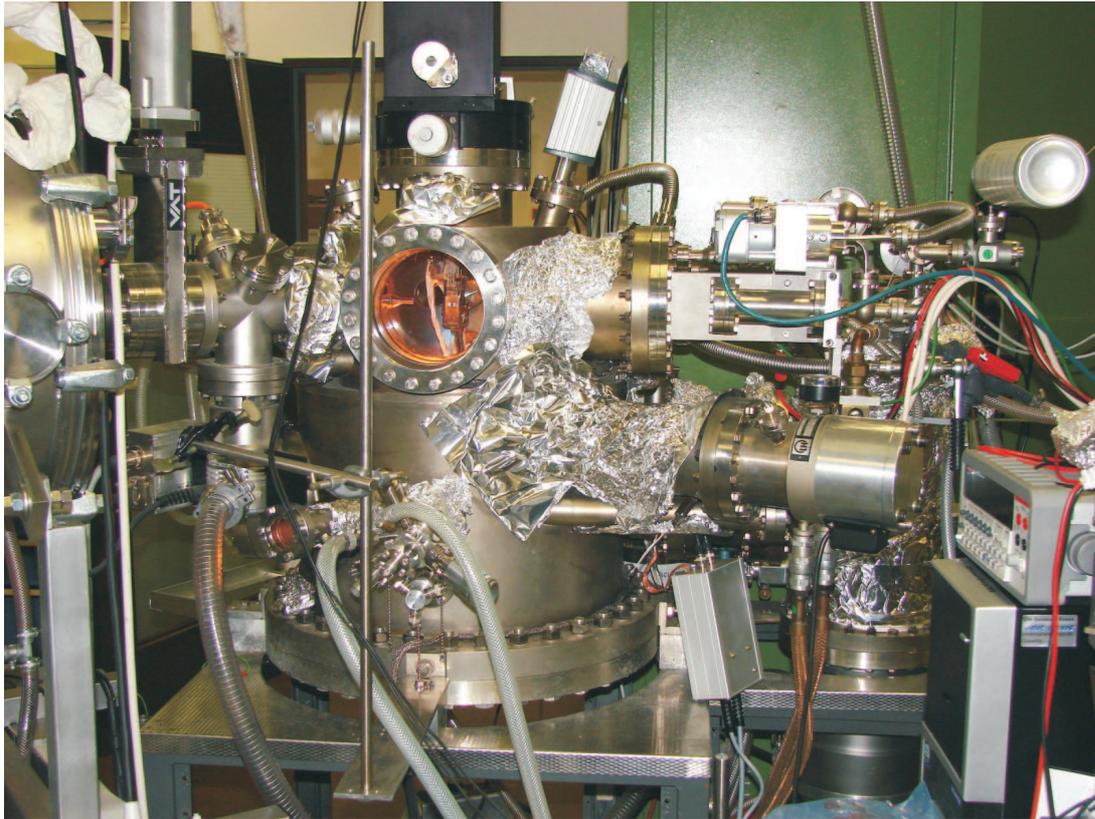


Abbildung 3.1: Photo der Vakuumkammer mit der Wasserstoffquelle rechts oben, dem Kaltkopf des Heliumkryostaten rechts mittig, dem Platinverdampfer mittig unten, dem Fenster mit Sicht auf die Probe darüber und der Molekularstrahlanlage links.

von  $10^{-6}$  mbar erhöhen kann. Aus den Angaben von Fütterungsdruck und resultierendem Druck in der Vakuumkammer kann die Pumpleistung der Pumpen ermittelt werden.

Bei einem Fütterungsdruck von 0,3 mbar/s und der Einbeziehung des Volumens der Vakuumkammer ergibt sich eine Leckrate der H-Quelle von  $7,5 \cdot 10^{-4}$  mbar  $\cdot$  l  $\cdot$  s $^{-1}$ . Der Druck, der bei diesen Bedingungen in der Kammer angezeigt wird, liegt bei  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar. Mit der Beziehung

$$\text{Pumpleistung} = \frac{\text{Leckrate}}{\text{Druck}} \quad (3.1)$$

ergibt sich eine Pumpleistung von 150 l/s für H<sub>2</sub>.

#### 3.1.1 Die atomare Wasserstoffquelle

Die Quelle, die den für die Experimente benötigten atomaren Wasserstoff beziehungsweise atomares Deuterium liefert, entspricht einer von Tschersich entwickelten Wasserstoffquelle. Das Kernstück der Quelle ist eine ca. 60 mm lange Wolframkapillare mit einem

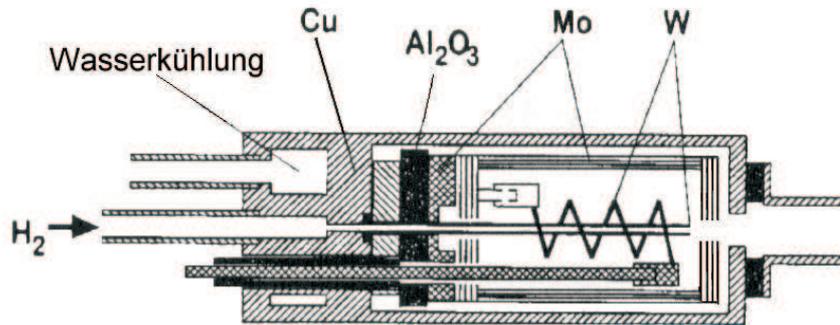


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau der Wasserstoffquelle [TB98].

Innendurchmesser von 1 mm, die mit einem Wolframdraht umwickelt ist, mit Hilfe dessen die Kapillare geheizt wird. Die Kapillare befindet sich in einem wassergekühlten Kupferzylinder, der mit mehreren Lagen Strahlungsblech aus Molybdän ausgekleidet ist. Der schematische Aufbau der Wasserstoffquelle ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Um das Gas, das in der Kapillare dissoziiert werden soll, genauer zu dosieren, befindet sich an der Kapillare ein Gas-Einlass-System. Dabei ist eine  $H_2$ -Druckdose über ein Feindosierventil an ein Gasvorratsgefäß angeschlossen. Von dem Vorratsgefäß geht es über ein weiteres Feindosierventil in einen Niederdruckbereich, der mit der Kapillare direkt verbunden ist. Zur Einstellung und Kontrolle der jeweiligen Drücke befinden sich im Einlass-System ein Kapazitätsmanometer für höhere Drücke und ein Gasreibungsvakuummeter für niedrige Drücke. Da der Fütterungsdruck in mbar angezeigt wird, muss eine Beziehung zwischen dem Druck und dem Teilchenfluss auf die Probe hergestellt werden. Dieser Zusammenhang ist von Tschersich [Tsc00] bereits tabelliert worden. Diese Angaben sind jedoch für eine Kapillarentemperatur von 2600 K und einen Quelle-Probe-Abstand von 8 cm angegeben. Da die meisten meiner Experimente bei einer Kapillarentemperatur von 2180 K, was einem Heizstrom von 11,5 A und einem Dissoziationsgrad  $\alpha$  (abhängig vom Fütterungsdruck) zwischen 0,2 und 0,4 entspricht, durchgeführt worden sind, müssen die Werte dementsprechend korrigiert werden. Des Weiteren beträgt der Abstand  $d$  zwischen der Wasserstoffquelle und meiner Probe 15 cm, was die Flussdichte auf der Probe noch mal um  $1/d_a^2 = 0,02$  verkleinert. Die für meine Versuchsbedingungen berechneten Flussdichten sind in der Tabelle 3.1 aufgeführt.

Leider sind die Teilchenflüsse von Tschersich [Tsc00] nur für vier Fütterungsdrücke angegeben, wobei der Teilchenfluss bei 0,0047 mbar nicht in der Tabelle berücksichtigt ist, weil unter diesen Bedingungen keine Experimente durchgeführt worden sind. Aus diesem

Fütterungsdruck [mbar]	Dissoziationsgrad $\alpha$	Flussdichte auf der Probe [H-Atome/cm <sup>2</sup> s]
0,02	0,4	$0,44 \cdot 10^{14}$
0,26	0,2	$2,3 \cdot 10^{14}$
1,4	0,2	$4,4 \cdot 10^{14}$

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen dem Fütterungsdruck der H-Quelle, dem Dissoziationsgrad und der Flussdichte auf der Probe bei einer Kapillarentemperatur von 2180 K.

Grund stehen nur drei Wertepaare aus Fütterungsdruck und Flussdichte zur Verfügung, auf deren Basis sich ein Graph anpassen lässt, der einen exponentiellen Abfall erster Ordnung beschreibt (Abbildung 3.3).

Diese exponentielle Fitkurve kann eingezeichnet werden, da der Dissoziationsgrad,  $\alpha$ , mit dem Fütterungsdruck,  $p_f$ , über

$$\alpha = \sqrt{\frac{\text{Konst.}}{p_f}} \quad (3.2)$$

im Zusammenhang steht. Demnach sinkt der Dissoziationsgrad exponentiell mit steigendem Fütterungsdruck. Des Weiteren hängt der atomare Wasserstofffluss,  $\dot{N}_H$ , laut Tscher-sich [Tsc00] in folgender Weise vom Dissoziationsgrad ab:

$$\dot{N}_H = 2 \cdot \dot{N}_f \cdot \frac{\sqrt{2} \cdot \alpha}{1 - \alpha + \sqrt{2} \cdot \alpha}. \quad (3.3)$$

$\dot{N}_f$  ist hierbei der Teilchenfluss, der sich aus  $p_f \cdot \text{Konst.}$  ergibt. Die Gleichung 3.3 beschreibt den vom Fütterungsdruck abhängigen atomaren Wasserstofffluss, welcher mit zunehmendem Fütterungsdruck exponentiell zunimmt. Somit ist die exponentielle Kurve in Abbildung 3.3 gerechtfertigt, anhand welcher die Flussdichte auf der Probe zu einem beliebigen Fütterungsdruck zwischen 0,02 und 1,4 mbar abgelesen werden kann.

### 3.1.2 Der Gold-/ Platinverdampfer

Das Verdampfen von Gold beziehungsweise Platin wird jeweils mit einem Elektronenstrahlverdampfer (Omicron Focus EFM3) durchgeführt. Die Verdampferzelle besteht aus einem wassergekühlten Kupferzylinder, in dessen Mitte das zu verdampfende Material angebracht wird. Abbildung 3.4 ist eine Zeichnung der Verdampferquelle.

Platin wird von einem maximal 50 mm langen Platinstab mit einem Durchmesser von 2 mm verdampft. Gold dagegen kann aufgrund seines Fließverhaltens im geschmolzenen Zustand nicht von einem Stab verdampft werden, sondern wird aus einem Tiegel ver-

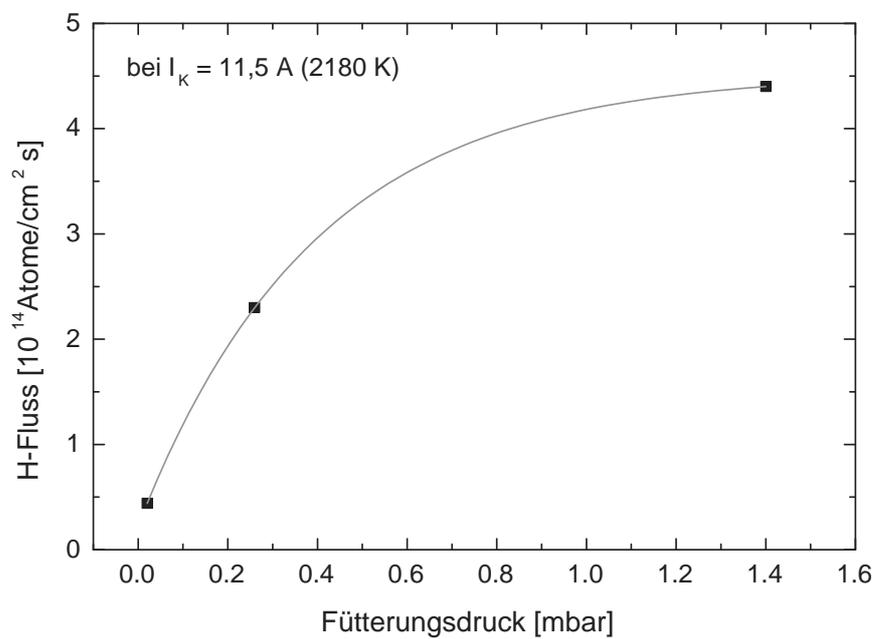


Abbildung 3.3: Abhängigkeit des Wasserstoffflusses auf die Probe vom Fütterungsdruck der Wasserstoffquelle bei einer Kapillarentemperatur von 2180 K und einem Abstand zwischen Probe und H-Quelle von 15 cm.

Material	$I_{\text{Fil}}$ [A]	$I_{\text{EM}}$ [mA]	$I_{\text{Flux}}$ [nA]	Schichtdicke auf der Probe nach 30 min
Gold	2,0	ca. 15	ca. 100	ca. 0,9 nm
Platin	2,2	ca. 35	ca. 30	ca. 1,9 nm

Tabelle 3.2: Parameter beim Verdampfen von Gold bzw. Platin mit einem Elektronenstrahlverdampfer und die daraus resultierenden Schichtdicken auf der Probe.

dampft. Der 20 mm lange verschraubbare Tiegel mit einem 20 mm langen Montagestab ist aus Molybdän gefertigt und wird über die vordere 1 mm Bohrung befüllt. Der Kupferzylinder wird mit einem Flansch geschlossen, an dessen Innenseite sich ein in einer Spirale angeordnetes Wolfram-Filament befindet. Auf der in die UHV-Kammer ragenden Seite befindet sich eine Düse mit einer Flussmesseinheit und einem Shutter.

Betrieben und gesteuert wird der Verdampfer über das Power Supply (Omicron Focus EVC300). An den Platinstab beziehungsweise den Tiegel wird eine Hochspannung von 1000 V angelegt. Durch das Heizen des Filaments werden Elektronen aus dem Filament emittiert und auf das Verdampfungsgut beschleunigt. Der Beschuss mit Elektronen erhitzt das Verdampfungsmaterial so sehr, bis es anfängt zu verdampfen. Es ist erforderlich, den Filamentstrom langsam zu erhöhen, da es besonders bei dem Platinstab durch schlagartiges Erhitzen dazu kommen kann, dass das Platin am Stabanfang vom Stab tropft und einen Kurzschluss verursacht. Auf jeden Fall steht dieses Material dann nicht mehr zum Verdampfen zur Verfügung.

Da die Hochspannung auf 1000 V gesetzt worden ist, werden der Flussstrom  $I_{\text{Flux}}$  und der Emissionsstrom  $I_{\text{EM}}$  durch den Filamentstrom  $I_{\text{Fil}}$  geregelt. Die Parameter, bei denen das Gold und das Platin verdampft worden sind, sind in der Tabelle 3.2 aufgeführt. Die Parameter für die Emission und den Fluss sind nicht nur von dem Filamentstrom abhängig, sondern auch von dem Abstand Stab/Tiegel-Filament, welcher von Außen beim Verdampfen verstellt werden kann. Wird vom Stab verdampft, muss während des Verdampfens der Stab immer wieder nachgeschoben werden, um einen konstanten Fluss zu halten, da das Material von dem Stabende nach und nach verdampft. Beim Verdampfen aus einem Tiegel muss der Abstand zum Filament während des Verdampfens nicht verändert werden, sobald man den gewünschten Flussstrom erreicht hat.

Nach Vermessung der Schichtdicke des aufgedampften Metallfilmes mittels eines Rasterkraftmikroskops lässt sich eine Beziehung zwischen dem angezeigten Flussstrom und der Schichtdicke herstellen. Demnach benötigt man bei einem halb so großen Fluss doppelt so lange für einen gleich dicken Metallfilm. Eine andere Möglichkeit zur Eichung des angezeigten Flussstromes mit dem tatsächlich auf der Probe ankommenden Teilchenfluss bietet die in situ-Messung mit einer Quarzmikrowaage.

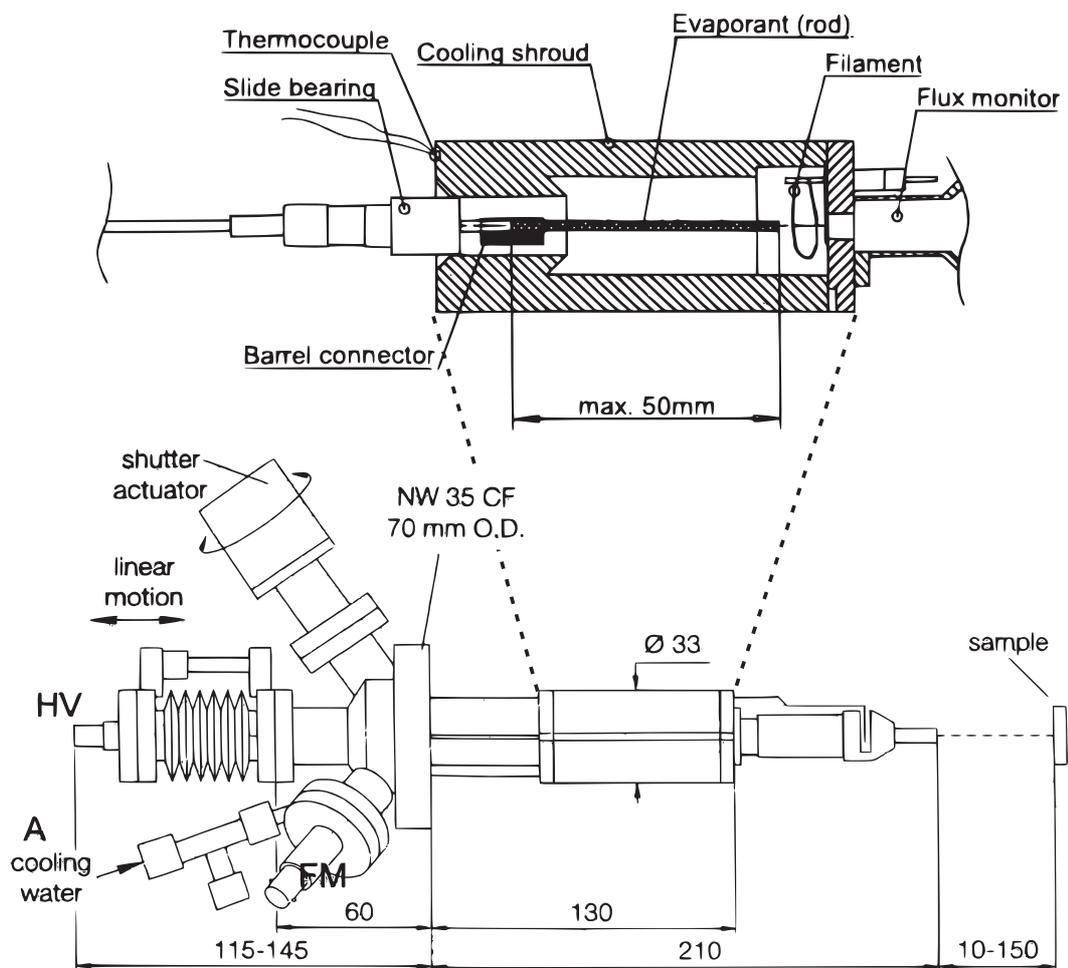


Abbildung 3.4: Schematische Zeichnung des Elektronenstrahl-Verdampfers (im unteren Teil der Abbildung) mit detaillierter Darstellung der Verdampferzelle im oberen Abbildungsteil. Abbildung entnommen aus der Bedienungsanleitung für UHV Evaporator EFM 3/4, Version 2.2, Februar 99, Omicron Focus.

## 3.2 Präparation und Eigenschaften der Tunneldiode

Die Herstellung der Tunneldiode, die aus einem Metall/Isolator/Metall (MIM) Schichtsystem besteht, findet in drei Schritten statt. Auf einem Glasträger wird ein 2 mm breiter, 20 mm langer und 30 nm hoher Tantalstreifen aufgedampft. Anschließend wird dieser unter ambienten Bedingungen elektrochemisch oxidiert. Die Oxidation erfolgt mit einer Tropfenzelle, dessen Aufbau und Funktion in [JKM<sup>+</sup>06a] beschrieben wird. Die Tropfenzelle wird mit einem Elektrolyt, einer 0,9 molaren Natriumacetat-Lösung, befüllt und der Tantalfilm in einer Drei-Elektroden-Anordnung oxidiert. Dabei wird jeweils ein kleiner Tropfen des Elektrolyten auf den Tantalfilm gesetzt, welcher den Kontakt zwischen dem Film und der Tropfenzelle herstellt. Mit einem Potentiostaten (AGEF (Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungsinstitutionen) Düsseldorf) wird der Film auf einer Länge von 18 mm bei einer Spannung von 2 V oxidiert, wodurch eine Tantaloxidschicht von 3-4 nm Stärke [SD07] entsteht.

Bevor die Ta/TaOx-Probe in die UHV-Kammer eingebaut wird, wird diese auf dem Probenträger befestigt und mit Leitsilberlack am Tantal kontaktiert. Entlang des Ta/TaOx-Systems wird jeweils links und rechts eine Silberelektrode angebracht und ebenfalls kontaktiert. Der Probenträger wird in der UHV-Kammer mit einer Maske auf den Manipulator geschraubt. Zur Fertigstellung der Tunneldiode wird eine Gold- oder Platinschicht (9 mm × 6 mm) als Deckelektrode in der gewünschten Dicke aufgedampft. Mit Hilfe der beiden Silberelektroden wird das Schichtwachstum während des Aufdampfens über den Widerstand der entstehenden Deckschicht kontrolliert. Die Tunneldiode ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Zur Überprüfung der entstandenen Tunneldiode werden Tunnelkennlinien aufgenommen, welche in Abbildung 3.6 dargestellt sind. Aus den aufgenommenen I-U-Kennlinien kann die Kapazität,  $C$ , des Bauteils, welches einem Plattenkondensator entspricht, über den Umladestrom bestimmt werden. Der kapazitive Umladestrom, welcher bei 0 V Spannung abgelesen werden kann, entspricht 4,6 nA. Da die Geschwindigkeit der Potentialänderung

$$\nu = \frac{dU}{dt}, \quad (3.4)$$

die als Vorschub bezeichnet wird, mit 0,02 V/s ebenfalls bekannt ist, kann die Kapazität über folgende Beziehung

$$C = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dU}{dt}} = \frac{Q}{U} \quad (3.5)$$

bestimmt werden. Es ergibt sich eine Kapazität von 0,23  $\mu F$ .

Anders als bei Schottky-Dioden, wo auf Grund der Siliziumdotierung entweder Elektronen-

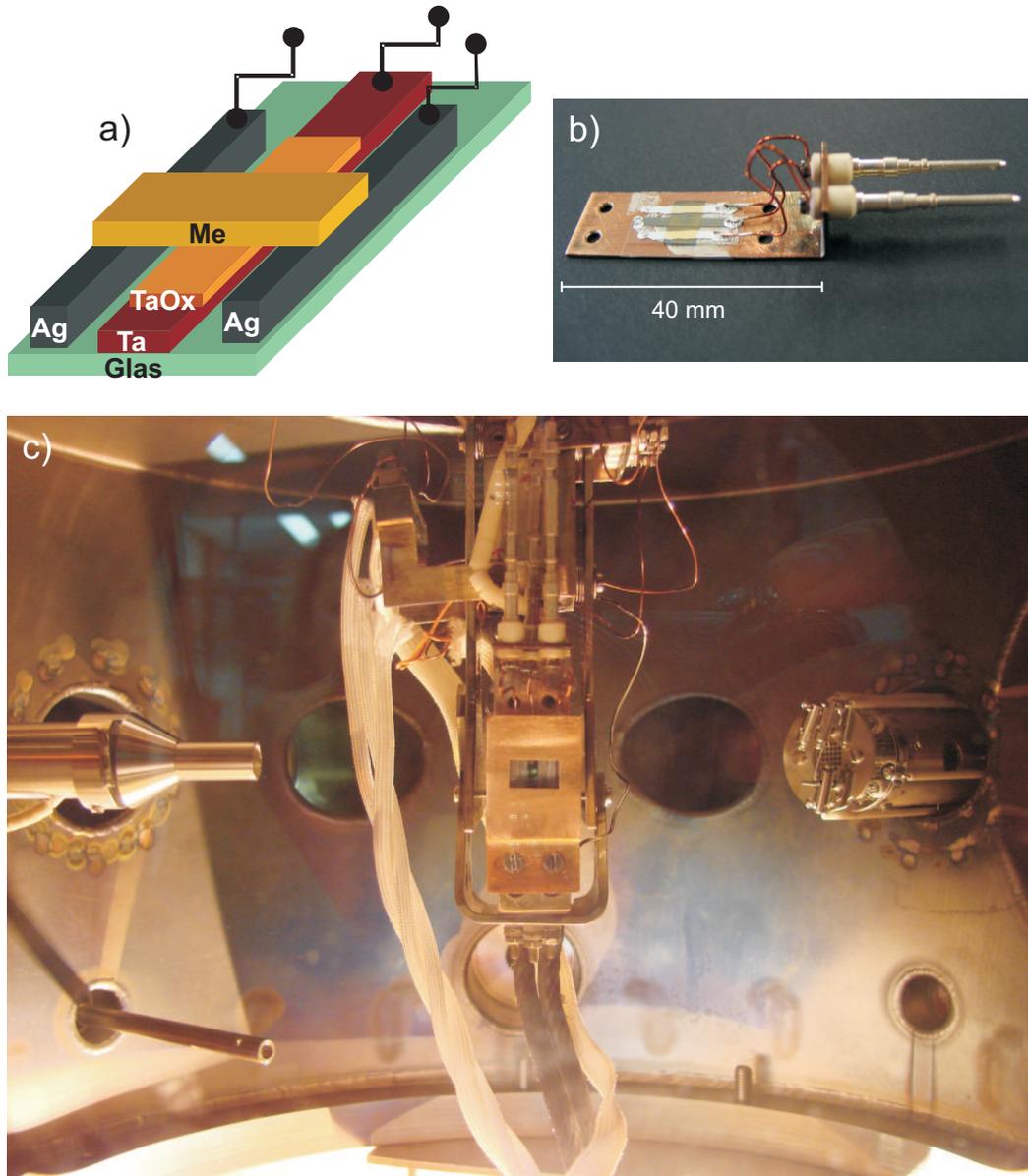


Abbildung 3.5: a) Schematische Darstellung des MIM-Kontaktes. b) Foto der MIM-Kontaktes auf dem Probenträger. c) Photo des in der UHV-Kammer eingebauten und kontaktierten MIM-Kontaktes mit einer Aufdampfmaske vor der Probe. Links von der Probe ist die Düse des Au-Verdampfers und rechts das Quadrupolmassenspektrometer zu sehen.

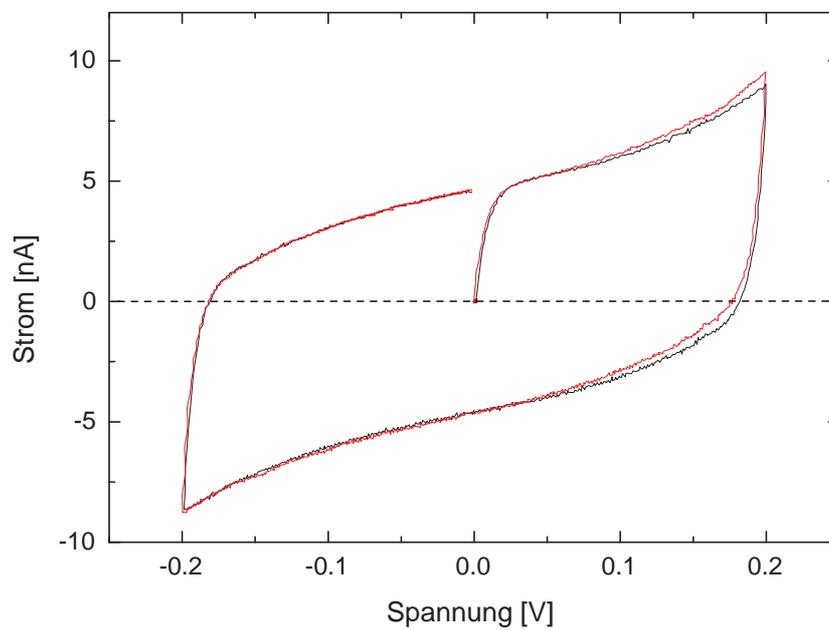


Abbildung 3.6: Strom-Spannungs-Kennlinien eines Ta/TaOx/Pt-Detektors jeweils vor (schwarze Kurve) und nach der Wasserstoffexposition (rote Kurve). Potentialdurchläufe aufgenommen mit einem Vorschub von 0,02 V/s.

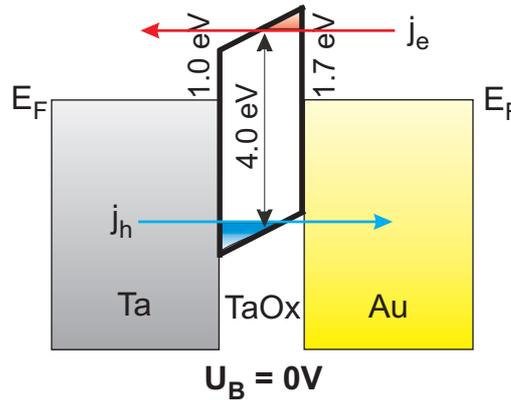


Abbildung 3.7: Barrierenstruktur des MIM-Kontaktes bei 0 V Biasspannung.

oder Lochstrom gemessen werden kann, wird mit den MIM-Kontakten ein Strom detektiert, der sich aus der Summe der beiden entgegengesetzten Ströme ergibt. Die Barrierencharakteristik des Tunnelkontaktes ist somit von entscheidender Bedeutung. Aus Strom-Spannungs-Messungen des Tunnelkontaktes läßt sich anhand der Änderung des Tunnelverhaltens, einhergehend mit dem Einsetzen des Fowler-Nordheim-Tunnelns, die Barrierenhöhe des Ta/TaOx/Au-Kontaktes an der TaOx/Au-Grenzfläche zu 1,7 eV ermitteln [JKM<sup>+</sup>06b]. Dieser Wert wird durch Aufnahmen des Photostromes, welcher durch Photodioden mit Energien von 1,27 bis 1,95 eV induziert worden ist, bestätigt. Die Barrierenhöhe an der Ta/TaOx-Grenzfläche ist keiner Messung eindeutig zu entnehmen, aus der Asymmetrie der Kennlinie kann man jedoch folgern, dass diese kleiner als 1,7 eV sein muß. Das Besondere an den Photoexperimenten mit den Dioden ist, dass Elektronen in der Goldschicht wie auch in der Tantalschicht absorbiert werden können, weil die Oxidschicht optisch transparent ist. Aus Berechnungen ergibt sich sogar, dass im Tantal viel mehr Licht absorbiert wird als im Gold, was zur Folge haben müsste, dass man negative photoinduzierte Ströme detektieren würde. Dieses ist bei keiner Diode beobachtet worden, sondern immer nur positive Ströme, die einem Elektronenfluss von Gold zu Tantal entsprechen. Die Barrierenhöhe für Elektronen an der Ta/TaOx-Grenzfläche ist somit zu 1,0 eV abgeschätzt worden. Da die Bandlücke des Oxids mit 4,0 eV angegeben wird [FLJ<sup>+</sup>00], ergeben sich Barrieren für den Lochtransport von 2,3 eV an der TaOx/Au-Grenzfläche und 3,0 eV an der Ta/TaOx-Grenzfläche. Diese Barrierencharakteristik ist in Abbildung 3.7 skizziert.

### 3.3 Detektion der Messsignale

Die Detektion der Messsignale erfolgt mit einem Potentiostat/Galvanostat PG 310 von HEKA in Verbindung mit einer 16 bit A-D Wandlerkarte und der Software Pot Pulse. Der

Potentiostat hat eine Verstärkung von  $10^{10}$  V/A und eine Zeitauflösung von 0,1 s. Einer der beiden Kontakte der Deckelektrode wird als Gegenelektrode, der andere als Referenzelektrode geschaltet. Die Arbeitselektrode bildet das Tantal. Die Basis- und die Deckelektrode werden auf das gleiche Potential gelegt. Da die Fermienergien der beiden Metalle auf gleicher Höhe liegen, besteht zwischen diesen keine Spannungsdifferenz. Die wasserstoff- oder deuteriuminduzierten heißen Ladungsträger (Elektronen-Loch-Paare) werden an der Arbeitselektrode (Tantal) als Strom detektiert.

Der detektierte Strom setzt sich aus dem Elektronen- und dem Lochstrom zusammen und lässt auf Grund seines Vorzeichens nur die Aussage zu, welcher dieser Ströme überwiegt. Hat der detektierte Strom ein positives Vorzeichen, so überwiegt der Elektronenstrom, bei einem negativen Strom überwiegt der Lochstrom. Um die detektierten Ströme energetisch genauer zu charakterisieren, bietet der MIM-Detektor durch seine Bauart die Möglichkeit, eine Biasspannung zwischen der Grundelektrode und der Deckelektrode anzulegen, welches die Bandstruktur des Detektors ändert. Experimente, bei denen die Biasspannung variiert worden ist, werden in den Abschnitten 4.1.2 und 4.2.3 diskutiert.

# 4 Ergebnisse und Diskussion

## 4.1 Experimente auf Ta/TaO<sub>x</sub>/Au

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurden unter Verwendung der Oberfläche einer ca. 12 nm dicken Goldschicht eines Tunnelkontaktes durchgeführt. Der MIM-Kontakt ist dafür vor der Wasserstoffquelle positioniert worden. Zwischen der Wasserstoffquelle und der Probe befindet sich eine rotierende Scheibe mit sequenziellen Aussparungen, die den Wasserstofffluss unterbricht beziehungsweise durchlässt. Die Ströme, die während der Wechselwirkungen von atomarem Wasserstoff beziehungsweise atomarem Deuterium mit der Goldoberfläche entstehen, werden aufgezeichnet.

### 4.1.1 H und D induzierte Ströme

#### 4.1.1.1 H induzierte Ströme

Bevor die gesamte Flussabhängigkeit der induzierten Ströme besprochen wird, muss als erstes auf die Struktur der induzierten Ströme sowie deren Höhe eingegangen werden.

In Abbildung 4.1 sind zwei detektierte Stromverläufe (Transienten) bei zwei unterschiedlichen Wasserstoffflüssen dargestellt. Dabei wird jeweils ca. 13 Sekunden nach Beginn der Messung der Wasserstoffstrahl auf die Goldoberfläche freigegeben, wobei der Basisstrom<sup>1</sup> auf einen höheren Gleichgewichtsstrom ansteigt. Die Differenz zwischen diesen beiden Strömen wird als wasserstoffinduzierter Strom ausgewertet. Nach einer Depositionszeit von 20 Sekunden wird der Wasserstofffluss unterbrochen, wobei auch wieder der Strom auf das anfängliche Niveau sinkt. Um eventuelle Veränderungen des Detektors durch den Wasserstoff auszuschließen, wird nach 10 Sekunden erneut der Wasserstofffluss für 20 Sekunden auf die Probe gerichtet. Da die induzierten Ströme während der beiden Expositionszeiten recht ähnlich sind, wird die Probe durch den Wasserstoff kaum beeinflusst. Erst nach einer sehr langen Expositionszeit bei hohen Flüssen entstehen reversible Veränderungen an dem Tunnelkontakt, die auch an der Tunnelkennlinie sichtbar werden.

In Abbildung 4.1 lässt sich erkennen, dass der Stromverlauf bei unterschiedlichen Wasserstoffflüssen die gleiche Struktur aufweist. Bei beiden Flüssen steigt der Strom bei Was-

---

<sup>1</sup>Leckstrom des Strom-Spannung-Umwandlers im Bereich von einigen pA

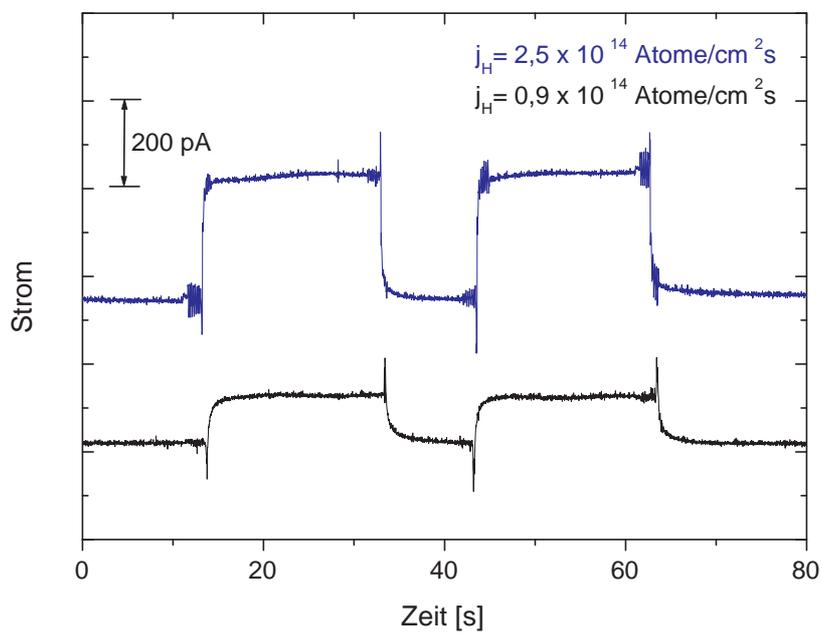


Abbildung 4.1: Zeitlicher Verlauf wasserstoffinduzierter Ströme auf einer Goldoberfläche bei zwei unterschiedlichen Wasserstoffflüssen bei einer Proben­temperatur von 298 K. Die Stromunregelmäßigkeiten zu Beginn und beim Beenden der H-Exposition sind verursacht durch elektronische Störungen bei der Betätigung des Shutters vor der H-Quelle.

serstoffexposition auf einen höheren konstanten Wert. Da bei einem H-Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ein Chemostrom,  $I_{Chem}$ , von ca. 270 pA detektiert wird, kann daraus die Anzahl erzeugter Elektronen,  $N_{Elektron}$ , pro adsorbiertem H-Atom berechnet werden:

$$N_{Elektron} = \frac{I_{Chem}}{e \cdot j_H \cdot A_{MIM}}, \quad (4.1)$$

wobei hier  $e$  die Elementarladung und  $A_{MIM}$  die effektive Oberfläche des MIM-Kontaktes ist. Werden die entsprechenden Werte eingesetzt, dann ergibt sich:

$$N_{Elektron} = \frac{270 \cdot 10^{-12} \text{ A}}{1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ As} \cdot 2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atome} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,12 \text{ cm}^2} \quad (4.2)$$

$$N_{Elektron} = 6 \cdot 10^{-5} / \text{Atom}. \quad (4.3)$$

Die Unterschiede zwischen den beiden Transienten liegen in der Höhe des induzierten Stromes sowie der abgerundeten Kanten beim Öffnen des Wasserstoffflusses, die bei höheren Flüssen nicht mehr sichtbar sind. Die abgerundeten Kanten beim Unterbrechen des Wasserstoffflusses sind jedoch bei allen Flüssen vorhanden. Dieses Abklingverhalten mit einer Zeitkonstante, die größer als 1 s ist, kann nicht auf die Messelektronik zurückgeführt werden, da bei Experimenten mit Photoanregungen [MHD06] das Abklingverhalten nicht beobachtet wird.

Um den Verlauf des Stromes deuten zu können, muss geklärt werden, welche Wechselwirkungen der Wasserstoffatome mit der Goldoberfläche stattfinden, die sich im detektierten Strom widerspiegeln. Zu den Wechselwirkungen der H-Atome gehören die Adsorption, die Rekombinationsreaktion und die Desorption, wobei die Rekombinationsreaktion nach dem Eley-Rideal (ER) Mechanismus und dem Langmuir-Hinshelwood (LH) Mechanismus verlaufen kann. Jeder dieser Prozesse könnte als Auslöser für heiße Ladungsträger dienen.

Wird die Kinetik der Reaktionen einzeln in Bezug auf den Verlauf des detektierten Stromes betrachtet, dann würde man bei der Adsorption einen steilen Anstieg gefolgt von einem exponentiellen Abfall des Stromes nach dem Öffnen des Wasserstoffflusses erwarten. Heiße Ladungsträger, die durch die ER-Reaktion hervorgerufen werden, müssten einen ansteigenden Stromverlauf ergeben und bei der LH-Reaktion müsste der Strom proportional zu  $\tanh(t)^2$  sein. Aus dieser Betrachtung kann keine Reaktion eindeutig als Quelle für heiße Ladungsträger identifiziert werden. Da die Reaktionen alle gleichzeitig auf der Goldoberfläche ablaufen können, müssen auch hinsichtlich der Kinetik alle Reaktionen als ein gekoppeltes System betrachtet werden. Die Geschwindigkeitsgleichungen für die einzelnen Reaktionen sind:

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{AD} = S_0 \cdot j_H \cdot (1 - \Theta) \quad (4.4)$$

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{LH} = -\Theta^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{ER} = -\Theta \cdot j_H. \quad (4.6)$$

Hierbei sind  $S_0$  der Haftkoeffizient,  $j_H$  der Wasserstofffluss,  $\Theta$  die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze,  $\nu$  der präexponentielle Faktor und  $E_a$  die Aktivierungsenergie. Damit die Geschwindigkeitsgleichungen die experimentellen Ergebnisse gut beschreiben, werden die Parameter den experimentellen Bedingungen entsprechend eingesetzt. Ein typischer Wert für den präexponentiellen Faktor bei Gas-Oberflächen-Wechselwirkungen ist  $\nu = 10^{13}$  Hz. Der Haftkoeffizient  $S$  für atomaren Wasserstoff auf Gold wird mit  $\approx 0,9$  [RA96] angegeben. Für die maximale Anzahl der Adsorptionsplätze für atomaren Wasserstoff auf polykristallinem Gold wird  $\Theta = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [SD92] und für die Aktivierungsenergie für die Desorption bei der LH-Reaktion  $E_a = 0,57 \text{ eV}$  [SD92] eingesetzt. Die Anzahl der aus der Berechnung resultierenden Reaktionsereignisse gegen die Zeit für einen Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Auch bei der Berechnung ist in den Zeiten zwischen 0-10 s, 30-40 s und 60-80 s der Fluss auf 0 gesetzt worden, welches dem Experiment entsprechen soll.

Dabei muss man bedenken, dass die angenommenen Parameter nur mit großen Ungenauigkeiten bestimmt sind, und stark von der jeweiligen Oberfläche abhängen. Deshalb soll hier kurz darauf eingegangen werden, wie stark sich der Verlauf der in Abbildung 4.2 dargestellten Reaktionsereignisse ändert, wenn die Parameter variiert werden. Die Aktivierungsenergie hat den größten Einfluss auf die Anzahl der jeweiligen Reaktionsereignisse, weil sie in einem exponentiellen Zusammenhang steht. Demnach muss die Aktivierungsenergie der Desorption in einem Bereich von 0,55 bis 0,65 eV liegen, damit die in Abbildung 4.2 dargestellten Verläufe resultieren. Unterhalb von 0,55 eV sind alle Verläufe rechteckig, wobei fast keine ER-Ereignisse mehr stattfinden. Bei Aktivierungsenergien über 0,65 eV nimmt die Anzahl der ER-Ereignisse zu, gleichzeitig nimmt jedoch der rechteckige Charakter der jeweiligen Kurven ab, so dass sich Zeitkonstanten von über 5 s ergeben. Damit ähnelt der Verlauf der Kurven den Resultaten für die Platinoberfläche (siehe Abbildung 4.18). Nun soll aber die Abbildung 4.2 eingegangen werden.

Die kinetischen Berechnungen, welche die Gleichungen 4.4 - 4.6 als ein gekoppeltes Gleichungssystem behandeln, ergeben, dass die Anzahl der Adsorptionsereignisse nach Eintreten des H-Flusses sofort stark ansteigt und dann konstant bleibt, aber nicht expo-

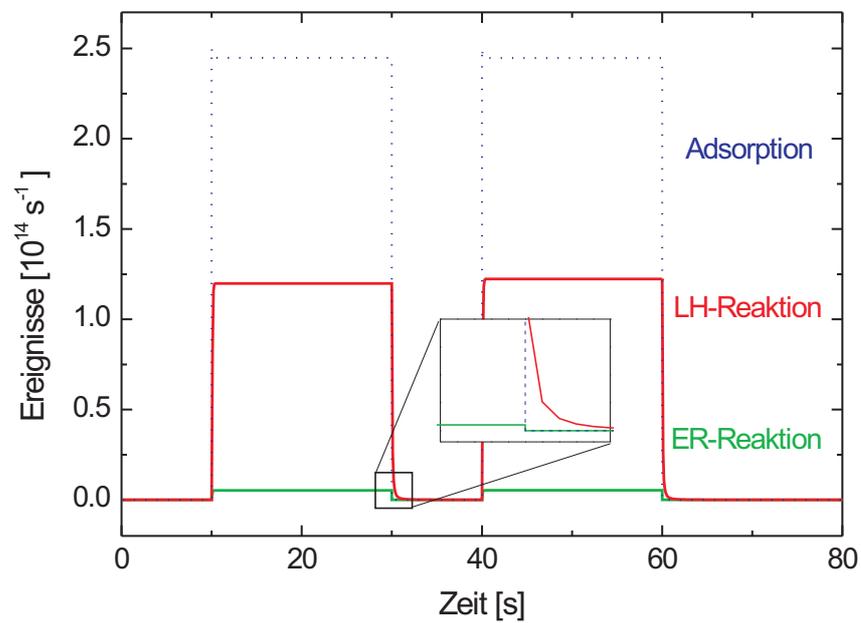


Abbildung 4.2: Berechnete Reaktionsereignisse auf einer Goldoberfläche bei einem Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Inset: Vergrößerte Darstellung der Verläufe der Reaktionsereignisse nach Beenden der H-Exposition.

nentiell abnimmt. Ein ähnlicher Verlauf ist bei der Anzahl der LH-Ereignisse zu beobachten. Auch hierbei steigt die Anzahl der LH-Ereignisse auf einen konstanten Level an. Die Anzahl der ER-Ereignisse steigt allerdings kaum an und somit wird auch der Beitrag zur Erzeugung heißer Ladungsträger eine untergeordnete Rolle einnehmen. Die Tatsache, dass die Anzahl der Adsorptionsereignisse nicht exponentiell abnimmt, ist darauf zurückzuführen, dass durch die schnelle Bedeckung der Metalloberfläche mit H-Atomen genügend Reaktionspartner für die LH-Reaktion zur Verfügung stehen, so dass auch wieder Adsorptionsereignisse stattfinden können. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Anzahl der Adsorptions- und LH-Ereignissen ein. Da durch eine LH-Reaktion zwei Adsorptionsplätze frei werden, ist die Anzahl der Adsorptionsereignisse doppelt so groß wie die der LH-Ereignisse.

Ein weiterer Hinweis, dass die LH-Reaktionen an der Erzeugung heißer Ladungsträger beteiligt sind, zeigt sich im Verlauf der LH-Ereignisse nach dem Abstellen des H-Flusses. Während die Adsorptionsereignisse und ER-Ereignisse augenblicklich auf 0 abfallen, finden noch einige wenige LH-Ereignisse auf der Oberfläche statt, welche anhand der abgerundeten Kanten in Abbildung 4.2 zu sehen sind. Wird der Bereich nach Beenden der H-Exposition vergrößert, dann erkennt man, dass die Anzahl der LH-Ereignisse exponentiell abnimmt und erst nach einer Minute keine LH-Ereignisse mehr stattfinden. Dieser Verlauf ist auch in den experimentell ermittelten wasserstoffinduzierten Strömen (Abbildung 4.1) vorhanden.

Um tatsächlich festzustellen, ob das Abklingverhalten des gemessenen Chemostromes nach Abstellen des H-Flusses durch die Desorption nach dem LH-Mechanismus induziert worden ist, soll aus der Messung die Reaktionsordnung bestimmt werden. Würde die Desorption einer Kinetik erster Ordnung entsprechen, wobei die Wasserstoffatome atomar von der Oberfläche desorbieren müssten, dann wäre das Geschwindigkeitsgesetz proportional zur Konzentration der Wasserstoffatome:

$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = k \cdot [\text{H}]. \quad (4.7)$$

$k$  ist hierbei die Proportionalitätskonstante, welche als Geschwindigkeitskoeffizient bezeichnet wird. Nach Integration dieser Gleichung erhält man:

$$\ln\left(\frac{[\text{H}]_0}{[\text{H}]}\right) = k \cdot t. \quad (4.8)$$

Demnach müsste eine Auftragung von  $\ln[\text{H}]$  gegen die Zeit eine Gerade mit der Steigung  $-k$  ergeben.

Bei einer Desorption zweiter Ordnung ( $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$ ), was bei der LH-Reaktion der

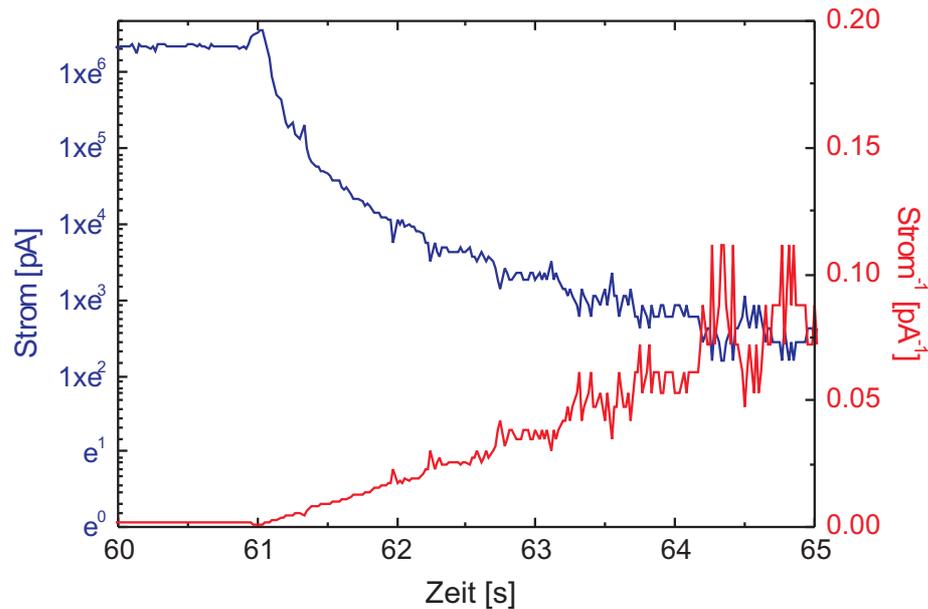


Abbildung 4.3: Logarithmische Darstellung der Messwerte (blaue Kurve) und Darstellung der Kehrwerte (rote Kurve) gegen die Zeit während der LH-Reaktion bei einem Fluss von  $1,6 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Fall wäre, ließe sich das folgende Geschwindigkeitsgesetz aufstellen:

$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = k \cdot [\text{H}] \quad (4.9)$$

oder in der integrierten Form:

$$\left( \frac{1}{[\text{H}]} \right) - \left( \frac{1}{[\text{H}]_0} \right) = k \cdot t. \quad (4.10)$$

Die Auftragung von  $(1/[\text{H}])$  gegen die Zeit ergibt dann eine Gerade mit der Steigung  $k$ . Um nun die Reaktionsordnung der experimentell ermittelten Stromkurve festzustellen, sind die Messwerte in Abbildung 4.3 logarithmisch (blaue Kurve) sowie als Kehrwerte (rote Kurve) gegen die Zeit dargestellt. Dieser Abbildung kann entnommen werden, dass bei der logarithmischen Darstellung in keinem Bereich eine lineare Abhängigkeit nach Beenden der Wasserstoffexposition festzustellen ist, wodurch eine Kinetik erster Ordnung ausgeschlossen werden kann. Im Gegensatz dazu liefert die Abbildung der Kehrwerte einen linearen Verlauf, bis das Rauschen so groß wird, dass keine eindeutige Abhängigkeit im weiteren Verlauf zugeordnet werden kann. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die gemessenen Ströme von einer Desorption zweiter Ordnung, und somit Reaktionen nach dem LH-Mechanismus, hervorgerufen werden.

Nach der Betrachtung einzelner Stromtransienten soll jetzt die gesamte Flussabhängigkeit des induzierten Stromes, welche in Abbildung 4.4 dargestellt ist, diskutiert werden.

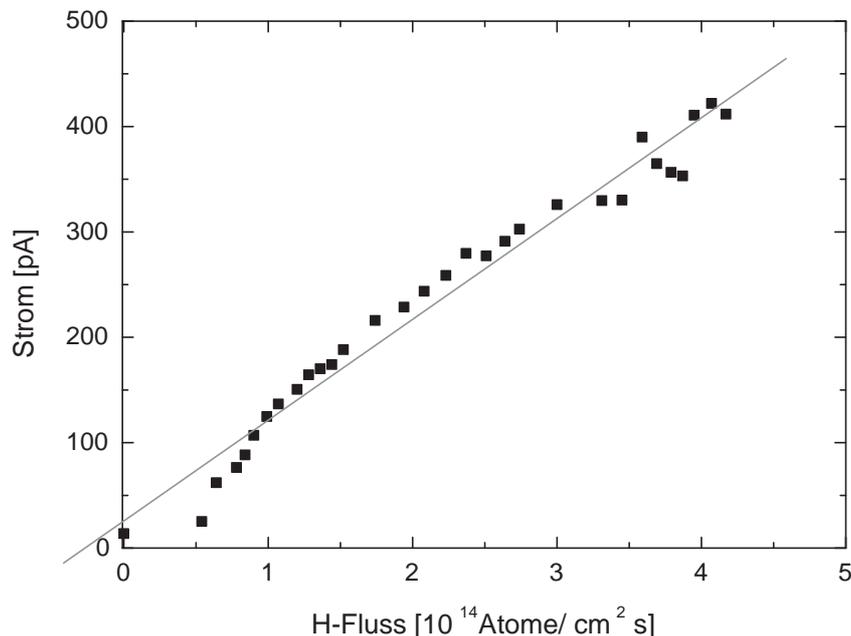


Abbildung 4.4: Detektierte Ströme in Abhängigkeit vom Wasserstofffluss auf die Goldoberfläche eines MIM-Detektors bei 298 K Proben­temperatur. Den Messpunkten ist ein linearer Fit eingefügt worden (graue Linie).

Dabei wird der Wasserstofffluss bei konstanter Kapillarheizung der Wasserstoffquelle und konstanter Proben­temperatur in einem Bereich von  $0,55 \cdot 10^{14}$  bis  $4,2 \cdot 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  variiert. Es zeigt sich, dass der detektierte Strom mit kleinen Messabweichungen linearer mit dem Fluss ansteigt. Eine deutliche Abweichung vom übrigen linearen Zusammenhang wird bei Flüssen unter  $1 \cdot 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  sichtbar. Die Ursache für diese Abweichung konnte bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht erklärt werden.

Da die Wasserstoffquelle auf Grund der 2180 K heißen Kapillare auch ein Lichtemitter ist, ist bei geschlossener Gaszufuhr der photoinduzierte Strom gemessen worden. Dieser Strom ist jedoch mit 20 pA im Vergleich zu den H-induzierten Strömen vernachlässigbar klein.

Bei entsprechenden Experimenten mit molekularem Wasserstoff konnte kein Chemostrom beobachtet werden.

#### 4.1.1.2 D induzierte Ströme

Zur Untersuchung des deuteriuminduzierten Chemostromes ist an der Wasserstoffquelle die H<sub>2</sub>-Druckdose durch eine D<sub>2</sub>-Druckdose ausgetauscht worden. Da sich die Dissoziati-

onsenergien des Wasserstoffes und des Deuteriums mit 436,2 kJ/mol und 443,6 kJ/mol [HW95] um ca. 7 kJ/mol voneinander unterscheiden, dissoziieren bei gleicher Kapillarentemperatur und gleichem Fütterungsdruck etwa 10 % weniger Deuteriumatome [Tsc]. Somit werden sich auch die beiden atomaren Flüsse auf die Probe bei gleichem Fütterungsdruck um diesen Wert unterscheiden.

Wie auch bei Experimenten mit atomarem Wasserstoff wird hier zunächst auf den detektierten Stromverlauf mit und ohne Deuterium eingegangen. Um eventuelle Unterschiede in den Transienten zwischen Wasserstoff und Deuterium festzustellen, sind in Abbildung 4.5 ein wasserstoff- und ein deuteriuminduzierter Stromverlauf bei gleichem Fluss<sup>2</sup> dargestellt. Bis auf die Tatsache, dass der deuteriuminduzierte Strom deutlich kleiner als der wasserstoffinduzierte Strom ist, sind keine weiteren Unterschiede im Stromverlauf sichtbar. Dieses spricht dafür, dass auf der Goldoberfläche jeweils die gleichen Oberflächenreaktionen ablaufen und sich der Massenunterschied zwischen Wasserstoff und Deuterium lediglich in der Höhe des induzierten Stromes auswirkt. Der vom Wasserstoff erzeugte Chemostrom ist 4,5 mal größer als der Strom, der durch die Deuteriumatome hervorgerufen wird. Dieser Isotopeneffekt bleibt bei unterschiedlichen Flüssen konstant und ist somit flussunabhängig (Abbildung 4.6). Die Größe des Isotopeneffektes liegt nah an dem von Nienhaus und seinen Mitarbeitern [NGB<sup>+</sup>99] beobachteten Isotopeneffekt auf dünnen Silberoberflächen von Schottky-Dioden mit einem Wert von 6.

Lindenblatts Untersuchungen zur Molekulardynamik während der Chemisorption von Wasserstoffatomen auf Metallen [LHP06] und die Untersuchung des Isotopeneffektes bei Chemoströmen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (engl.: time-dependent density-functional theory, TDDFT) [LP06a] liefern erste Möglichkeiten, den gemessenen Isotopeneffekt näher zu beschreiben.

Bei der Simulation von Lindenblatt ist die Anregung heißer Ladungsträger durch elektronische Reibung während der Chemisorption eines H-Atoms auf einer  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  großen Al(111)-Oberfläche, die aus 13 Atomlagen besteht, untersucht worden. Dabei hat man das Aufprallen eines H-Atoms mit einer bestimmten kinetischen Energie auf die Metalloberfläche simuliert und die Energie der Elektronen-Loch-Paar Anregung im Metall berechnet. Das resultierende Spektrum der elektronischen Anregungen während der H-Adsorption ist mit der Dichte der besetzten Zustände im Grundzustand verglichen worden und ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Werden nun die beiden Kurvenverläufe miteinander verglichen, so sinkt die Zustandsdichte im Grundzustand ab der Fermienergie rapide ab. Der Verlauf des Anregungsspektrums kann dagegen annähernd mit einem exponentiellen Abfall

<sup>2</sup>Dabei muss beachtet werden, dass auf Grund des Massenunterschiedes von  $m_{\text{H}}/m_{\text{D}} = 1/2$  die Deuteriumatome im Mittel langsamer als die Wasserstoffatome sind und somit auch weniger D-Atome auf der Substratoberfläche pro Sekunde ankommen.

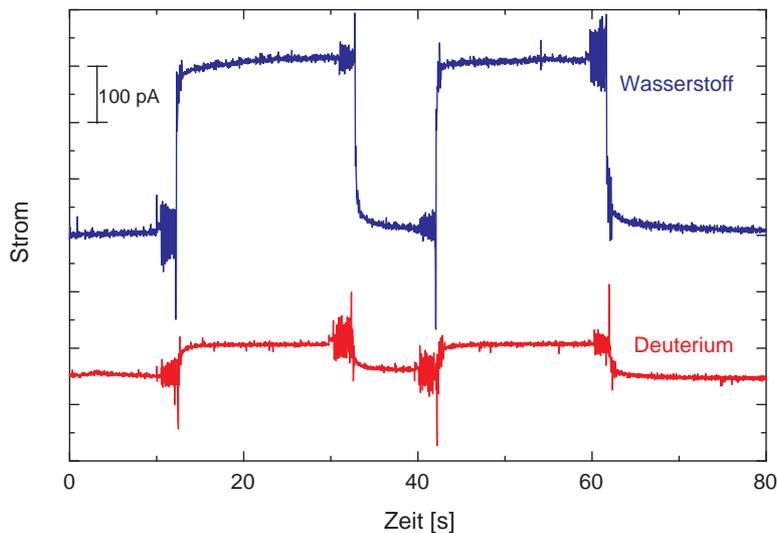


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf wasserstoff- und deuteriuminduzierter Ströme auf einer Goldoberfläche bei einem jeweiligen Fluss von  $2,7 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Atomfluss ist dabei jeweils zwei mal für 20 s auf die Probe gerichtet worden.

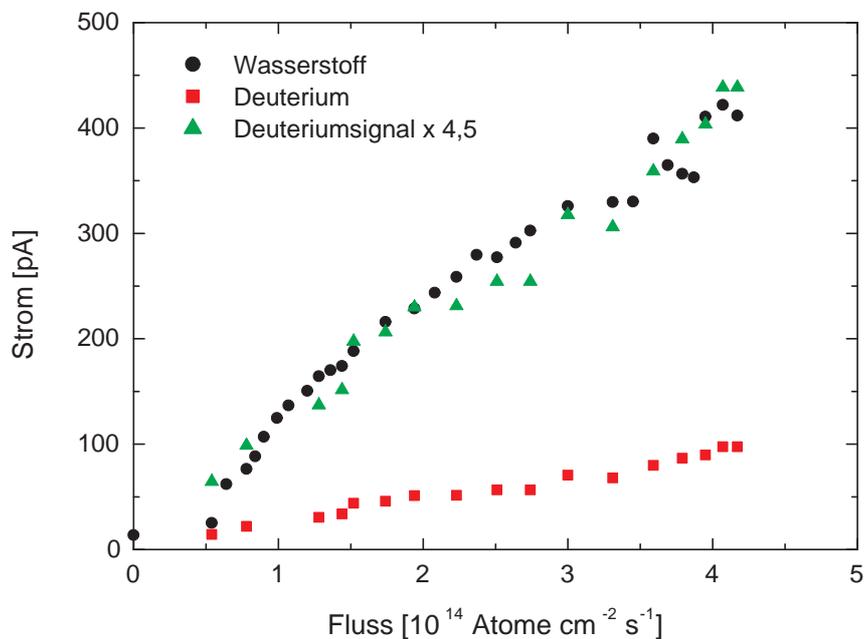


Abbildung 4.6: Vergleich der detektierten Ströme in Abhängigkeit vom Wasserstoff- und Deuteriumfluss auf die Goldoberfläche eines MIM-Detektors bei 298 K.

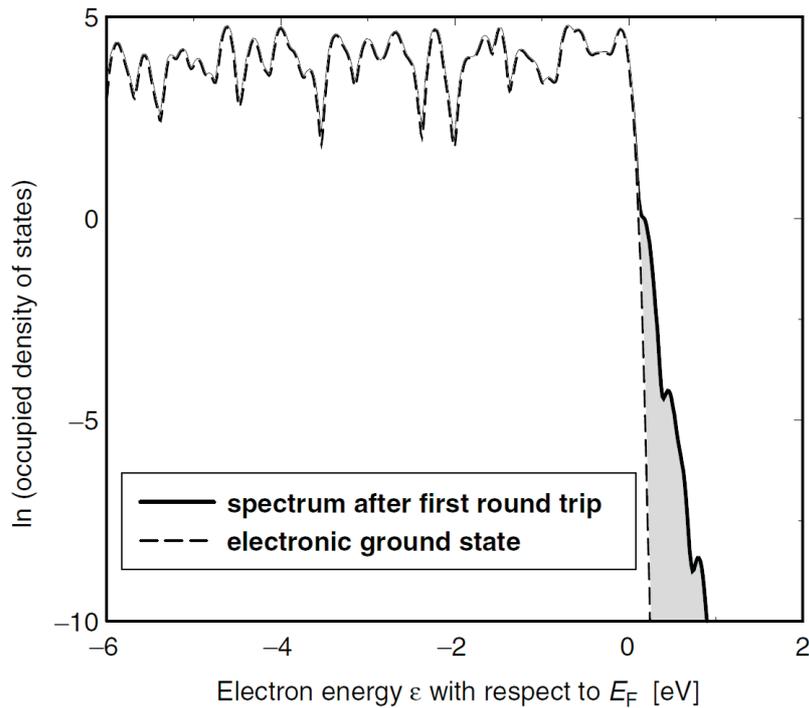


Abbildung 4.7: Besetzungsdichte der elektronischen Anregungen im Vergleich zur Besetzungsdichte im Grundzustand für die Adsorption eines Wasserstoffatoms auf einer Al(111)-Oberfläche. Die grau unterlegte Fläche gibt die Anregungsdichte wieder. Abbildung entnommen aus [LHP06].

beschrieben werden, aus welchem man eine formale Temperatur ableiten kann.

Auf Grund des Massenunterschiedes zwischen Wasserstoff und Deuterium sind die Geschwindigkeiten der beiden Adsorbate während des Adsorptionsprozesses voneinander verschieden, während die Bindungsenergien der beiden Isotope zur Goldoberfläche gleich sind. Die Änderung der Geschwindigkeit bei der Adsorption, die mit  $1/\sqrt{m_{\text{adsorbat}}}$  variiert, und ihre Auswirkungen auf die elektronischen Anregungen sind z. B. in den theoretischen Arbeiten von Trail und seinen Mitarbeitern [TBPH03, TGB01] zu finden. Da die elektronische Reibung bei der Adsorption einen entscheidenden Beitrag zur Dissipation der Energie des aus der Gasphase ankommenden Teilchens liefert, wird für die Wasserstoffadsorption ein höherer Chemostrom erwartet als für die Deuteriumadsorption, was auch durch die Experimente bestätigt wird.

Weil die Chemoströme an der Basiselektrode (Tantal) als Tunnelströme detektiert werden, ist die Tunnelcharakteristik des MIM-Bauteils von entscheidender Bedeutung. Somit sollte der detektierte Chemostrom proportional zu dem Teil der Verteilungsfunktion sein, dessen Energien über der effektiven Tunnelbarriere  $E_t$  des MIM-Detektors liegen. Da der MIM-Detektor eine asymmetrische Tunnelbarriere mit 1,0 eV an der Ta/TaOx-Grenzfläche, 1,7 eV an der TaOx/Au-Grenzfläche und einer Dicke von 3 nm besitzt,

kann der MIM-Detektor als ein Hochpassfilter mit einer 1,4 eV hohen Rechteckbarriere<sup>3</sup> angesehen werden. Der gemessene Chemostrom ist somit

$$I_{chem} \propto \int_{E_t}^{\infty} \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right) = k_B \cdot T \cdot \exp\left(-\frac{E_t}{k_B \cdot T}\right). \quad (4.11)$$

Der Parameter  $T$  gibt hierbei eine formale Temperatur der elektronischen Anregungsverteilung wieder. Ausgehend von Gleichung 4.11 kann das Verhältnis zwischen wasserstoff- und deuteriuminduzierten Strömen, welches dem experimentell ermittelten Isotopeneffekt von 4,5 entspricht, angegeben werden als

$$\frac{I_{chem}(H)}{I_{chem}(D)} = \frac{T_H}{T_D} \cdot \exp\left(\frac{E_t \cdot (T_H - T_D)}{k_B \cdot T_H \cdot T_D}\right) = 4,5. \quad (4.12)$$

Aus dieser Gleichung kann somit  $T_D$  als Funktion von  $T_H$  ermittelt werden. Des Weiteren kann die mittlere Energie der elektronischen Anregung beschrieben werden als

$$E_{exc} \propto \int_0^{\infty} E \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T}\right) = k_B^2 \cdot T^2, \quad (4.13)$$

woraus sich das Verhältnis  $\frac{E_{exc}(H)}{E_{exc}(D)} = \left(\frac{T_H}{T_D}\right)^2$  als Funktion von  $T_H$  berechnen läßt. Da bei dieser Betrachtung von dem Modell der linearen elektronischen Reibung für die Erzeugung heißer Ladungsträger ausgegangen wird, sollte  $\frac{E_{exc}(H)}{E_{exc}(D)} = \sqrt{2}$  sein. Dieser Wert wird erreicht, wenn  $T_H \approx 2300$  K ist. Daraus ergibt sich für die Anregung durch Deuteriumatome eine formale Temperatur von  $T_D \approx 1900$  K.

Obwohl bei dieser Betrachtung nur eine simple Exponentialfunktion zur Beschreibung der elektronischen Anregungen verwendet worden ist, weicht der erhaltene Wert für  $T_H$  lediglich um 11 % von dem Wert ab, den Lindenblatt mittels TDDFT-Rechnungen erhalten hat. Dieses Resultat wird auch erwartet, weil Lindenblatts Berechnungen ebenfalls auf Exponentialfunktionen basieren. Die Rechnungen ergaben nämlich für die Adsorption von H-Atomen mit einer kinetischen Energie von 2 eV auf einer Aluminiumoberfläche einen Wert von  $T_H = 2070$  K [LPD<sup>+</sup>06]. Ein Grund für die Abweichungen liegt in der Tatsache, dass hier die Anregungen auf Gold mit den auf Aluminium verglichen werden, obwohl sich die elektronischen Oberflächenzustände der beiden Metalle sehr unterscheiden. Ein weiterer Punkt ist, dass hier nur die Anregung bei der Adsorption berücksichtigt worden ist und nicht die Anregung während der rekombinativen Desorption, die anhand der experimentellen Daten und ihrer Erklärung im Rahmen der Reaktionskinetik ebenfalls eine wichtige Quelle für heiße Ladungsträger ist.

---

<sup>3</sup>Energie in der Mitte der unsymmetrischen Barriere

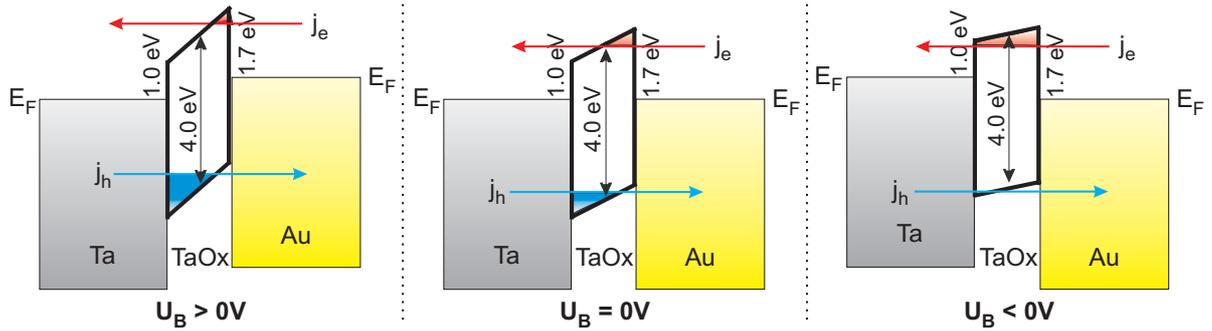


Abbildung 4.8: Bandstruktur des MIM-Detektors bei unterschiedlichen Biasspannungen und die Auswirkung auf den Strom der angeregten Elektronen  $j_e$  und der angeregten Löcher  $j_h$ .

In diesem Modell ist auch nicht darauf eingegangen worden, dass sich der detektierte Chemostrom nicht nur aus Beiträgen der Elektronenanregung, sondern auch aus Beiträgen der Lochanregung zusammensetzt. Um mehr Informationen über die Zusammensetzung der chemisch induzierten elektronischen Anregungen zu erhalten, sind Experimente bei unterschiedlichen Biasspannungen, welche die Tunnelcharakteristik des MIM-Kontaktes verändert, durchgeführt worden (siehe Abschnitt 4.1.2).

#### 4.1.2 Spannungsabhängigkeit der H und D induzierten Ströme

Zur Charakterisierung der Struktur der chemisch induzierten elektronischen Anregungen bietet der MIM-Kontakt die Möglichkeit, eine Biasspannung an den Kontakt anzulegen. Durch das Anlegen einer Biasspannung zwischen Tantal und Gold wird die Bandstruktur des Kontaktes variiert, was eine energiewahlweise Detektion der angeregten Ladungsträger zulässt. Beim Anlegen einer positiven Biasspannung wird die Fermienergie des Tantals gegenüber der Fermienergie der Deckelektrode abgesenkt, wodurch die Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen vergrößert wird. Die Elektronen mit etwas kleineren Energien als die Barrierenhöhe an der Au/TaOx-Grenzfläche ( $1,4 \text{ eV} < E < 1,7 \text{ eV}$ ) müssen nun einen kürzeren Weg durch das Oxid tunneln und können die restliche Distanz in dem Leitungsband des Oxides zurücklegen. Wird im Gegensatz dazu eine negative Biasspannung angelegt, wird die Fermienergie der Deckelektrode abgesenkt. Dieses führt zu einer Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit für Löcher und einer Verminderung der Tunnelwahrscheinlichkeit für Elektronen. Die Änderung der Bandstruktur des MIM-Kontaktes mit der Biasspannung ist in Abbildung 4.8 skizziert. Detektiert man bei einer bestimmten Biasspannung keinen Strom der induzierten Ladungsträger, so sind die entgegengesetzten Beiträge des Elektronen- und des Lochstromes gleich groß.

In Abbildung 4.9 sind die Abhängigkeiten der H und D induzierten Ströme von der Biasspannung dargestellt. Um die beiden Spannungsabhängigkeiten besser vergleichen zu

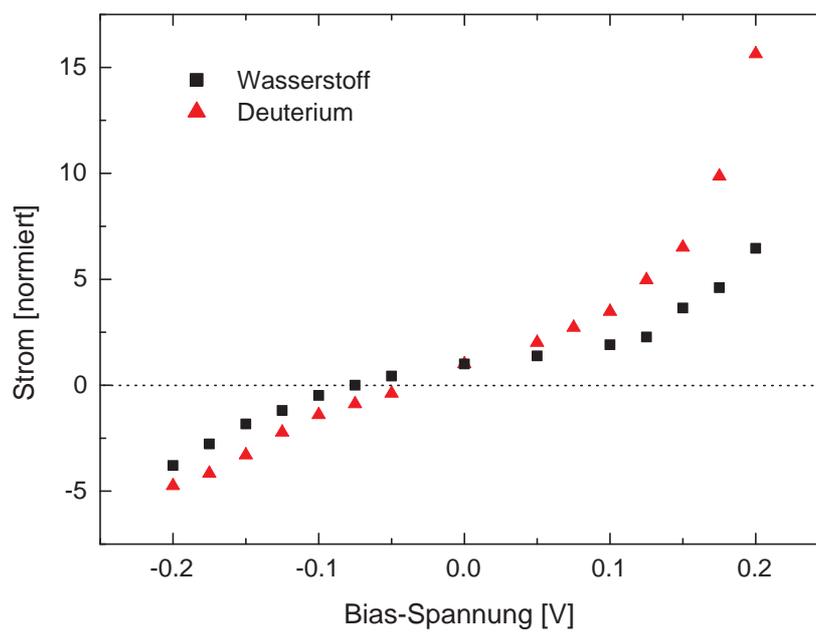


Abbildung 4.9: Wasserstoff- und deuteriuminduzierter Chemostrom in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung zwischen -0,2 V und 0,2 V bei 300 K Proben­temperatur und konstantem Teilchenfluss auf die Probe.

können, sind die Chemoströme jeweils durch den Chemostrom bei 0 V Biasspannung dividiert worden. Es ist deutlich zu sehen, dass der deuteriuminduzierte Strom stärker von der Biasspannung abhängt als der wasserstoffinduzierte Strom. So steigt bei einer Biasspannung von 0,2 V der deuteriuminduzierte Strom auf das 16-fache, der wasserstoffinduzierte Strom dagegen nur auf das 6,5-fache des Stromes bei 0 V. Wird eine negative Biasspannung an den Detektor angelegt, dann sind die Änderungen der Ströme nicht so stark ausgeprägt. Mit Erhöhung der negativen Spannung werden die Chemoströme immer kleiner, bis sie bei einer bestimmten Biasspannung umpolen. Der deuteriuminduzierte Chemostrom polt bei einer Biasspannung  $U_B < -0,04$  V, der wasserstoffinduzierte Chemostrom polt bei einer etwas kleineren Biasspannung  $U_B < -0,075$  V um.

Aus der Tatsache, dass die Chemoströme eine Abhängigkeit von der Biasspannung zeigen, läßt sich folgern, dass die Energien der angeregten Elektronen im Bereich der Barrierenhöhe (1,7 eV) liegen müssen. Wären die Energien der angeregten Elektronen dagegen viel größer als 1,7 eV, dann würde der Chemostrom unabhängig von der Biasspannung sein.

Ähnlich zu dem Modell, welches bei der Beschreibung des Isotopeneffektes verwendet worden ist, sollen auch hier die elektronischen Anregungen durch eine Boltzmann Exponentialfunktion wiedergegeben werden. Eine ausführliche Beschreibung dieses Modells und resultierende Stromtransienten befindet sich im Anhang. Geht man, unter Verwendung des Modells, von einer symmetrischen Tunnelbarriere mit einer Barrierenhöhe von 1,7 eV für Elektronen und 2,3 eV für Löcher aus und ändert diese Barrierenhöhen der angelegten Biasspannung entsprechend, dann können die beiden Teilströme,  $j_e$  für Elektronen und  $j_h$  für Löcher, angegeben werden als

$$j_{e,h}(U_B; T_{e,h}) \propto \int_{E_{t,e,h} \pm U_B}^{\infty} T_{e,h}^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T_{e,h}}\right) dE. \quad (4.14)$$

Auch in dieser Gleichung stehen  $T_e$  und  $T_h$  für Temperaturen, die als Elektronen- und Lochanregungen interpretiert werden können. Durch die experimentellen Ergebnisse für den H-induzierten Strom bei den Biasspannungen  $U_B = \pm 0,2$  V lassen sich die folgenden zwei Gleichungen mit den jeweiligen Verhältnissen zum Chemostrom bei  $U_B = 0$  V aufstellen

$$\frac{j_e(0,2 \text{ V}; T_e) + j_h(0,2 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = 6,5 \quad (4.15)$$

$$\frac{j_e(-0,2 \text{ V}; T_e) + j_h(-0,2 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = -3,5. \quad (4.16)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Werte  $T_e = 3770$  K und  $T_h = 4880$  K für

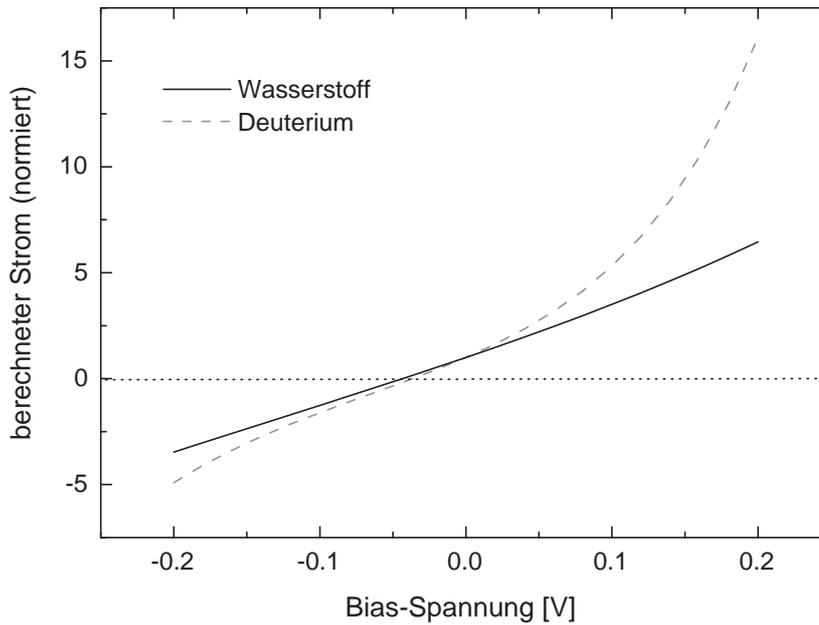


Abbildung 4.10: Berechnete Spannungsabhängigkeit des Chemostromes mit den entsprechenden Anregungstemperaturen  $T_e = 3770$  K,  $T_h = 4880$  K für Wasserstoff und  $T_e = 1120$  K,  $T_h = 1460$  K für Deuterium.

die Anregungen während der Wasserstoffexposition und  $T_e = 1120$  K und  $T_h = 1460$  K während der Deuteriumexposition. Werden diese Werte in die Exponentialfunktion (Gleichung 4.14) eingesetzt und die Spannung von  $-0,2$  bis  $+0,2$  V variiert, dann erhält man die in Abbildung 4.10 dargestellte Spannungsabhängigkeit des Stromes.

Vergleicht man nun diese Spannungsabhängigkeit der Chemoströme mit der experimentell ermittelten Spannungsabhängigkeit, dann werden die Ströme durch die Berechnung tendenziell richtig beschrieben. Da die Berechnungen lediglich auf drei Biasspannungen ( $U_B = -0,2$  V,  $0$  V und  $0,2$  V) basieren, werden die beiden Kurvenverläufe nicht genau wiedergegeben. Das ist besonders bei der Kurve, die den wasserstoffinduzierten Chemostrom repräsentiert, deutlich zu sehen. Die Zunahme bzw. Abnahme des Chemostromes bei Spannungen um  $0$  V sollte anfänglich sehr klein sein und anschließend erst in eine fast exponentielle Abhängigkeit übergehen. Um die Spannungsabhängigkeit der Chemoströme besser beschreiben zu können, gehen wir von diesem einfachen Modell zu einem Modell über, welches die unsymmetrische Barrierencharakteristik des MIM-Detektors berücksichtigt. Der Strom in Abhängigkeit von der Energie  $E$  der induzierten Ladungsträger in Bezug zur Fermienergie kann mit

$$j(E) = T(E, U_B) \cdot (f(E) + g(E)) \cdot (1 - f(E + U_B)) \cdot \text{sign}(E) \quad (4.17)$$

berechnet werden. Wobei  $T(E, U_B)$  die Tunnelwahrscheinlichkeit der induzierten Ladungsträger bei der angelegten Biasspannung wiedergibt.  $f(E)$  beschreibt die Fermiverteilung der Elektronen bei 300 K und  $g(E)$  die Verteilung der chemisch induzierten elektronischen Anregungen. Des Weiteren wird die Verteilung der induzierten Ladungsträger durch eine Boltzmannfunktion in Abhängigkeit von den Temperaturen der angeregten Elektronen und Löcher,  $T_{e,h}$ , wie folgt formuliert:

$$g(E) = \alpha_{e,h} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T_{e,h}}\right) \cdot \text{sign}(E). \quad (4.18)$$

$\alpha_e$  gibt hierbei den Anteil der angeregten Elektronen und  $\alpha_h = \alpha_e \cdot (T_e/T_h)$  die Anzahl der angeregten Löcher wieder, um das Integral, welches die Anzahl der beiden Ladungsträger beschreibt, auszugleichen.

Setzt man nun die oben erhaltenen Werte aus Gleichung 4.15 und 4.16 für die H und D induzierten Anregungstemperaturen in Gleichung 4.18 ein und integriert  $j(E)$  über  $E$  dann erhält man die in Abbildung 4.11 dargestellte Spannungsabhängigkeit. Die schwarze und rote Kurve, die jeweils den wasserstoff- und deuteriuminduzierten Strom repräsentieren, verlaufen recht waagrecht und zeigen fast keine Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung. Ein Umpolen des Chemostromes bei negativen Spannungen ist ebenfalls nicht zu beobachten. Das ist ein Hinweis dafür, dass die Temperaturen, welche den Energieverteilungen der erzeugten Ladungsträger entsprechen, zu hoch sind. Des Weiteren ergibt sich aus dieser Spannungsabhängigkeit, dass zu dem Chemostrom vorwiegend Elektronen beitragen und diese Energien besitzen, die größer als die Tunnelbarriere (1,7 eV) sind.

Da diese Anregungstemperaturen mit dem erweiterten Barrierenmodell ebenfalls die experimentellen Ergebnisse nicht widerspiegeln, sind die beiden Anregungstemperaturen so lange variiert worden, bis mit diesem Modell der experimentelle Kurvenverlauf wiedergegeben werden konnte. Die so ermittelten Temperaturen sind  $T_e = 451$  K und  $T_h = 748$  K für Wasserstoff (siehe Abbildung 4.11) und  $T_e = 400$  K und  $T_h = 680$  K für Deuterium induzierte Chemoströme. Setzt man nun die erhaltenen Temperaturen in Gleichung 4.12 ein, um den Isotopeneffekt zu bestimmen, dann erhält man als Verhältnis  $\frac{I_{chem}(H)}{I_{chem}(D)} = 1$ . Der experimentell ermittelte Isotopeneffekt ist jedoch 4,5.

Die bis jetzt durchgeführten Berechnungen lassen die Aussage zu, dass die Anregungstemperaturen  $T_e = 3770$  K,  $T_h = 4880$  K zu hoch und  $T_e = 400$  K,  $T_h = 680$  K zu niedrig sind, um die experimentellen Ergebnisse zu beschreiben. Die tatsächlichen Temperaturen zur Beschreibung der chemisch induzierten Elektronen-Loch-Paare müssen somit im

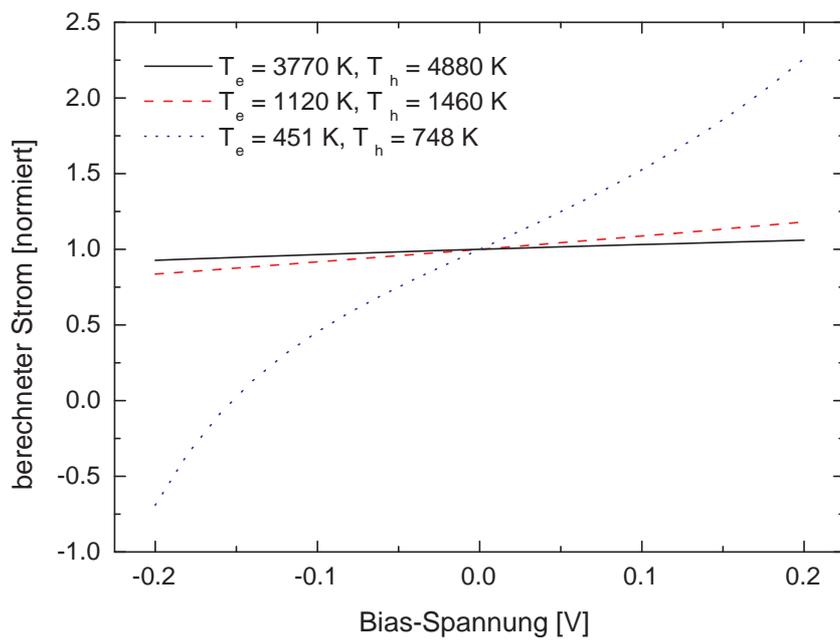


Abbildung 4.11: Spannungsabhängigkeit des Chemostromes berechnet nach Gleichung 4.17 unter Berücksichtigung der unsymmetrischen Barrierencharakteristik mit den entsprechenden Anregungstemperaturen für Wasserstoff und Deuterium.

Bereich von  $T_e < 3770$  K und  $T_h > 680$  K liegen.

Um die Energieverteilung der erzeugten Ladungsträger bestimmen zu können, sind die Verhältnisse der Tunnelwahrscheinlichkeiten

$$\frac{T(E_{max,e}, 0, 2V)}{T(E_{max,e}, 0V)} = 6,5 \quad (4.19)$$

und

$$\frac{T(E_{max,h}, 0V)}{T(E_{max,h}, -0, 2V)} = 4,5 \quad (4.20)$$

Ausgangspunkt für weitere Berechnungen gewesen.  $E_{max,e}$  und  $E_{max,h}$  sind hierbei Energien der Elektronen bzw. Löcher, die die Ladungsträger maximal haben können. Aus den vorangegangenen Rechnungen hat sich herausgestellt, dass die Energien der Ladungsträger, die nachgewiesen werden, im Bereich der unsymmetrischen Tunnelbarrieren liegen müssen. In diesem Bereich der Barriere ist die Tunnelwahrscheinlichkeit für die Ladungsträger auf Grund der verkürzten Tunnelstrecke deutlich erhöht, so dass Ladungsträger mit Energien im Bereich der symmetrischen Barriere ( $E_e < 1$  eV für Elektronen und  $E_h < 2,3$  eV für Löcher) kaum zum gemessenen Chemostrom beitragen. Daher sind wir von  $E_{max,e} = 1,65$  eV und  $E_{max,h} = 2,95$  eV ausgegangen und haben die Energien in Schritten von 0,1 eV jeweils verringert, so dass wir eine äquidistante Energieverteilung von 1,65 bis 1,15 eV für Elektronen und 2,95 bis 2,45 eV für Löcher erhalten haben. Anschließend sind die Energieverteilungen so variiert worden, dass auch bei kleineren Biasspannungen die berechneten Ströme den experimentellen Werten entsprochen haben. Weitere Einzelheiten zu diesem Modell sind im Anhang (Seite 137) aufgeführt. In Abbildung 4.12 ist die rekonstruierte Verteilung der heißen Ladungsträger in Abhängigkeit von ihrer Energie dargestellt.

Mit dieser Verteilung, die sich nur auf die zwei dargestellten Energiebereiche bezieht, können die Temperaturen  $T_e = 1000$  K und  $T_h = 1600$  K abgeleitet werden. Wie aus Abbildung 4.12 ersichtlich ist, können die experimentellen Daten bei der Wasserstoffexposition mit diesen Temperaturen in guter Übereinstimmung reproduziert werden. Da der übrige Energiebereich mit diesem Messsystem nicht zugänglich ist, können keine Verteilungen für Ladungsträger mit Energien zwischen -2,1 und 1,1 eV angegeben werden. Folglich können auch keine Temperaturen für diese Ladungsträger bestimmt werden.

Die Energieverteilung der Ladungsträger, die während der Deuteriumexposition induziert wird, ist ebenfalls rekonstruiert worden. Aus der Verteilung resultieren Temperaturen von  $T_e = 900$  K und  $T_h = 1050$  K. Mit diesen Verteilungen der elektronischen Anregungen kann auch der Isotopeneffekt mit einem Wert von 3,8 berechnet werden, welcher nah am experimentellen Wert von 4,5 liegt.

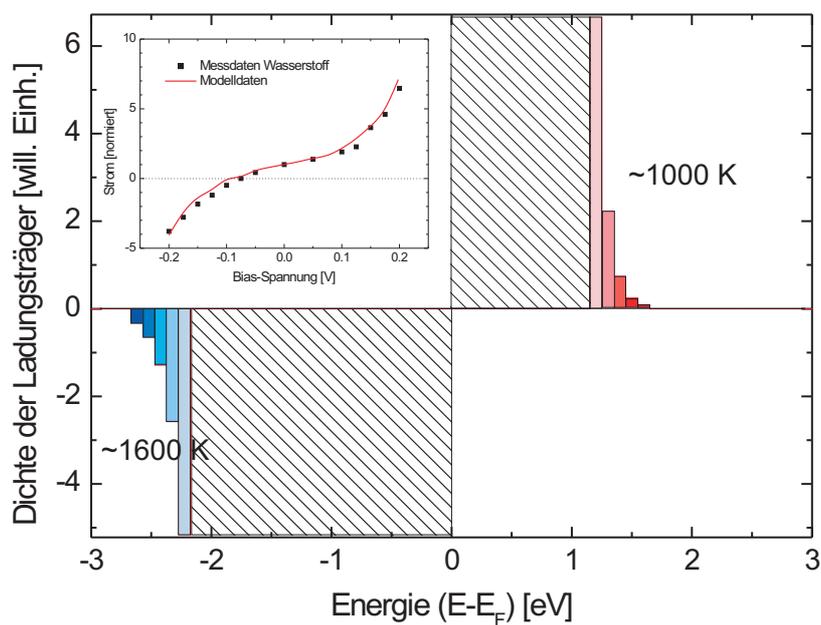


Abbildung 4.12: Rekonstruierte Verteilung der angeregten Elektronen und Löcher bei den Wasserstoff-Gold-Wechselwirkungen. Aus den Verteilungen ergeben sich Anregungstemperaturen von  $T_e = 1000$  K für Elektronen und  $T_h = 1600$  K für Löcher. Im Bereich von -2,1 bis 1,1 eV kann keine Verteilung der Ladungsträger angegeben werden.

### 4.1.3 Temperaturabhängigkeit der H und D induzierten Ströme

Um weitere Informationen über die elektronischen Anregungen während der Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkungen zu erhalten, ist die Proben temperatur von Raumtemperatur bis 100 K variiert worden. Im Temperaturbereich von 300 K bis ca. 240 K zeigen die Stromtransienten bei der Wasserstoffexposition einen nahezu rechteckigen Verlauf, welcher bereits im Abschnitt 4.1.1.1 diskutiert worden ist. Bei Substrattemperaturen unter 240 K ändert sich die rechteckige Struktur der Stromtransienten in der Weise, dass zu Beginn der Wasserstoffexposition und beim Unterbrechen des Wasserstoffflusses ein scharfer Peak auftritt, der sich mit abnehmender Temperatur verbreitert (siehe Abbildung 4.13). Es ist möglich, dass dieser Peak auch bei höheren Temperaturen vorhanden ist, jedoch auf Grund der Auflösung bei der Aufnahme der Messwerte von 0,02 Sekunden nicht erfaßt wird. Neben der Verbreiterung des Peaks steigt auch die Höhe des Peaks, erreicht bei 180 K die maximale Höhe und wird anschließend wieder kleiner. Dem detektierten Peak beziehungsweise Overshootstrom folgt ein konstanter Strom, der als Plateaustrom bezeichnet wird. Bei Proben temperaturen unter 100 K ist kein Chemostrom detektierbar.

Die gesamte Temperaturabhängigkeit des Chemostromes ist in Abbildung 4.15 dargestellt. In dieser Abbildung ist neben dem H-induzierten auch der D-induzierte Strom abgebildet. Es ist deutlich zu sehen, dass der Overshootstrom bis zu einem Maximum ansteigt und dann wieder abfällt, die Höhe des Plateaustromes jedoch linear mit der Temperatur sinkt. Dieser Stromverlauf wird sowohl durch Wasserstoff- wie auch durch Deuteriumatome induziert, wobei der D-induzierte Overshootstrom nicht so stark ausgeprägt ist. So ist bei Deuterium der Overshootstrom höchstens doppelt so groß wie der Plateaustrom, bei Wasserstoff dagegen steigt der Overshootstrom auf das Sechsfache des Plateaustromes an. Des Weiteren gibt es bei Deuterium kein eindeutiges Maximum und der Temperaturbereich, über dem Overshootströme sichtbar sind, ist mit 140-200 K kleiner als bei Wasserstoff.

Der experimentelle Befund, dass sich die Stromtransienten in einem bestimmten Temperaturbereich ändern, deutet auf eine geänderte Reaktionskinetik auf der Metalloberfläche hin. Eine Änderung der MIM-Charakteristik in diesem Temperaturbereich kann auf Grund von photoinduzierten Tunnelstrommessungen ausgeschlossen werden, da dabei keine Änderung in der Transientenstruktur beobachtet werden kann. In diesem Temperaturbereich nimmt lediglich die Höhe des photoinduzierten Tunnelstromes linear mit sinkender Temperatur ab. Mit dem Herabsetzen der Oberflächentemperatur steigt die Gleichgewichtsbedeckung der Oberfläche mit Adatomen und gleichzeitig verringert sich die Diffusion der Adatome auf der Oberfläche. Diese Tatsache führt dazu, dass die Anzahl der Reaktionen nach dem LH-Mechanismus, die proportional zu  $\exp(-E_a/k_B \cdot T)$  ist, mit sinkender

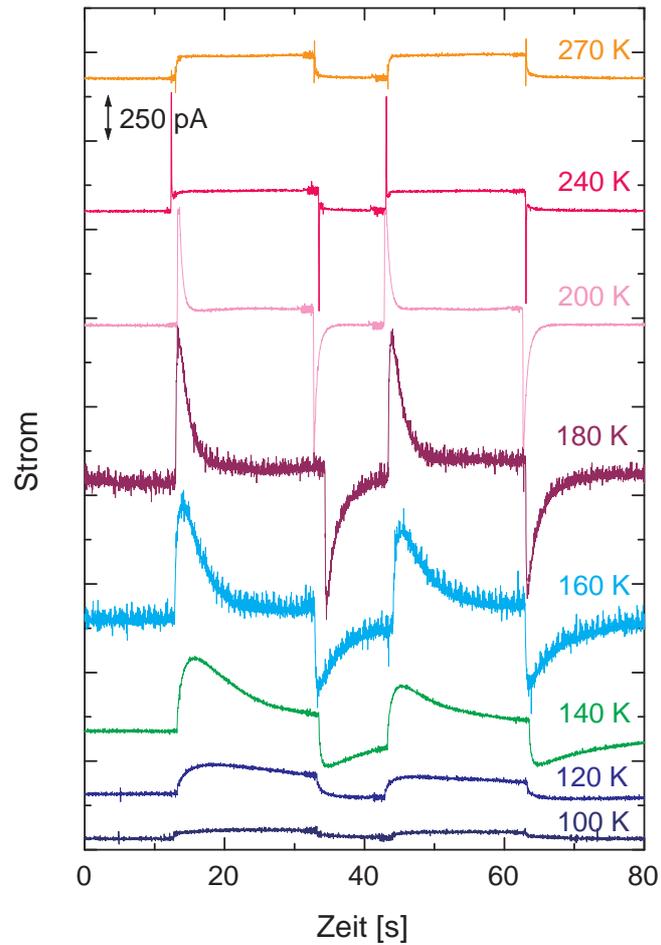


Abbildung 4.13: Zeitlicher Verlauf wasserstoffinduzierter Ströme auf einer Goldoberfläche bei unterschiedlichen Proben­temperat­uren und einem konstanten Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Temperatur ebenfalls abnimmt. Diese Reaktion würde den Verlauf des induzierten Plateaustromes erklären, aber nicht das Auftreten der Overshootströme. Durch die höhere Bedeckung steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit einer Abstraktion eines Adatoms durch ein Gasphasenatom und somit die Anzahl der ER-Reaktionen. Das kann aber nicht die einzige mögliche Reaktion sein, die die detektierten Overshootströme auslöst, weil dadurch das Verkleinern der Overshootströme nach Erreichen eines Maximums nicht erklärt werden kann.

Neben diesen drei betrachteten Reaktionspfaden auf einer Metalloberfläche besteht die Möglichkeit einer indirekten ER-Reaktion, welche über einen „hot-atom“-Mechanismus vermittelt wird. Wie bereits in den Grundlagen beschrieben, werden diese HA-Reaktionen, bei denen das einfallende Atom über mehrere freie Adsorptionsplätze saust, bevor es mit einem Adatom reagiert, besonders bei Wechselwirkungen von atomaren Wasserstoff mit Edelmetalloberflächen beobachtet [KKVK00, KWK98]. Der induzierte Chemostrom sollte demnach proportional zum Wasserstofffluss, zur Oberflächenbedeckung und zur Anzahl freier Oberflächenplätze sein. Dieser Zusammenhang läßt sich mit den folgenden Gleichungen beschreiben:

$$I_{HA} \propto j_H \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta)^n \quad (4.21)$$

oder auf die Anzahl der Reaktionsereignisse bezogen

$$\left( \frac{d\Theta}{dt} \right)_{HA} = -j_H \cdot \exp\left( \frac{-E_{HA}}{k_B \cdot T} \right) \cdot \Theta \cdot (1 - \Theta)^n. \quad (4.22)$$

Der Term  $(1 - \Theta)^n$  beschreibt nicht nur die Anzahl freier Plätze, sondern die Anzahl freier Plätze um ein akkommodiertes H-Atom, welches durch das  $n$  wiedergegeben werden kann. Denn beim Sausen des Wasserstoffes über die Metalloberfläche kann das Wasserstoffatom auf Grund der Größenverhältnisse nur sehr ineffizient seine Energie an das Substrat abgeben, um zu akkomodieren. Effizient kann das heiße Adatom seine Überschußenergie nur abgeben, wenn es mit bereits adsorbierten Atomen kollidiert. Dabei verliert es etwa 0,1 eV pro Kollision [Kol02]. Dieser Wert kann für die Aktivierungsenergie,  $E_{HA}$ , in Gleichung 4.22 eingesetzt werden.

Um zu prüfen, ob die Aktivierungsenergie für den Prozess, der die Overshootströme zu Beginn der H-Exposition auslöst, tatsächlich in diesem Bereich liegt, werden die entsprechenden Zeitkonstanten ausgewertet und in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Zeitkonstanten nehmen dabei exponentiell von 14 s bei 140 K mit steigender Temperatur auf einen Wert von 0,2 s bei 230 K ab. Der Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten,  $k$ , vieler Reaktionen von der Temperatur läßt sich mit der Arrhenius-Beziehung

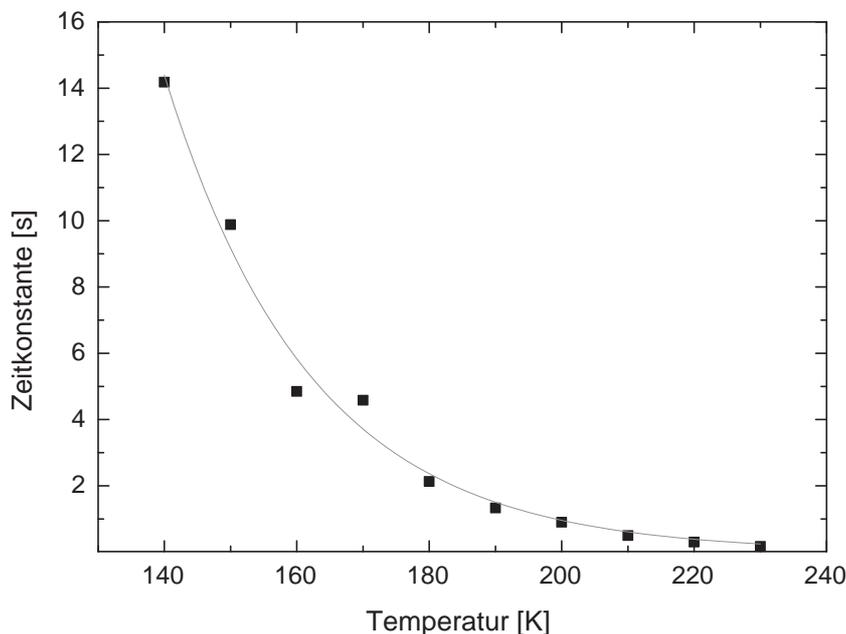


Abbildung 4.14: Ausgewertete Zeitkonstanten der Peaks zu Beginn der H-Exposition auf einer Goldoberfläche in einem Temperaturbereich von 140-230 K mit dem Fit einer exponentiellen Abnahme.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B \cdot T}} \quad (4.23)$$

beschreiben. Bei einer logarithmischen Auftragung des Kehrwertes der Zeitkonstanten, was den Geschwindigkeitskonstanten entspricht, gegen den Kehrwert der Temperatur erhält man eine Arrhenius-Auftragung. Die dazugehörige Gleichung lautet

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{k_B \cdot T}. \quad (4.24)$$

In diese Auftragung kann eine Ausgleichsgerade eingezeichnet werden, die eine Steigung von  $\frac{E_A}{k_B} = -1568$  besitzt, woraus eine Aktivierungsenergie von 0,13 eV resultiert. Ähnliche Aktivierungsenergien werden bei der Oberflächendiffusion von Wasserstoff auf Metalloberflächen wie zum Beispiel auf Cu(001) mit 0,18 eV [KLHG01], auf Ru(001) [MBKG87] und auf Ni(100) [MRCW87] mit jeweils 0,15 eV beobachtet.

Bei der Oberflächendiffusion spielt die Temperatur und somit die Bedeckung eine entscheidende Rolle. Die Oberflächenbedeckung ist auch für den Ablauf von HA-Reaktionen wichtig, da bei einer halben Monolage Adatome die Wahrscheinlichkeit eines heißen Adatoms, so viel Energie zu verlieren, um zu akkomodieren, bei 50 % und die Wahrschein-

lichkeit, mit einem bereits adsorbiertem Atom zu reagieren und desorbieren, bei 40 % liegt [Kol02] liegt. Eine Änderung der Bedeckung der Oberfläche mit Adatomen geht einher mit der Änderung der Substrattemperatur. Es stellt sich eine der Temperatur entsprechende Gleichgewichtsbedeckung ein, welche mit fallender Oberflächentemperatur steigt. Es scheint, dass gerade im Bereich der Desorptionstemperatur eine Gleichgewichtsbedeckung vorliegt, die die HA-Reaktion ermöglicht. Mit dieser Reaktion läßt sich das Ansteigen der Overshootströme, das Erreichen eines Maximums, an welchem die Oberflächenbedingungen für die HA-Reaktion optimal sind, und anschließend das Sinken der Overshootströme erklären.

Was jedoch noch nicht erklärt werden kann, ist das Auftreten der Peaks nach unten, nach Beenden der H-Exposition. Die einzig mögliche Reaktion ist die Abreaktion der sich noch auf der Oberfläche befindenden Atome nach dem LH-Mechanismus. In diesem Zusammenhang kommen allerdings folgende Fragen auf:

- Warum verursacht die LH-Reaktion bei Temperaturen von 220 - 140 K einen Lochstrom, obwohl sie bei Raumtemperatur einen Elektronenstrom auslöst?
- Warum nimmt die Peakhöhe mit abnehmender Temperatur zu und anschließend wieder ab, obwohl die LH-Reaktionsereignisse unter 200 K kaum mehr stattfinden?

Demnach kann die LH-Reaktion nicht die Ursache für die detektierten Peaks nach Beenden der H-Exposition sein.

Die Tatsache, dass bei Temperaturen unter 110 K, bis auf den Photostrom der H-Quelle, keine teilcheninduzierten Ströme detektiert werden, kann auf vier Ursachen zurückgeführt werden:

- ER-Reaktionen laufen ab, lösen aber keine heißen Ladungsträger aus, die mit dem MIM-Kontakt gemessen werden können.
- Wenn ER-Reaktionen stattfinden, dann werden dadurch Oberflächenplätze frei, die dann für Adsorptionsprozesse zur Verfügung stehen würden. Da aber kein Chemostrom detektiert wird, folgt daraus, dass durch den Adsorptionsprozess keine Elektronen-Loch-Paare erzeugt werden.
- Tragen aber Adsorptionseignisse zum Chemostrom bei, dann kann das nur dadurch erklärt werden, dass keine ER-Ereignisse auf der Metalloberfläche stattfinden, obwohl die Oberflächenbedeckung sehr hoch ist, und damit auch die Wahrscheinlichkeit für ER-Reaktionen.

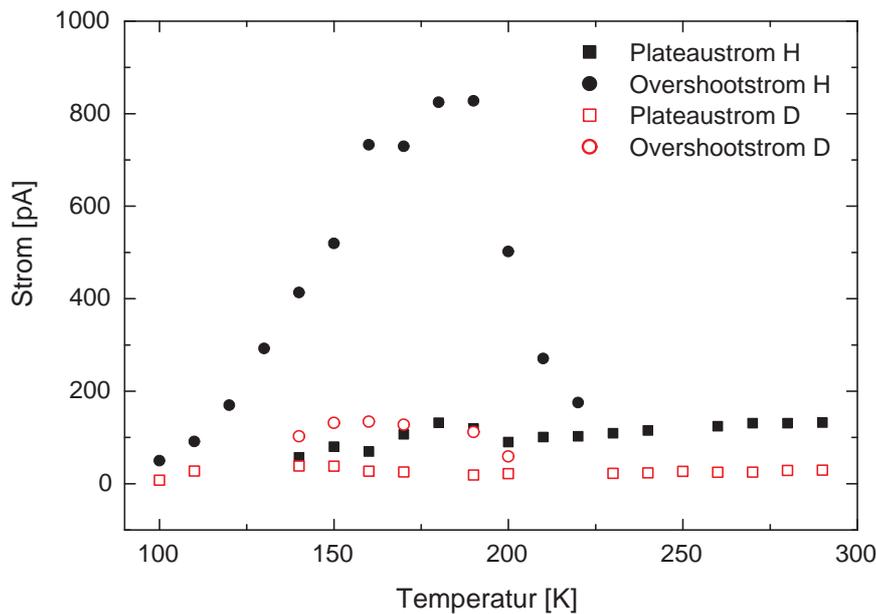


Abbildung 4.15: Temperaturabhängiger, durch Wasserstoff bzw. Deuterium induzierter Strom bei einem jeweiligen Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

- Sowohl Adsorptions- als auch ER-Ereignisse induzieren keine heißen Ladungsträger, sondern nur die LH-Reaktion und die HA-Reaktion, die beide bei tiefen Temperaturen nicht ablaufen.

Weiterhin gibt es einen temperaturabhängigen Bauteileffekt, der in der internen Photoemission untersucht worden ist. Dieser Effekt ist jedoch viel kleiner als der hier beobachtete Effekt<sup>4</sup> und kann nicht als Ursache für das Ausbleiben der Signale unter 100 K angesehen werden.

#### 4.1.4 Schichtdickenabhängigkeit

Bei den Wechselwirkungen von H- bzw. D-Atomen mit der Goldoberfläche eines MIM-Detektors werden elektronische Anregungen detektiert, die durch Oberflächenreaktionen ausgelöst werden. Bevor diese Anregungen in der Basiselektrode detektiert werden können, müssen diese erst durch das Oberflächenmetall bis zur Metall/Oxid-Grenzfläche transportiert werden und anschließend durch das Oxid tunneln. Aus den Transporteigenschaften der erzeugten Ladungsträger in der Goldschicht lassen sich Rückschlüsse auf die Art der Anregungen ziehen. Deshalb sind Chemostrommessungen bei unterschiedlichen Gold-

<sup>4</sup>  $\frac{I_{photo}(200K)}{I_{photo}(100K)} = 2$  gegenüber  $\frac{I_{chemo}(200K)}{I_{chemo}(100K)} = 8$

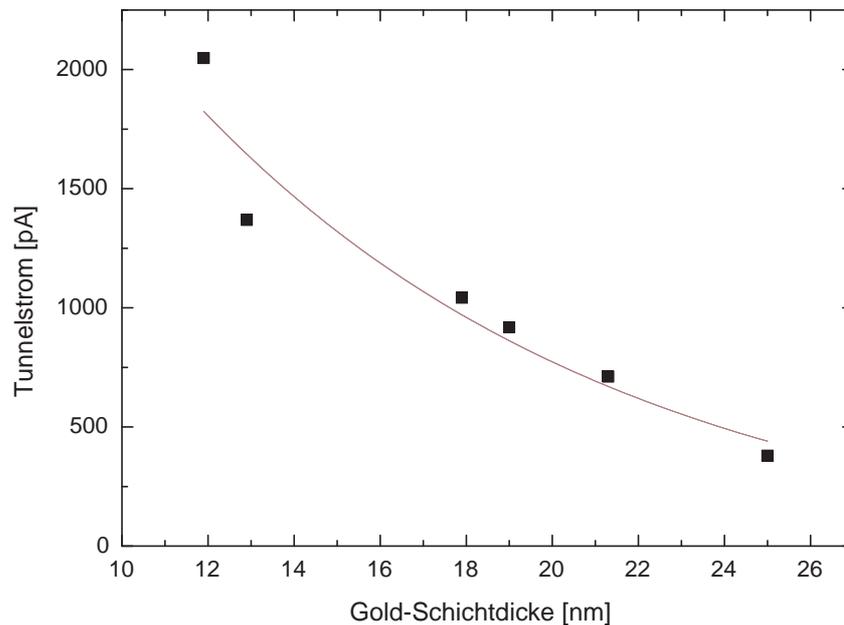


Abbildung 4.16: Abhängigkeit des wasserstoffinduzierten Stromes von der Goldschichtdicke mit dem dazugehörigen Fit einer exponentiellen Abnahme.

schichtdicken durchgeführt worden.

Bei dieser Messreihe, deren Ergebnisse in Abbildung 4.16 dargestellt sind, wurde von einer Goldschichtdicke von 12 nm ausgegangen und nach jeder durch das Aufdampfen erhöhten Schichtdicke der wasserstoffinduzierte Tunnelstrom ausgewertet. Dabei nimmt der induzierte Strom von ca. 2000 pA bei 12 nm Schichtdicke auf ca. 400 pA bei einer Schichtdicke von 25 nm ab, was einer Abnahme der detektierten Ströme um  $1/5$  bei einer Verdoppelung der Schichtdicke entspricht. Den experimentellen Werten kann eine Kurve einer exponentiellen Abnahme der Form  $e^{-\gamma \cdot d_{Au}}$  angepaßt werden. Aus der Kurve resultiert eine mittlere freie Weglänge von 10 nm, was durch den Parameter  $\gamma^{-1}$  beschrieben wird.

Das Abklingverhalten der elektronischen Anregungen in Metallfilmen ist abhängig von den folgenden Prozessen:

- Elektron-Elektron-Streuung
- Elektron-Phonon-Streuung
- Streuung der Elektronen an Defekten
- Streuprozesse der Elektronen an Korngrenzen.

Während die ersten drei Streuprozesse schichtdickenunabhängig sind, ist die Streuung an Korngrenzen abhängig von der Schichtdicke. Bei polykristallinen Filmen skaliert der Durchmesser der Körner oft mit der Dicke der Metallschicht, wobei beide in der gleichen Größenordnung liegen. So sind für 15 nm dicke Goldfilme, aufgedampft auf Glas, Korngrößen von 65 nm gemessen worden, während sich bei 100 nm Schichten die Körner in der Größe verdoppeln [AWVH84]. Da die Korngröße mit wachsender Goldschichtdicke zunimmt, nimmt im selben Maßstab die Streuung an Korngrenzen ab. Die Abklingkonstante müßte demnach kleiner als  $0,1 \text{ nm}^{-1}$  sein, woraus sich eine größere mittlere freie Weglänge ergeben würde.

Die Streuung von Elektronen an Defekten soll anhand von Widerstandsmessungen der Goldschicht diskutiert werden. Die meisten während dieser Arbeit verwendeten Goldfilme haben bei einer Schichtdicke,  $d$ , von 12 nm einen Widerstand,  $R$ , von  $62 \Omega$  besessen. Nach der Formel

$$R = \rho \cdot \frac{l}{b \cdot d} \quad (4.25)$$

mit  $l$ , der Länge (5 nm), und  $b$ , der Breite (6 nm), ergibt sich für den spezifischen Widerstand,  $\rho$ , ein Wert von  $8,9 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ . Mit weiterem Goldaufdampfen sinkt der Widerstand der Goldschicht auf einen Wert von  $4,6 \Omega$  bei 25 nm Filmdicke, woraus ein spezifischer Widerstand von  $1,38 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$  resultiert. Dieser Wert liegt immer noch eine Größenordnung über dem spezifischen Widerstand von Volumengold, welcher mit  $2,06 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  [Stö94] angegeben wird.

Da der spezifische Widerstand des Goldfilms mit höherer Schichtdicke sinkt, wird die Streuung der Elektronen an Defekten in der Goldschicht vermutlich gering sein. Der Grund für den höheren spezifischen Widerstand liegt wahrscheinlich in der Streuung der Elektronen an der Oberfläche des Films. Durch das Aufwachsen der polykristallinen Goldfilme auf dem amorphen Tantaloxid wird die Oberfläche sehr rauh sein. Dieser Effekt wird besonders bei sehr dünnen Filmen den gemessenen Widerstand bestimmen.

Ebenfalls aus Widerstandsmessungen sind mittlere freie Weglängen für Elektronen in polykristallinen Metallfilmen berechnet worden. Dabei wird für Gold ein Wert von  $31,3 \pm 2,5 \text{ nm}$  [VHK84] angegeben, welcher größtenteils auf Elektron-Phonon-Streuung zurückzuführen ist. Laut Aeschlimann *et al.* [ABP<sup>+</sup>00] sind Elektron-Phonon-Kollisionen bei Filmdicken unter 36 nm ineffektiv, da sich die Elektronen nur ballistisch durch den Film bewegen.

Das experimentell ermittelte Abklingverhalten des Chemostromes scheint von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen dominiert zu werden. Mit der Formel [KW84]

$$l(E, T) = \frac{v_{fermi}}{1 \cdot 10^{15} \cdot [a \cdot (E - E_F)^2 + b \cdot (\frac{k_B \cdot T}{e})^2]} \quad (4.26)$$

kann die mittlere freie Weglänge der Elektronen in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ermittelt werden. Mit den Parametern  $a = 0,066$  und  $b = 1,34 \text{ s}^{-1}$  (Elektron-Elektron-Streuungsrate) ergibt sich für eine Anregungsenergie von 6,94 eV, d.h. 1,44 eV über  $E_F$ , eine mittlere freie Weglänge von 10,09 nm, was den experimentellen Daten entspricht. Diese Anregungsenergie liegt somit im Bereich der schrägen Barriere des Ta/TaOx/Au-Tunnelsystems. Durch das Ergebnis der schichtdickenabhängigen Chemoströme werden die Messungen bei unterschiedlichen Biasspannungen (Kapitel 4.1.2), die auf eine Energie der heißen Ladungsträger zwischen 1,4 und 1,7 eV hinweisen, bestätigt.

## 4.2 Experimente auf Ta/TaOx/Pt

Ebenso wie bereits bei den Experimenten auf der Goldoberfläche beschrieben, befindet sich die Probe vor der Wasserstoffquelle, dessen Strahl aus Wasserstoffatomen mit einem Chopper unterbrochen werden kann. Anstatt der Goldschicht ist jedoch eine 5-6 nm dünne Platinschicht auf dem Ta/TaOx-System aufgedampft worden. Die Ströme, die während der Experimente mit atomarem Wasserstoff beziehungsweise mit atomarem Deuterium entstehen, sind detektiert worden und werden in diesem Abschnitt beschrieben und diskutiert.

### 4.2.1 Flussabhängigkeit der H und D induzierten Ströme

Bei den Experimenten auf der Platinoberfläche fange ich ebenfalls mit der Beschreibung der Transiente bei der Wasserstoffexposition an, bevor ich zu der Flussabhängigkeit der induzierten Ströme übergehe. In Abbildung 4.17 ist der detektierte Stromverlauf, der bei den Platin-Wasserstoff-Wechselwirkungen entsteht, dargestellt. Während die Transiente bei der Wasserstoffexposition auf Gold ein fast rechteckiges Stromverhalten zeigt, weisen die Transienten bei Platin deutlich andere Stromcharakteristika auf. So wird direkt nach dem Öffnen des Shutters, etwa 13 s nach Beginn der Stromaufzeichnung, ein scharfer Peak in negative Richtung beobachtet. Das Maximum des negativen H induzierten Stromes ist in der Abbildung mit  $j_1$  gekennzeichnet. Mit weiterer Wasserstoffexposition sinkt der negative Strom, wechselt das Vorzeichen und erreicht ca. 10 s nach Beginn der Wasserstoffexposition einen konstanten Wert, welcher mit  $j_3$  bezeichnet ist. Wird der Shutter anschließend geschlossen, dann wird ein Peak in positive Richtung detektiert, dessen Höhe mit  $j_2$  bezeichnet ist. Dieses Strommaximum klingt ebenfalls ab, erreicht jedoch nicht das Ausgangsniveau, da 10 s nach Schließen des Shutters dieser erneut geöffnet wird. Vergleicht man das Abklingverhalten des Stromes nach Abstellen des H-Flusses mit den Experimenten auf der Goldoberfläche, dann werden bei den Platinexperimenten deutlich größere Zeitkonstanten festgestellt. Der Stromverlauf nach dem zweiten Öffnen und Schließen des Shutters ist vergleichbar mit dem Verlauf während der ersten Expositionsphase. Der einzige Unterschied liegt in der Höhe des Stromes direkt nach dem Öffnen des Shutters. So ist  $j_1$  bei der zweiten Wasserstoffexposition etwas kleiner als bei der ersten, während die anderen Werte  $j_3$  und  $j_2$  jeweils gleich sind.

Bevor dieser Unterschied erklärt wird, wird generell auf die Reaktionen eingegangen, die für den detektierten Stromverlauf verantwortlich sein können. Die möglichen Oberflächenreaktionen sind die Adsorption und die Desorption nach dem Eley-Rideal-Mechanismus und dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Da mit Beginn der Wasserstoffexposition die Platinoberfläche noch weitgehend leer ist, kann als erstes nur die Adsorption von Was-

serstoffatomen stattfinden. Mit fortschreitender H-Exposition nimmt dann die Bedeckung zu, was sich in einer Abnahme der Adsorptionsereignisse auswirkt, gleichzeitig aber auch die Wahrscheinlichkeit für LH- und ER-Reaktionen auf der Oberfläche ansteigt. Im Endeffekt stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den drei Oberflächenereignissen ein. Somit ist wahrscheinlich der negative Strom nach Beginn der H-Exposition,  $j_1$ , wo Elektronen vom Tantal zum Platin fließen, auf Adsorptionsereignisse zurückzuführen. Die ER- und LH-Reaktionen müssen dagegen positiven Strom, das heißt Elektronenfluss vom Platin zum Tantal, erzeugen, weil sonst der Vorzeichenwechsel im Stromverlauf nicht erklärt werden kann. Der Plateaustrom,  $j_3$ , setzt sich demnach aus der Summe der bei den drei Oberflächenreaktionen jeweils erzeugten Ladungsträger im Gleichgewicht zusammen. Nach dem Abstellen des Wasserstoffflusses ist die einzig mögliche Reaktion die Desorption nach dem LH-Mechanismus. Somit kann der detektierte Strom,  $j_2$ , nur durch heiße Ladungsträger während der LH-Reaktion zur Stande kommen. Da dieser Strom positiv ist, wird die gerade gemachte Annahme, dass LH-Reaktionen auf Platin Elektronen und nicht Löcher erzeugen, bestätigt.

Der Unterschied in der Höhe von  $j_1$  zu Beginn der ersten und zweiten Wasserstoffexposition lässt sich darauf zurückführen, dass noch nicht alle Wasserstoffatome nach dem LH-Mechanismus abreagiert haben, als der Wasserstofffluss zum zweiten Mal auf die Oberfläche gerichtet wird. Da auf der Platinoberfläche noch Wasserstoffatome vorhanden sind, kann die maximale Anzahl an Adsorptionsereignissen nicht erreicht werden.

Um die qualitativen Überlegungen zu dem H induzierten Strom auch quantitativ wiedergeben zu können, werden die drei Oberflächenprozesse hinsichtlich ihrer Kinetik untersucht. Die drei Geschwindigkeitsgleichungen (4.4 - 4.6) sind die gleichen, die bereits für die Berechnung der Reaktionsereignisse auf Gold verwendet worden sind. Die entsprechenden Werte für die einzelnen Parameter bei den Wasserstoff-Platin-Wechselwirkungen sind 0,95 für den Haftkoeffizient  $S$  [Lis88],  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  für die Anzahl möglicher Adsorptionsplätze  $\Theta$  auf polykristallinem Platin [KWK98],  $10^{13} \text{ Hz}$  für den präexponentiellen Faktor  $\nu$ ,  $0,80 \text{ eV}$ <sup>5</sup> für die Aktivierungsenergie  $E_a$  bei der LH-Reaktion [PNH00] und  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atome cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  für den Fluss der ankommenden Wasserstoffatome  $j_H$ .

Die Anzahl der aus der Berechnung resultierenden Ereignisse der drei Reaktionen gegen die Zeit sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Um die experimentellen Bedingungen möglichst genau wiederzugeben, ist auch bei der Berechnung in den Zeiten zwischen 0-10 s, 30-40 s und 60-80 s der Fluss auf 0 gesetzt worden. Die Berechnung ergibt, dass die Anzahl der Adsorptionsereignisse mit Beginn der H-Exposition direkt auf einen dem Fluss entsprechenden Wert ansteigt, dann exponentiell abnimmt und anschließend in eine konstante Anzahl an Adsorptionsereignissen übergeht. Mit der Abnahme der Adsorptionsereignisse

<sup>5</sup>Energie ergibt sich aus berechneten Bindungsenergien für H<sub>2</sub>-Pt.

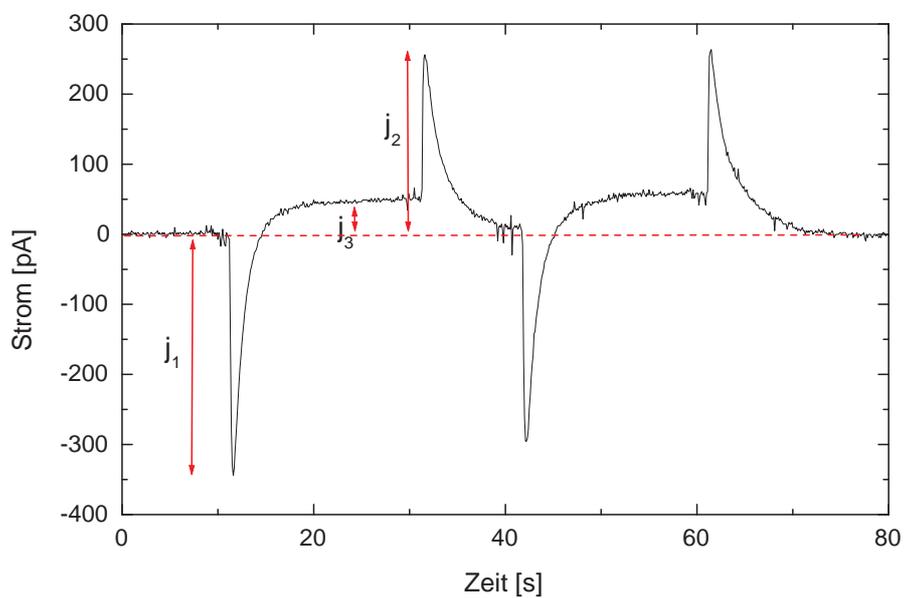


Abbildung 4.17: Zeitlicher Verlauf des Stromes bei der Exposition eines Ta/TaOx/Pt-Kontaktes mit einem Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Atomfluss ist dabei zwei mal für je 20 s auf die Probe gerichtet worden.

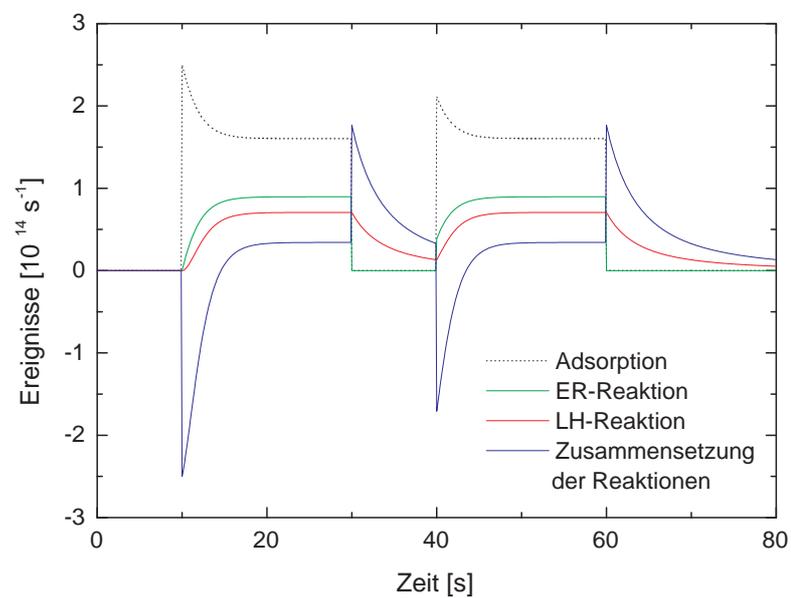


Abbildung 4.18: Berechnete Reaktionsereignisse auf einer Platinoberfläche bei einem simulierten Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die blaue Kurve ergibt sich aus der Zusammensetzung der einzelnen Reaktionen in folgender Weise:  $-\text{Adsorption} + 0,2 \text{ ER} + 2,5 \text{ LH}$ .

nimmt die Anzahl an ER- und LH-Ereignissen zu und endet ebenfalls in einem konstanten Wert. Anders als bei den Goldberechnungen sind die ER- und LH-Reaktionsereignisse etwa gleich stark vertreten, was auf die höhere Aktivierungsenergie für die LH-Reaktion zurückzuführen ist. Mit der Annahme, dass jedes Ereignis auf der Oberfläche einen bestimmten Beitrag an Ladungsträgern liefert, welches dann in der Summe den gemessenen Strom wiedergibt, kann aus der berechneten Anzahl der einzelnen Oberflächenereignisse der experimentell ermittelte Kurvenverlauf nachgebildet werden.

Da die Adsorptionsereignisse auf Platin einen Lochstrom verursachen, werden die Adsorptionsereignisse mit -1 multipliziert. Der Strom, der aus der LH-Reaktion resultiert und direkt nach dem Abstellen des Wasserstoffflusses sichtbar ist, ist nur etwas kleiner als der Adsorptionsstrom. Aus diesem Grund ist die Anzahl der LH-Ereignisse mit 2,5 multipliziert und zu den Adsorptionsereignissen addiert worden. Aus Messungen [BD01] ist bekannt, dass die Wahrscheinlichkeit einer ER-Reaktion des Wasserstoffs auf einer Platinoberfläche bei Raumtemperatur sehr gering ist. Demnach sollte auch der Beitrag der ER-Ereignisse zum gemessenen Chemostrom nicht so hoch sein, weshalb die Anzahl der ER-Ereignisse lediglich mit 0,2 multipliziert und zu den beiden anderen addiert worden ist. Die sich aus dieser Gewichtung der jeweiligen Beiträge ergebende Transiente (blaue Kurve in Abbildung 4.18) kommt dem experimentellen Stromverlauf sehr nahe. So wird ebenfalls ca. 10 s nach Beginn der Wasserstoffexposition ein Gleichgewicht erreicht, des Weiteren ist die Höhe des Adsorptionspeaks bei der zweiten Expositionsphase kleiner als bei der ersten Phase. Die Peaks, die nach dem Abstellen des H-Flusses detektiert werden, werden durch die Berechnung auch dem Experiment entsprechend wiedergegeben.

Eine Elektronenausbeute pro ankommenden H-Atom, wie es bei den Wechselwirkungen mit der Goldoberfläche angegeben worden ist, kann für die Wechselwirkungen mit der Platinoberfläche auf Grund des induzierten Stromverlaufs nicht generell angegeben werden. Die Elektronenausbeute ist nämlich für die einzelnen Stromanteile  $j_1$ ,  $j_2$  und  $j_3$  unterschiedlich und kann nur auf den jeweiligen Anteil bezogen angegeben werden. Es ergibt sich eine Elektronenausbeute von  $7 \cdot 10^{-5}/\text{Atom}$  für die Peaks zu Beginn der H-Exposition,  $j_1$ ,  $5 \cdot 10^{-5}/\text{Atom}$  für die Peaks nach Beenden der H-Exposition,  $j_2$ , und  $1 \cdot 10^{-5}/\text{Atom}$  für den Plateaustrom,  $j_3$ . Diese Werte, besonders die für  $j_1$  und  $j_2$ , liegen recht nahe an dem Wert für die Elektronenausbeute auf der Goldoberfläche eines MIM-Kontaktes mit  $6 \cdot 10^{-5}/\text{Atom}$ .

Um eventuelle flussbedingte Unterschiede in den Stromtransienten diskutieren zu können, sind in Abbildung 4.19 die Stromtransienten bei drei verschiedenen H-Flüssen übereinandergelegt dargestellt, wobei besonders die Peaks nach Öffnen und Abstellen des H-Flusses jeweils miteinander verglichen werden sollen. Betrachtet man als erstes die Peaks der Adsorption, dann erkennt man, dass die absolute Peakhöhe mit dem Fluss zunimmt.

Diese Abhängigkeit würde man auch erwarten, da mit höherem Atomfluss die Adsorptionsrate höher ist, die dementsprechend mehr heiße Ladungsträger anregen, die den gemessenen Chemostrom ergeben. Des Weiteren werden die Zeitkonstanten, die in Abbildung 4.20 dargestellt sind, mit höherem Fluss kleiner, was sich darin auswirkt, dass der Gleichgewichtszustand bei höheren Flüssen schneller erreicht wird. Auch dieses Verhalten würde man erwarten, weil bei höheren Flüssen die Oberfläche schneller belegt wird, wodurch die Desorptionsreaktionen schneller einsetzen können und es so zu einer früheren Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Adsorption und Desorption kommt.

Bei den Peaks der LH-Reaktion, die auf der rechten Seite der Abbildung 4.19 dargestellt sind, steigt ebenfalls die Peakhöhe mit dem Fluss. Erklären lässt sich das dadurch, dass sich beim Beenden der Wasserstoffexposition bei höheren Flüssen mehr Atome auf der Oberfläche befinden, die anschließend abreagieren und somit einen höheren Chemostrom erzeugen als bei kleineren Flüssen. Werden die Zeitkonstanten bei den drei Flüssen miteinander verglichen, dann verhalten sich die Zeitkonstanten ähnlich wie bei der Adsorption. Die Zeitkonstanten sind bei höheren Flüssen kleiner als bei niedrigen Flüssen. Bei hohen Flüssen ist die Dichte an Adatomen größer, was dazu führt, dass die Adatome nicht lange über die Oberfläche diffundieren müssen, bis sie ein anderes Adatom finden und reagieren können. Mit abnehmendem Fluss nimmt auch die Dichte an Adatomen ab, woraus sich eine Verlängerung der Diffusionszeit bis zur Reaktion ergibt, die in den detektierten Stromtransienten sichtbar werden. Trotz unterschiedlicher Zeitkonstanten ist das Erreichen des Ausgangsniveaus bzw. der Zeitpunkt, bei dem keine LH-Reaktionen mehr stattfinden, bei den drei Flüssen nahezu identisch.

Werden die Zeitkonstanten der beiden Peaks für die Adsorption und die LH-Desorption miteinander verglichen (siehe Abbildung 4.20), dann nehmen die Zeitkonstanten jeweils mit steigendem Wasserstofffluss ab. Den ermittelten Zeitkonstanten lässt sich jeweils eine Kurve, die eine exponentielle Abnahme beschreibt, anpassen. Dabei nehmen die Zeitkonstanten für die Adsorption von etwa 3,5 s bei einem Fluss von  $0,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  auf einen Wert um 1 s bei höheren Flüssen ab. Die Zeitkonstanten der Peaks nach Beenden der Wasserstoffexposition sind mit 7 s bei kleinen Flüssen deutlich größer als die für die Adsorption, nehmen aber auch mit Erhöhung des Flusses stärker ab und liefern Zeitkonstanten von 1,5 s bei Flüssen um  $4,0 \cdot 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Um zu prüfen, ob diese Abhängigkeiten auch durch die Kinetik beschrieben werden können, sind Zeitkonstanten aus den Kurven der zusammengesetzten berechneten Reaktionsereignisse (Zusammensetzung der Ereignisse wie in Abbildung 4.18) bei verschiedenen Flüssen ermittelt worden. Um die theoretischen und experimentellen Werte besser miteinander vergleichen zu können, sind die theoretischen Kurven ebenfalls in Abbildung 4.20 dargestellt. Die Zeitkonstanten, die sich aus der Kinetik ergeben, sind für die Desorption

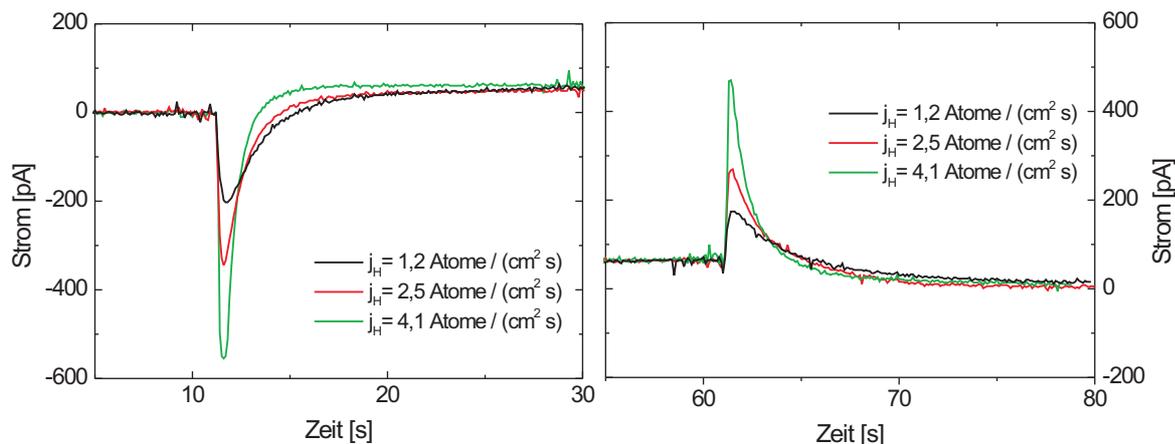


Abbildung 4.19: Verlauf der detektierten Chemoströme bei einer konstanten Proben-temperatur von 295 K und unterschiedlichen Wasserstoffflüssen, wobei die angegebenen Flüsse mit  $10^{14}$  multipliziert werden müssen. Links: Stromverläufe nach Öffnen des Wasserstoffflusses. Rechts: Stromverläufe nach Beenden der Wasserstoffexposition.

größer als die für die Adsorption, was auch bei den experimentellen Werten der Fall ist. Unterschiede ergeben sich jedoch bei den flussabhängigen Verläufen der Zeitkonstanten. So nehmen die theoretischen Zeitkonstanten für die Adsorption und Desorption mit Erhöhung des Wasserstoffflusses in gleicher Weise ab. Werden die theoretischen und experimentellen Zeitkonstanten der beiden Ereignisse jeweils miteinander verglichen, dann stellt sich heraus, dass die Verläufe für die Adsorption annähernd gleich sind, nur um einen konstanten Wert zueinander verschoben, während die theoretischen Werte für die Desorption den experimentellen Verlauf nicht abbilden. Dieser Befund läßt die Vermutung zu, dass die gemessenen Peaks nach Beenden der H-Exposition nicht durch die Desorption nach dem LH-Mechanismus hervorgerufen werden. Um diese Vermutung zu bestätigen oder zu entkräften, soll im Folgenden die Reaktionsordnung des detektierten Stromes nach Abstellen des H-Flusses untersucht werden.

Aus diesem Grund sind in Abbildung 4.21 die logarithmierten Werte sowie die Kehrwerte der Messdaten nach Beenden der H-Exposition für zwei verschiedene H-Flüsse gegen die Zeit aufgetragen. In der logarithmischen Darstellung der Messwerte können direkt zu Beginn der Desorption Geraden eingezeichnet werden, die jedoch nur über einen kleinen Bereich mit den Messwerten übereinstimmen. So verläuft der lineare Bereich bei einem H-Fluss von  $4,1 \cdot 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  über 1 s und bei einem Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  über 2 s nach Schließen des Shutters. Dem weiteren Verlauf lassen sich weitere Geraden anpassen, jedoch mit anderen Steigungen. Die Auftragung der Kehr-

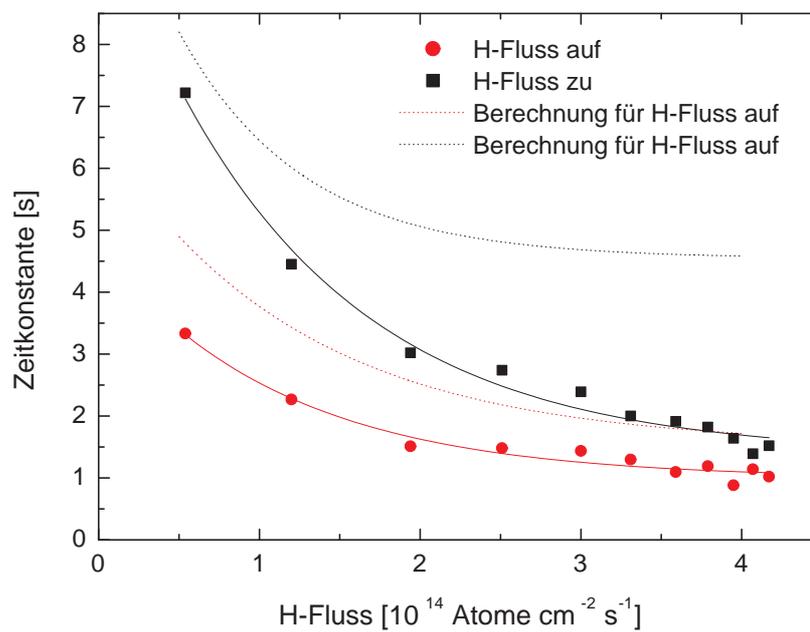


Abbildung 4.20: Ausgewertete Zeitkonstanten der Peaks nach Öffnen des Shutters (rote Symbole) und nach Schließen des Shutters (schwarze Symbole) in Abhängigkeit vom Wasserstofffluss bei 295 K Proben temperatur. Die Linien sind die jeweiligen Fits einer exponentiellen Abnahme. Die gepunkteten Linien sind aus den Kurven der Kinetikberechnungen ermittelt worden.

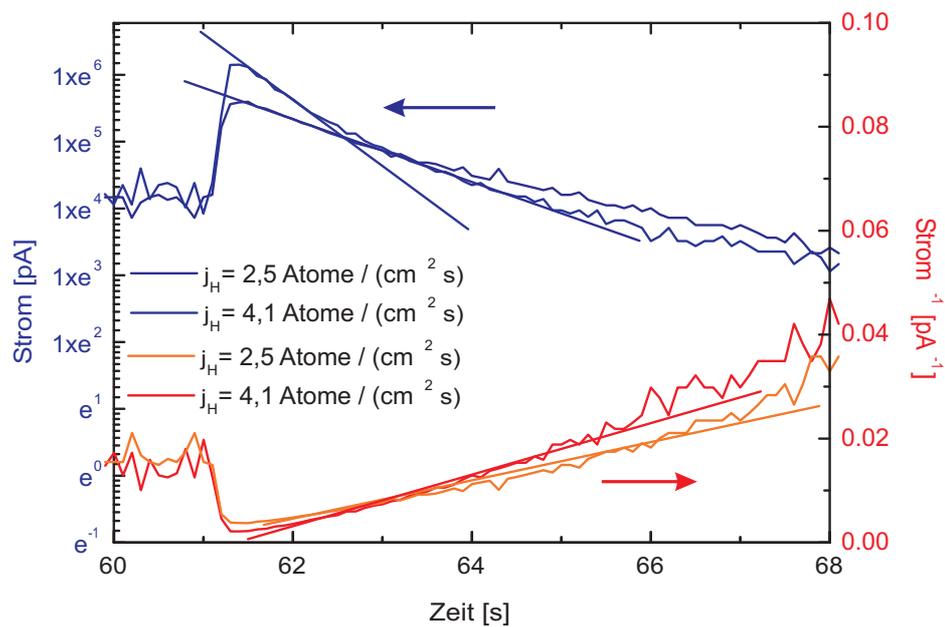


Abbildung 4.21: Logarithmische Darstellung der Messwerte (blaue und dunkelblaue Kurve) und Darstellung der Kehrwerte (rote und orangene Kurve) gegen die Zeit nach Abstellen des H-Flusses jeweils für zwei unterschiedliche Wasserstoffflüsse bei 295 K Proben­temperatur. Die eingezeichneten Geraden dienen der Verdeutlichung der linearen Abhängigkeit und die Pfeile zeigen den Bezug zur entsprechenden y-Achse.

werte der Messdaten liefern ebenfalls lineare Bereiche, welche jedoch erst ca. 1 s nach Abstellen des H-Flusses auftreten, dann aber über einen Bereich von 5 s linear bleiben. Des Weiteren unterscheiden sich die Steigungen der eingezeichneten Geraden in der Darstellung der Kehrwerte für die beiden H-Flüsse nicht so stark voneinander, wie es in der logarithmischen Auftragung der Messwerte zu sehen ist.

Aus dieser Betrachtung kann keine eindeutige Aussage über die Reaktionsordnung der Desorption getroffen werden, da sowohl in der logarithmischen Darstellung als auch in der Auftragung der Kehrwerte lineare Bereiche auftreten. Demnach würde direkt nach Beenden der Wasserstoffexposition eine Desorption erster Ordnung einsetzen, die über ein bis zwei Sekunden verläuft, gefolgt von einer Desorption zweiter Ordnung über eine Dauer von etwa 5 s. Dementsprechend ist es denkbar, dass neben den Oberflächenreaktionen auch andere Prozesse eine Quelle für die detektierten elektronischen Anregungen bilden können.

In Arbeiten von Dannetun *et al.* [SED05] wird berichtet, dass auf Grund der hohen Löslichkeit und Diffusion des Wasserstoffs in Metallen wie Palladium und Platin [KFM79, KM79] der Wasserstoff relativ schnell durch das Metall diffundieren und an der Metall-Oxid-Grenzfläche adsorbieren kann. Durch das Ansammeln des Wasserstoffes an der Grenzfläche wird eine Dipolschicht induziert, welche zu einer Spannungsverschiebung in der C-V-Charakteristik der Si/SiO<sub>2</sub>/Pd und Si/SiO<sub>2</sub>/Pt Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Detektoren führt (siehe Abbildung 4.22).

Im Gegensatz dazu gibt es auch Hinweise, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in Platin mit einem H-Atom pro 10<sup>11</sup> Pt-Atome bei 298 K und 1 atm [EKO68] sehr gering ist. Nach der Formel [Atk96b]

$$Z_W = \frac{p}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (4.27)$$

kann die Zahl der Stöße  $Z_W$  pro Zeit- und Flächeneinheit in Abhängigkeit vom Druck  $p$  und der Temperatur  $T$  berechnet werden. Danach ergibt sich eine Anzahl der Stöße von  $1,54 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Verglichen mit dem Fluss an H-Atomen von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , der auf die Probe gerichtet wird, würde sich lediglich ein H-Atom pro 10<sup>21</sup> Pt-Atome lösen. In Anbetracht dessen, dass die Platinschicht des MIM-Kontaktes aus ca.  $4,5 \cdot 10^{15}$  Pt-Atomen besteht, würde sich nach dieser Berechnung nicht mal ein H-Atom im gesamten Pt-Film lösen.

Um trotzdem bei den Experimenten mit den MIM-Detektoren, über die im Rahmen dieser Arbeit berichtet wird, Effekte einer induzierten Dipolschicht gegebenenfalls zu erkennen, werden Strom-Spannungs-Kennlinien vor und nach den Wasserstoffexpositionen aufgenommen. Ein Beispiel für diese Kennlinien eines Ta/TaOx/Pt-Detektors ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Es sind kaum Unterschiede zwischen den beiden Kurven festzustellen.

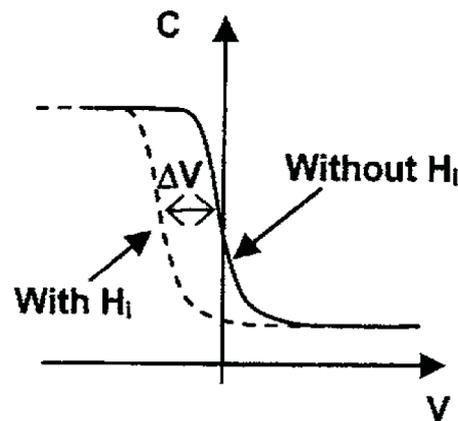


Abbildung 4.22: Spannungsverschiebung bei einem Pt-MIS-Detektor (Platin- und Isolator-Schichtdicke jeweils 100 nm), die durch eine wasserstoffinduzierte Dipolschicht an der Metall-Isolator-Grenzfläche verursacht wird. Abbildung entnommen aus [SED05].

len, was darauf hindeutet, dass sich der Tunnelkontakt während der Wasserstoffexposition nicht verändert hat. Um einen besseren Vergleich zu der in Abbildung 4.22 dargestellten C-V-Charakteristik des MIS-Detektors zu erhalten, ist in Abbildung 4.23 ebenfalls die C-V-Charakteristik des MIM-Detektors dargestellt. Diese C-V-Abhängigkeit ergibt sich aus den beiden in Abbildung 3.6 gezeigten Kennlinien. Im Gegensatz zu der C-V-Charakteristik des MIS-Detektors, wo die Kapazität mit der Spannung deutlich abnimmt, bleibt die Kapazität des MIM-Detektors mit  $0,22\text{-}0,24 \mu\text{F}$  unabhängig von der Wasserstoffexposition relativ konstant.

Jedoch werden die Kennlinien nur vor und nach und nicht während der Wasserstoffmessungen aufgenommen, weshalb die in der Literatur beschriebenen Effekte bei der Wechselwirkung von Wasserstoff mit den Pt-MIM-Kontakten nicht ausgeschlossen werden können. Würden die Wasserstoffatome tatsächlich durch den Platinfilm bei den in dieser Arbeit verwendeten Ta/TaOx/Pt-Kontakten diffundieren und sich an der Grenzfläche ansammeln, dann würde diese Annahme die Desorption erster Ordnung erklären, bei welcher der Grenzflächenwasserstoff wieder an die Platinoberfläche diffundiert und anschließend ins Vakuum desorbiert, sobald der Wasserstofffluss abgestellt wird.

Ob die gemessenen Strompeaks zu Beginn der Wasserstoffexposition auf Grund der Adsorption an der Platinoberfläche oder an der Ta/TaOx-Grenzschicht ausgelöst werden, kann durch die Experimente bei unterschiedlichen H-Flüssen nicht geklärt werden, da sich immer ein Gleichgewicht zwischen Oberflächen- und Grenzflächenadsorption<sup>6</sup> ein-

<sup>6</sup>Oberflächenkonzentration der H-Plätze  $1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ,  
Grenzflächenkonzentration der H-Plätze (bei SiO<sub>2</sub>)  $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  [SED05]

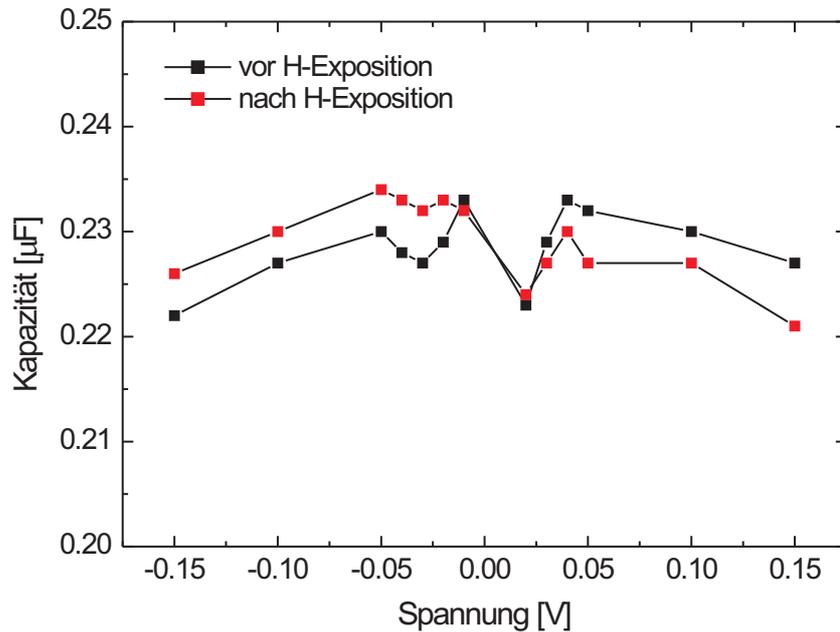


Abbildung 4.23: Ermittelte Kapazität des Tunnelkontaktes aus aufgenommenen Kennlinien des Detektors jeweils vor und nach der Wasserstoffexposition.

stellt. Um festzustellen, wo die elektronischen Anregungen erzeugt werden, muss der Strom in Abhängigkeit von der Platinschichtdicke aufgenommen und das Abklingverhalten des detektierten Stromes untersucht werden. Werden die elektronischen Anregungen an der Oberfläche ausgelöst, dann müssen die erzeugten Elektronen durch die Platinschicht transportiert werden. Bei Erzeugung der elektronischen Anregung durch Dipole an der Oxid-Grenzschicht sind zuvor die Wasserstoffatome durch die Platinschicht transportiert worden. Auf Grund der Unterschiede in den Transporteigenschaften von Elektronen und H-Atomen durch die Metallschicht kann diese Untersuchung Hinweise auf die Quelle der detektierten Ströme liefern (siehe Kapitel 4.2.4).

Dass die Wasserstoffatome mit dem Oxid reagieren und dadurch heiße Ladungsträger auslösen, kann ausgeschlossen werden, weil das Oxid nasschemisch präpariert wird, wodurch das Oxid bereits H-terminiert ist [DHL99, ON04, HPW80]. Da nach Beenden der H-Exposition auch Ströme detektiert werden und sich die Kennlinien des Detektors nicht verändern, müsste die Hydroxidbindung wieder gespalten werden, wofür sehr hohe Temperaturen (über 550 K) [BHW81] benötigt werden, die bei diesen Messungen nicht vorliegen.

Nachdem einzelne Transienten betrachtet worden sind, wird in Abbildung 4.24 die Ab-

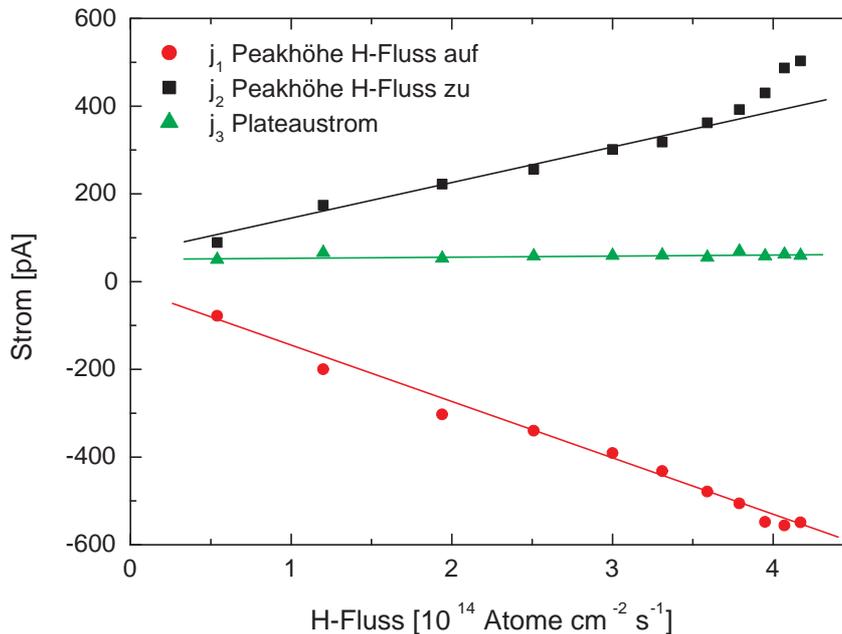


Abbildung 4.24: Detektierter Chemostrom in Abhängigkeit vom Wasserstofffluss auf die Oberfläche eines Ta/TaOx/Pt-Kontaktes bei 295 K Probertemperatur. Geraden zur besseren optischen Veranschaulichung eingezeichnet.

hängigkeit des Chemotromes vom Wasserstofffluss in einem Bereich von  $0,5$  bis  $4,0 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  gezeigt. Zu einer besseren Veranschaulichung der jeweiligen Abhängigkeiten sind in der Abbildung zusätzlich Geraden eingezeichnet worden. Es ist deutlich zu sehen, dass die Höhe des Plateaustromes,  $j_3$ , in dem Flussbereich konstant bleibt und somit flussunabhängig ist. Die Höhe der detektierten Peaks,  $j_1$  und  $j_2$ , steigt dagegen mit steigendem Wasserstofffluss. Die Höhe der Peaks, die von der Adsorption hervorgerufen werden, nimmt mit steigendem Fluss annähernd linear zu, während die Höhe der Peaks nach Beenden der H-Exposition nur bis zu einem Fluss von ca.  $3,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  linear zunimmt. Bei weiterer Erhöhung des Wasserstoffflusses ist die lineare Abhängigkeit der Peakhöhe nicht mehr gegeben, sondern es wird ein stärkerer Anstieg beobachtet.

Was bei den Wasserstoffmessungen auf Platin nicht außer Acht gelassen werden kann, ist die Tatsache, dass bei den Experimenten kein reiner atomarer Wasserstoffstrahl auf die Metalloberfläche gerichtet wird, sondern dass der mit 80 % größere Anteil aus Molekülen besteht. Auf einer Goldoberfläche spielt dieser Effekt keine Rolle, da die Moleküle von der Oberfläche reflektiert werden und auf dieser nicht dissoziieren. Platinoberflächen dagegen zeichnen sich dadurch aus, dass auf ihnen Wasserstoffmoleküle spontan dissoziieren [Chr88, HN95a, LVDG06]. Obwohl auf beiden Metalloberflächen durch die Wasserstoffmoleküle

kein Chemostrom detektiert werden konnte, können die H-Atome, die aus der Dissoziation der Moleküle auf der Platinoberfläche stammen, die Oberflächenreaktionen beeinflussen. So kann dieser Effekt für die Abweichung von der linearen Abhängigkeit der Peakhöhe nach Abstellen des H-Flusses bei höheren Wasserstoffflüssen verantwortlich sein.

Ein weiteres Ergebnis der Flussabhängigkeit auf Platin ist die konstante Höhe des Plateaustromes, die nun mit Hilfe der Kinetikberechnungen diskutiert werden soll. Dazu werden zwei Fälle in Abhängigkeit von der Gewichtung der jeweiligen Reaktionsereignisse betrachtet. Würden im ersten Fall alle drei Reaktionen (Adsorption, ER- und LH-Reaktion) auf der Oberfläche mit der gleichen Gewichtung ( $-1 \cdot \text{Adsorption} + 1 \cdot \text{ER} + 1 \cdot \text{LH}$ ) ablaufen, dann stellt sich unabhängig vom Fluss ein bei 0 liegendes Gleichgewicht ein. Dieses bedeutet, dass gleich viele Adsorptions- wie Desorptionsprozesse stattfinden. Wird im zweiten Fall die Gewichtung jedoch geändert und jene angenommen, die bereits zur Darstellung der gemessenen Stromtransienten in Abbildung 4.18 ( $-1 \cdot \text{Adsorption} + 0,2 \cdot \text{ER} + 2,5 \cdot \text{LH}$ ) angenommen worden ist, dann würde die Anzahl an Ereignissen im Gleichgewicht mit dem Fluss abnehmen.

Bei weiteren Untersuchungen ist festgestellt worden, dass der Strom, welcher durch das Emittieren von Licht beim Betreiben der Wasserstoffquelle entsteht, die gleiche Höhe besitzt wie der Plateaustrom. Auf Grund dieses Befundes läßt sich keine eindeutige Aussage über die Höhe des teilcheninduzierten Plateaustromes treffen, weil dieser durch den Photostrom überlagert ist. Da aber der photoinduzierte Strom eine Transiente mit rechteckiger Struktur in positiver Richtung aufweist, dessen Höhe vom Wasserstofffluss unabhängig ist, muss der wasserstoffinduzierte Strom auf der gleichen Höhe verlaufen wie das Ausgangsniveau beim Starten der Messung, woraus sich ein teilcheninduzierter Strom von 0 A ergibt, der ebenfalls unabhängig vom Wasserstofffluss ist.

Neben der Flussabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme ist auch die Flussabhängigkeit der deuteriuminduzierten Ströme untersucht und in Abbildung 4.25 dargestellt worden. Die deuteriuminduzierten Ströme sind, wie auch auf Gold, kleiner als die wasserstoffinduzierten Ströme. Dieses gilt jedoch nicht für die H und D induzierten Plateaströme, bei welchen kein Isotopeneffekt erkennbar ist. Somit existiert auch auf Platin ein Isotopeneffekt bei den Peakhöhen  $j_1$  und  $j_2$ , welcher jedoch mit dem Fluss der Atome variiert. Bei niedrigen Flüssen liegt der Isotopeneffekt bei 1,2 und steigt auf einen Wert von 1,8 bei höheren Flüssen. Die Tatsache, dass der Isotopeneffekt flussabhängig ist, kann zur Zeit leider nicht erklärt werden.

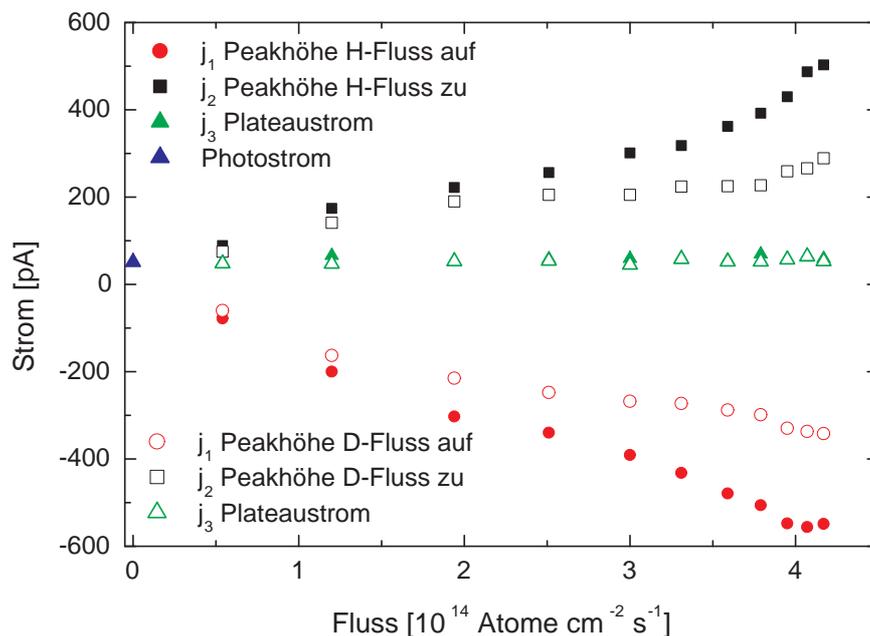


Abbildung 4.25: Vergleich der wasserstoff- und deuteriuminduzierten Ströme auf Platin in Abhängigkeit vom Fluss bei einer Proben temperatur von 295 K.

#### 4.2.2 Temperaturabhängigkeit der H und D induzierten Ströme

Da die Wasserstoff-Platin-Wechselwirkungen schon bei Raumtemperatur sehr charakteristische Stromtransienten induzieren, soll der Einfluss der Oberflächentemperatur weitere Informationen über die Kinetik der Oberflächenreaktionen liefern. Aus diesem Grund sind die üblichen Strom-Zeit-Kurven bei unterschiedlichen Substrattemperaturen, aber konstantem Wasserstofffluss untersucht worden. Dabei ist von Raumtemperatur ausgehend die Temperatur erniedrigt und alle 10 K eine wasserstoffinduzierte Stromtransiente aufgenommen worden. Aus dem untersuchten Temperaturbereich von 295 K bis 60 K sind in Abbildung 4.26 einige Transienten dargestellt.

Schon bei 270 K ist eine deutliche Abnahme der Peakhöhen zur Beginn der H-Exposition,  $j_1$ , und nach Beenden der H-Exposition,  $j_2$ , zu sehen. Mit dem Verkleinern der Peaks nimmt jedoch die Breite der Peaks und somit die Zeitkonstante zu. Mit weiterer Abkühlung der Oberfläche wird der Desorptionspeak kleiner, bis er bei 250 K kaum mehr zu erkennen ist. Gleichzeitig bildet sich beim Beginn der H-Exposition ein Peak nach oben aus, der dann von dem eigentlichen Adsorptionspeak gefolgt wird. Bei 200 K ist nur noch ein kleiner Adsorptionspeak in der sonst schon fast rechteckigen Struktur vorhanden. Unter 170 K Substrattemperatur sind nur noch rechteckige Signale, die den Transienten auf

Gold ähnlich sind, zu beobachten. Um eine Erklärung für die rechteckigen Signale zu bekommen, ist auch die Temperaturabhängigkeit des Photostromes, der durch die H-Quelle verursacht wird, aufgenommen worden. Es stellt sich heraus, dass bei 170 K die Struktur des detektierten Photostromes mit der Struktur aus Abbildung 4.26 ebenfalls bei 170 K übereinstimmt. Somit sind die rechteckigen Stromtransienten auf die Lichtemission der H-Quelle zurückzuführen.

Da unter 170 K keine wasserstoffinduzierten Chemoströme detektiert werden, ist die Oberfläche durch den Hintergrunddruck mit Wasserstoff gesättigt und es finden keine weiteren Reaktionen auf der Platinoberfläche statt, obwohl durch die hohe Oberflächenbedeckung die Wahrscheinlichkeit für ER-Reaktionen erhöht ist. Sollten auf der Oberfläche doch ER-Reaktionen stattfinden, jedoch mit dem zur Detektion eingesetzten MIM-Kontakt nicht messbar sein, dann müssten auch Adsorptionsreaktionen, die durch die ausgeprägten Strompeaks identifiziert werden können, auftreten. Da diese nicht beobachtet werden, laufen keine ER-Reaktionen auf der Platinoberfläche ab. Das bestätigt die Annahme, die bei der Modellierung der Stromtransienten (Seite 72) gemacht worden ist, indem die ER-Ereignisse lediglich mit 0,2 gewichtet sind.

Um eine Abhängigkeit des Zeitverhaltens der Adsorption und der Desorption von der Temperatur zu erhalten, sind die Zeitkonstanten in einem Temperaturbereich von 240 - 420 K ermittelt worden und werden in Abbildung 4.27 dargestellt. Bei der Ermittlung der Zeitkonstanten ist man von den jeweiligen Peakhöhen,  $j_1$  und  $j_2$ , ausgegangen und hat die Zeit bis zum Abfall des Peaks auf den Faktor  $1/e$  ausgewertet. Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten liefert ein erstaunliches Ergebnis, welches auf Basis der Kinetikberechnungen nicht erwartet wird. Ausgehend von 250 K nehmen die Zeitkonstanten der beiden Peaks mit Erhöhung der Temperatur ab, erreichen bei Temperaturen um 330 K ein Minimum und nehmen mit weiterer Temperaturzunahme wieder zu. Aus den Kinetikbetrachtungen würde man dagegen eine exponentielle Abnahme der Zeitkonstanten mit zunehmender Temperatur erwarten.

Sollten dagegen die im vorangehenden Kapitel bereits diskutierten wasserstoffinduzierten Aufladungsprozesse an der Platin/Oxid-Grenzfläche für die detektierten Ströme verantwortlich sein, dann kann die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten mit dieser Annahme ebenfalls nicht erklärt werden. Das Ansammeln des Wasserstoffs an der Oxid-Grenzfläche wird nämlich von der Diffusion des Wasserstoffes durch die Platinschicht bestimmt, wobei der Diffusionskoeffizient,  $D$ , in folgender Weise von der Temperatur abhängt:

$$D = 6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \exp\left(\frac{-5,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}}{R \cdot T}\right) [\text{EKO68}]. \quad (4.28)$$

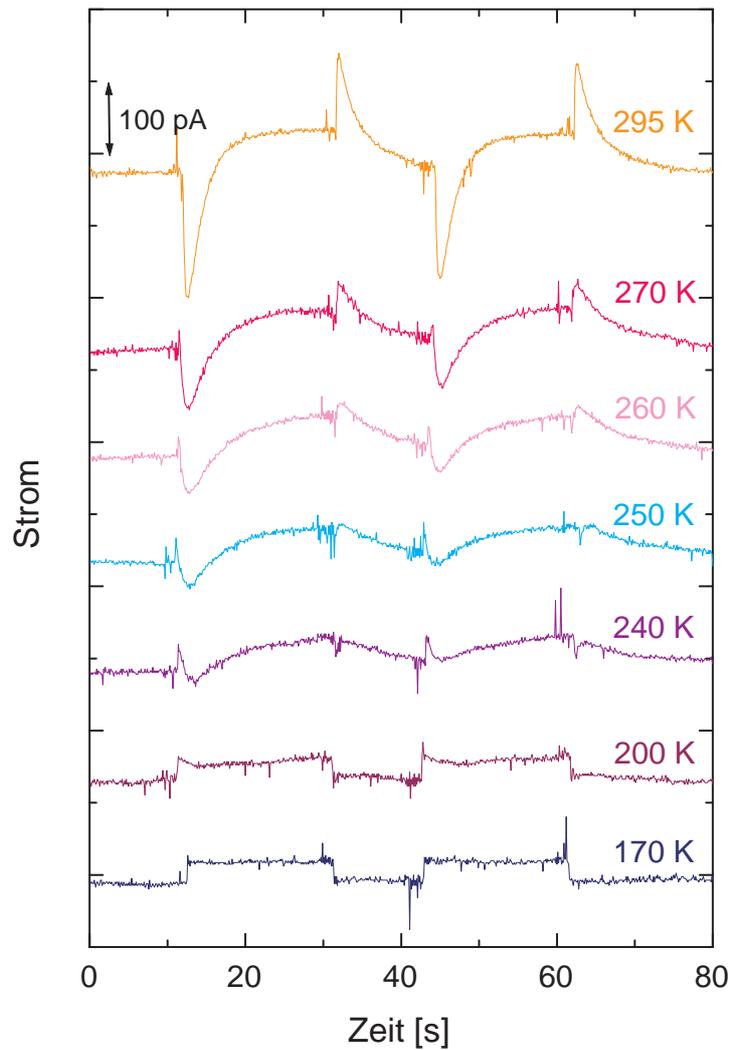


Abbildung 4.26: Zeitlicher Verlauf wasserstoffinduzierter Ströme auf einer Platinoberfläche bei unterschiedlichen Probertemperaturen und einem konstanten Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

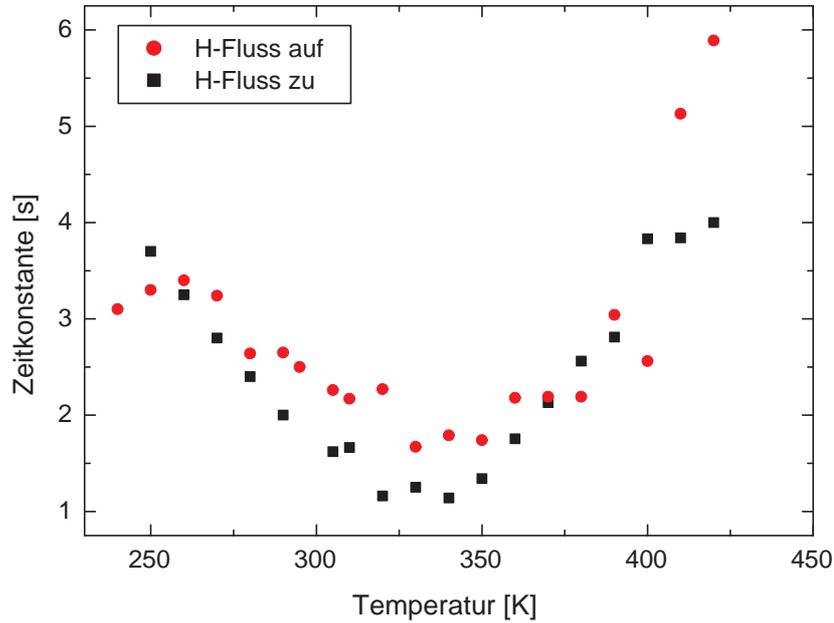


Abbildung 4.27: Ausgewertete Zeitkonstanten der Peaks nach Öffnen des Shutters (rote Symbole) und nach Schließen des Shutters (schwarze Symbole) in Abhängigkeit von der Substrattemperatur bei konstantem Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  auf die Platinoberfläche eines MIM-Kontaktes.

Weiterhin wird für den Isotopeneffekt bei der Diffusion ein Verhältnis der Diffusionskoeffizienten [EKO68] von

$$\frac{D_H}{D_D} = \sqrt{2} \left( \frac{f(\theta/T)}{f(\theta/\sqrt{2}T)} \right)^3 \cdot \left( \frac{f(\theta^*/\sqrt{2}T)}{f(\theta^*/T)} \right)^2 \quad (4.29)$$

angegeben, mit  $\theta = h\nu/k$  und  $\theta^* = h\nu^*/k$ .  $\nu$  und  $\nu^*$  sind die Vibrationsfrequenzen des Wasserstoffs im Normal- und Übergangszustand. Bei einer Temperatur von 1023 K ist ein relativ kleines Verhältnis  $D_H/D_D$  von  $1,16 \pm 0,04$  [EKO68] in Platin gemessen worden.

Der Gleichung 4.28 für die Diffusion von Wasserstoff in Platin lässt sich entnehmen, dass der Diffusionsprozess thermisch aktiviert ist. Demnach nimmt die Diffusion mit sinkender Temperatur ab, was zu einer Zunahme der Zeitkonstanten führen würde. Mit dem Diffusionsprozess kann die Abhängigkeit der experimentellen Zeitkonstanten somit nicht erklärt werden.

Die gesamte Abhängigkeit des Chemostromes sowie des Photostromes von der Substrattemperatur in einem Temperaturbereich von 200 - 420 K ist in Abbildung 4.28 dargestellt.

Dabei sind die einzelnen Stromkomponenten, die durch den Wasserstoff induziert werden, die beiden Peaks zu Beginn und nach Beenden der H-Exposition und der Plateaustrom bei unterschiedlichen Temperaturen aber konstantem H-Fluss ausgewertet worden. Dass lediglich die Peakhöhen abgebildet werden und nicht die induzierten Ladungen, welche sich aus den Flächen unter den Peaks ergeben, ist legitim, weil aus den in Abbildung 4.27 dargestellten Zeitkonstanten multipliziert mit den Peakhöhen Ladungen berechnet werden können.

Bei Temperaturen unterhalb von 200 K bis 60 K sind ebenfalls Messungen durchgeführt worden, welche jedoch nicht abgebildet sind. In diesem Temperaturbereich konnten lediglich photoinduzierte Ströme, welche eine rechteckige Stromtransiente hervorrufen, detektiert werden. Die Höhe des photoinduzierten Stromes sinkt hierbei linear von 60 pA bei 300 K auf ca. 15 pA bei 60 K.

Ab 200 K kann dann ein kleiner Peak auf Grund der Wasserstoffadsorption detektiert werden (siehe auch Abbildung 4.26), welcher mit steigender Temperatur größer wird. Bei dieser Temperatur ist noch kein Peak nach Beenden der H-Exposition sichtbar. Erst bei Temperaturen um 250 K kann dieser Peak detektiert werden, welcher ebenfalls mit steigender Temperatur an Höhe zunimmt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Höhe der beiden Peaks nahezu exponentiell zu, wobei die Höhe des Adsorptionspeaks deutlich schneller zunimmt als die Höhe des Peaks nach der H-Exposition. Der Adsorptionsstrom,  $j_1$ , steigt von -230 pA bei 300 K auf - 3180 pA bei 420 K an, während im gleichen Temperaturintervall der Peak,  $j_2$ , von 200 pA lediglich auf 1430 pA ansteigt. Somit ist der Adsorptionsstrom auf das fast vierzehnfache und der Strom nach Beenden der H-Exposition auf das siebenfache des jeweiligen Stromes bei 300 K angestiegen. Eine Erklärung für das Ansteigen der detektierten Ströme mit der Temperatur ist im Anhang gegeben.

Während die beiden Peakhöhen in dem untersuchten Temperaturbereich ansteigen, bleibt der Plateaustrom im Vergleich dazu recht konstant und ist bis ca. 340 K mit dem Photostrom identisch. Bei höheren Temperaturen beginnt der Plateaustrom dann zu sinken, bis er bei einer Temperatur von 420 K einen Wert von -350 pA erreicht. Der durch die H-Quelle induzierte Photostrom wechselt dagegen nicht das Vorzeichen, sondern bleibt im positiven Strombereich. Damit kann die Vermutung, dass der Plateaustrom gleichzeitig der Photostrom ist, widerlegt werden.

Als Konsequenz aus dieser experimentellen Beobachtung kann geschlossen werden, dass der Plateaustrom bei Temperaturen bis 340 K vernachlässigbar ist ( $< 10$  pA) und erst bei höheren Temperaturen unter Null sinkt, und somit einen Lochstrom darstellt.

Neben der Temperaturabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme ist auch die Temperaturabhängigkeit der deuteriuminduzierten Ströme untersucht worden. Diese ist in Ab-

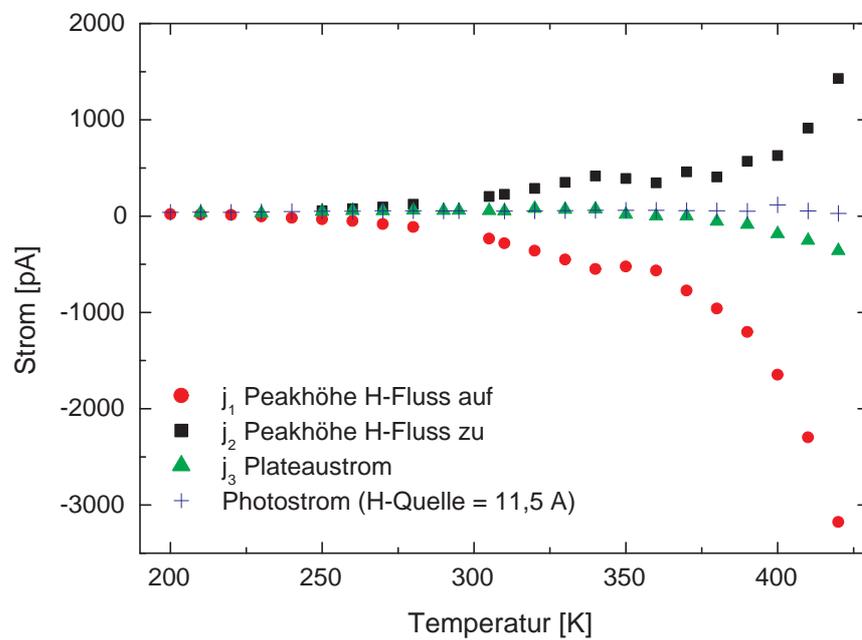


Abbildung 4.28: Temperaturabhängigkeit des Chemostromes bei einem Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  auf die Platinoberfläche eines MIM-Kontaktes.

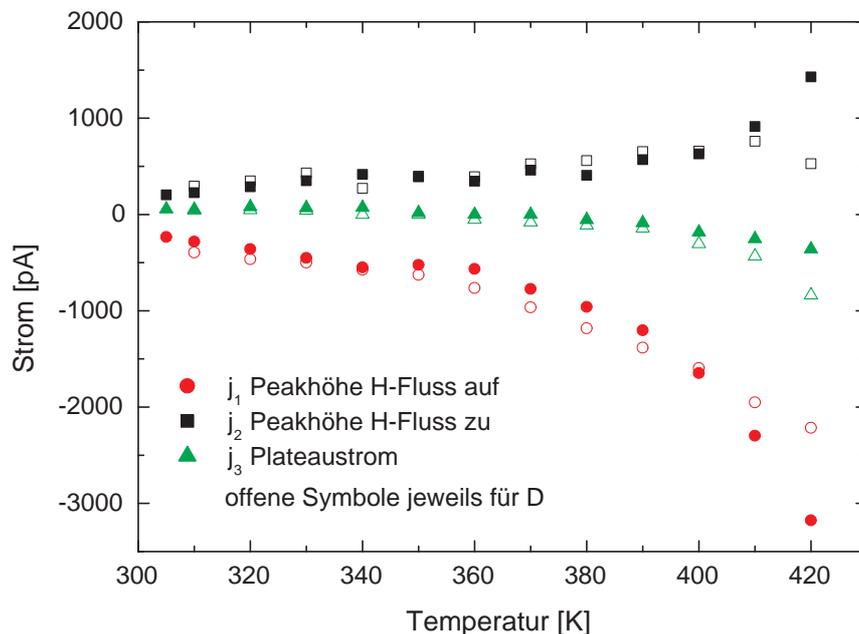


Abbildung 4.29: Temperaturabhängigkeit der wasserstoff- und deuteriuminduzierten Ströme bei einem jeweiligen Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  auf die Platinoberfläche eines MIM-Kontaktes.

Abbildung 4.29 dargestellt. Aus dem Vergleich zwischen H- und D-induzierten Strömen lässt sich keine eindeutige Aussage treffen, welche Ströme größer sind. Teilweise sind die D-induzierten Ströme genau so hoch wie die H-induzierten Ströme, in anderen Fällen aber auch höher bzw. niedriger. Die Unterschiede in den Strömen der beiden Isotope sind jedenfalls sehr klein. Ab einer Temperatur von 410 K scheinen jedoch die D-induzierten Ströme kleiner zu werden als die H-induzierten Ströme.

### 4.2.3 Spannungsabhängigkeit der H induzierten Ströme

Um mehr Informationen über die Energien der wasserstoffinduzierten Ladungsträger auf Platin zu erhalten, ist während der Wasserstoffexposition die Tunnelspannung des Detektors variiert worden. Die Abhängigkeiten der einzelnen Stromanteile (Peakhöhe zu Beginn und beim Beenden der H-Exposition und die Höhe des Plateaustromes) bei der Änderung der Bias-Spannung in einem Bereich von  $-0,1$  bis  $0,15$  V sind in Abbildung 4.30 dargestellt. Mit Abnahme der Spannung nehmen die Peakhöhen, die zu Beginn der H-Exposition detektiert werden, linear ab, während die Peakhöhen nach Beenden der H-Exposition sowie die Höhen des Plateaustromes einer exponentiellen Abnahme entsprechen. Die beiden

letzten genannten Stromanteile liefern um einen konstanten Wert zu einander verschoben die gleiche Spannungsabhängigkeit. Deshalb sind sich auch die beiden Abklingkonstanten der exponentiellen Fits mit 0,088 V und 0,093 V sehr ähnlich. So ist im Verlauf der Spannungsabhängigkeiten der beiden Stromanteile jeweils ein Nulldurchgang zu beobachten. Dabei werden die gemessenen Werte so klein, dass sie den Wert 0 annehmen, anschließend ihr Vorzeichen wechseln und mit weiterer Spannungserniedrigung kleiner werden. Die Bias-Spannung, an der der Nulldurchgang erfolgt, ist bei den Plateauströmen -0,02 V und bei den Peakhöhen nach Abstellen des H-Flusses -0,07 V.

Wird die in Abbildung 4.30 dargestellte Spannungsabhängigkeit normiert, um die jeweiligen Stromwerte miteinander besser vergleichen zu können, dann ergibt sich der in Abbildung 4.31 dargestellte Zusammenhang. Bei dieser Abbildung sind die jeweiligen Werte der einzelnen Stromanteile durch den Stromwert, der bei 0 V Spannung gemessen worden ist, geteilt, so dass nun die drei Transientenkomponenten bei 0 V den Wert 1 besitzen. Im Gegensatz zu der Darstellung der Absolutwerte gegen die Spannung ergibt sich in der normierten Darstellung ein anderer Zusammenhang zwischen den einzelnen Transiententeilen. Demnach sind die Verläufe der Peakhöhen nach Beenden der H-Exposition und der Plateauströme nicht mehr parallel zueinander. Den beiden Verläufen kann ebenfalls jeweils eine Kurve exponentieller Abnahme angepasst werden und, obwohl die Optik dabei täuscht, bleiben die Abklingkonstanten dieselben. Die Nulldurchläufe haben sich ebenfalls nicht verändert.

Vergleicht man nun die jeweiligen Stromwerte in Abhängigkeit von der Spannung miteinander, dann erkennt man, dass die Plateauströme am stärksten von der angelegten Biasspannung abhängen. Bei einer Erhöhung der Biasspannung von 0 V auf 0,15 V erhöht sich der Plateaustrom auf das fünffache des Wertes bei 0 V, während sich die Peakhöhen zu Beginn und nach Beenden der H-Exposition in diesem Spannungsbereich kaum ändern. Bei einer Extrapolation der Ausgleichsgeraden für die Peakhöhen zu Beginn der H-Exposition würde es auch hierbei zu einer Umpolung kommen. Die Peaks würden jedoch erst bei einer Bias-Spannung von mindestens 0,5 V nicht mehr detektiert werden. Beim Anlegen dieser Spannung an die Tunnelodiode kann jedoch kein Tunnelstrom ausgewertet werden, da dieser durch eine starke Drift überlagert wird. Das Aufkommen dieser Drift ist auch der Grund, weshalb die Abhängigkeit von der Spannung nur in diesem relativ kleinen Spannungsbereich durchgeführt werden konnte.

Bevor mit der Diskussion der Spannungsabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme begonnen werden kann, muss geklärt werden, welche Barrierencharakteristik der Ta/TaOx/Pt-Tunnelkontakt besitzt. Aus Photostrommessungen an Ta/TaOx/Au-Kontakt ist die Barrierenhöhe für Elektronen an der Ta/TaOx-Grenzfläche zu 1 eV angenommen worden (s. Kapitel 3.2). Da an der Präparation der Basiselektrode und am Oxid der Ta/TaOx/Pt-

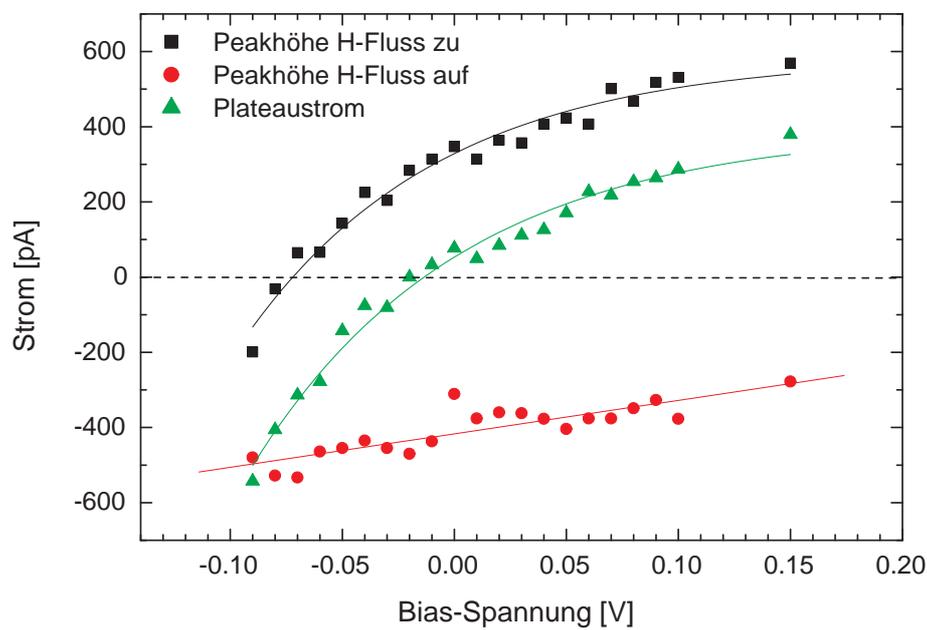


Abbildung 4.30: Spannungsabhängigkeit des Chemostromes bei einem Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  auf die Platinoberfläche eines MIM-Kontaktes bei 298 K Proben­temperatur. Rote Linie: Ausgleichsgerade, schwarze und grüne Linie: jeweils eine angepasste exponentielle Abnahme erster Ordnung.

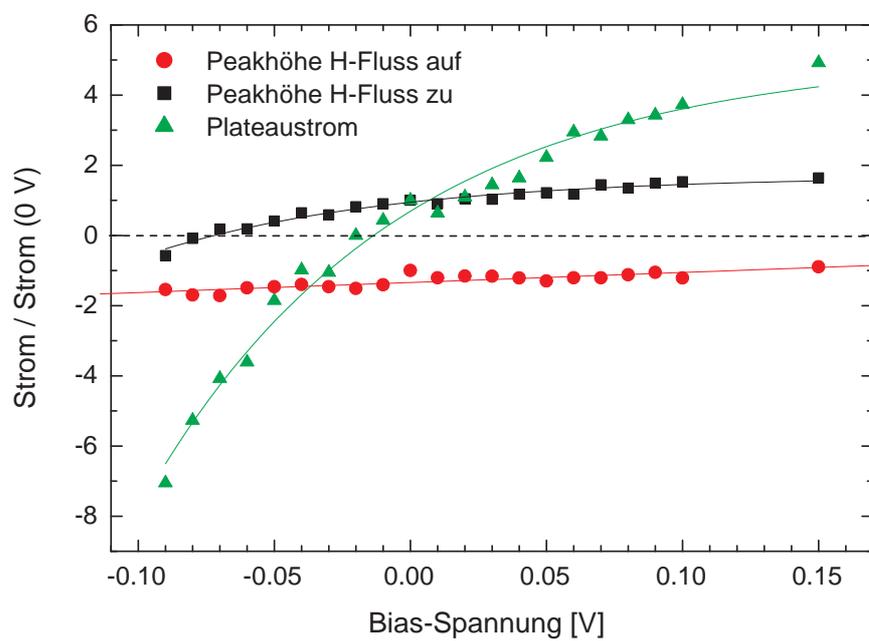


Abbildung 4.31: Auf den Strom bei 0 V normierte Spannungsabhängigkeit des Chemostromes bei einem konstanten Wasserstofffluss auf die Platinoberfläche eines MIM-Kontaktes bei 298 K Proben temperatur. Rote Linie: Ausgleichsgerade, schwarze und grüne Linie: jeweils eine angepasste exponentielle Abnahme erster Ordnung.

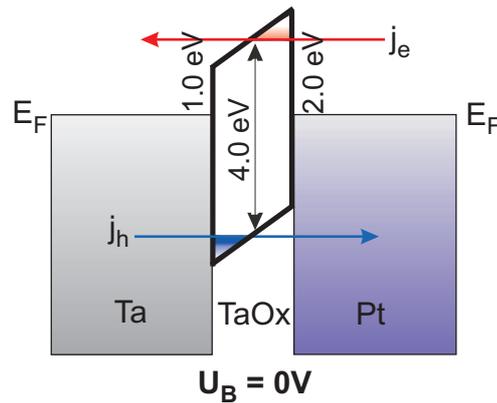


Abbildung 4.32: Barrierenstruktur des Ta/TaOx/Pt-Kontaktes bei 0 V Bias-Spannung.

Tunnelkontakte keine Änderungen im Vergleich zu den Ta/TaOx/Au-Tunnelkontakten vorgenommen worden sind, wird die Barrierenhöhe für die Ta/TaOx-Grenzfläche der Ta/TaOx/Pt-Kontakte von den Au-Detektoren übernommen. Zur Barrierenhöhe an der TaOx/Pt-Grenzfläche liegen zur Zeit noch keine Ergebnisse vor, weil die Messungen bezüglich des Tunnelverhaltens an den Ta/TaOx/Pt-Tunnelkontakten noch ausstehen.

Um trotzdem einen realistischen Wert für die Barrierenhöhe an der TaOx/Pt-Grenzfläche annehmen zu können, werden die Austrittsarbeiten von Gold und Platin miteinander verglichen. Die Austrittsarbeit für Platin ist mit 5,63 - 5,7 eV [SP69, XD99] nur etwas größer als die Austrittsarbeit für Gold, welche mit 5,22 - 5,4 eV [SP69, XD99] angegeben wird. Aus der Differenz zwischen den Austrittsarbeiten von circa 0,3 eV kann eine um diesen Wert höhere Barriere an der TaOx/Pt-Grenzfläche als an der TaOx/Au-Grenzfläche abgeleitet werden. Die resultierende Barrierencharakteristik des Tunnelkontaktes ist in Abbildung 4.32 dargestellt.

Es ergibt sich ein Tunnelkontakt mit einer unsymmetrischen Barriere, welche sich auf die Tunnelstrecke auswirkt. Somit verkürzt sich die Tunneldistanz mit steigender Energie der heißen Elektronen und Löcher. Daraus folgt, dass Elektronen mit Energien von  $1,0 \text{ eV} < E < 2,0 \text{ eV}$  und Löcher mit Energien von  $2,0 \text{ eV} < E < 3,0 \text{ eV}$  eine deutlich erhöhte Tunnelwahrscheinlichkeit aufweisen als die heißen Ladungsträger im Bereich der symmetrischen Tunnelbarriere ( $E < 1,0 \text{ eV}$  für Elektronen und  $E < 2,0 \text{ eV}$  für Löcher).

Da die drei jeweiligen wasserstoffinduzierten Transientenmerkmale eine Spannungsabhängigkeit zeigen, liegen die Energien der erzeugten und dann nachgewiesenen heißen Ladungsträger im Bereich der Tunnelbarriere. Wie schon bei der Diskussion des Isotopeneffektes und der Spannungsabhängigkeit auf Gold werden auch diese Messergebnisse zur Spannungsabhängigkeit des Chemostromes auf Platin mit dem Zwei-Band-Modell beschrieben. Dabei werden die durch heiße Elektronen und Löcher ausgelösten elektronischen Anregungen jeweils durch eine Boltzmann Exponentialfunktion wiedergegeben, aus

welcher dann formale Temperaturen für die Anregungen abgeleitet werden können. Die Ausgangsgleichung, mit der die Abhängigkeit der beiden Strombeiträge,  $j_e$  für Elektronen und  $j_h$  für Löcher, von der Bias-Spannung beschrieben werden kann, ist auch hier Gleichung 4.14.

Für die drei Komponenten der Stromtransienten lassen sich drei Gleichungssysteme mit je zwei Gleichungen aufstellen, die das entsprechende Verhältnis des Chemostromes bei den Bias-Spannungen  $U_B = 0,15 / -0,09$  V und  $U_B = 0$  V angeben. Für die Abhängigkeit der Peakhöhen zu Beginn der H-Exposition von der Spannung ergeben sich die beiden Gleichungen:

$$\frac{j_e(0,15 \text{ V}; T_e) + j_h(0,15 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = 0,7 \quad (4.30)$$

$$\frac{j_e(-0,09 \text{ V}; T_e) + j_h(-0,09 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = 1,2. \quad (4.31)$$

Die entsprechenden Gleichungen für die Peakhöhen nach Beenden der H-Exposition sind

$$\frac{j_e(0,15 \text{ V}; T_e) + j_h(0,15 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = 1,6 \quad (4.32)$$

$$\frac{j_e(-0,09 \text{ V}; T_e) + j_h(-0,09 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = -0,4 \quad (4.33)$$

und für die Höhe des Plateaustromes

$$\frac{j_e(0,15 \text{ V}; T_e) + j_h(0,15 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = 5,2 \quad (4.34)$$

$$\frac{j_e(-0,09 \text{ V}; T_e) + j_h(-0,09 \text{ V}; T_h)}{j_e(0 \text{ V}; T_e) + j_h(0 \text{ V}; T_h)} = -7,9. \quad (4.35)$$

Da in diesem einfachen Zwei-Band-Modell die unsymmetrische Barrierenstruktur nicht berücksichtigt wird, sondern der Tunnelkontakt als ein Hochpassfilter mit einer festen Grenzenergie angenommen wird, werden die Modelldaten die experimentellen Ergebnisse nicht exakt wiedergeben können. Jedoch resultiert aus der Annahme der beiden Chemostromverhältnisse für die Peakhöhen zu Beginn der H-Exposition eine Temperatur von 1500 K für Elektronen und 4500 K für Löcher, durch die die experimentellen Ergebnisse recht gut beschreiben werden (siehe Abbildung 4.33). Neben diesem Temperaturpaar für die Ladungsträger ist in dieser Abbildung auch eine Kurve für weniger heiße Löcher dargestellt. Durch diese Kurve werden die experimentellen Daten nicht mehr so gut wiedergegeben, weil die Kurve einen steileren Verlauf hat.

Für die beiden anderen Spannungsabhängigkeiten (Peakhöhen nach Beenden der H-

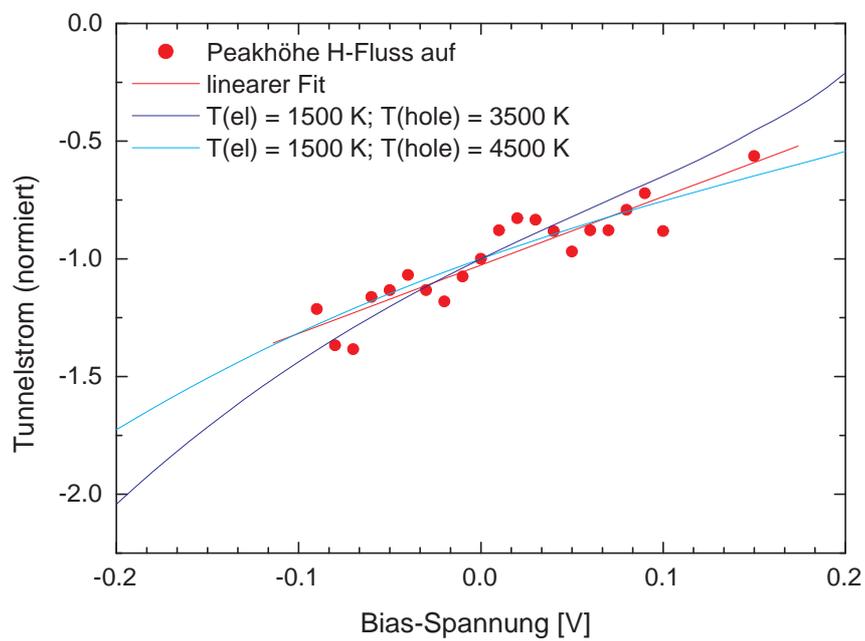


Abbildung 4.33: Spannungsabhängigkeit der detektierten Peakhöhen nach Beginn der H-Exposition mit zwei berechneten Kurven für jeweils verschiedene Elektronen- und Lochtemperaturen.

Exposition und Plateaustrom) lassen sich mit diesem Modell keine Temperaturen für die induzierten Ladungsträger ableiten. Wie der Biasabhängigkeit auf Gold oder auch dem Anhang A.1 entnommen werden kann, nimmt der spannungsabhängige Ladungsträgerstrom nach dem Zwei-Band-Modell immer einen bestimmten Verlauf ein. So gibt es bei einer bestimmten negativen Biasspannung einen starken Anstieg des Lochstromes wie auch bei einer bestimmten positiven Biasspannung einen Anstieg des Elektronenstromes. Dieser Anstieg bei positiven Spannungen wird beim Plateaustrom und dem Strom nach der H-Exposition nicht beobachtet.

Daraus läßt sich folgern, dass bei diesen beiden Prozessen die Energie der induzierten Ladungsträger eine andere Verteilung besitzen muß. Da ein Umpolen des Stromes detektiert wird, wird auch die Energie der wasserstoffinduzierten Löcher im Bereich der Valenzbandkante des Oxids liegen. Die Energie der induzierten Elektronen wird dagegen bei Energien unter 1 eV liegen, wo das Anlegen einer positiven Biasspannung keine großen Auswirkungen auf das Tunnelverhalten hat.

Da bei Raumtemperatur der Plateaustrom durch den Photostrom der H-Quelle überlagert ist, könnte die Vermutung aufkommen, dass die Spannungsabhängigkeit mit einer Photoanregung erklärt werden kann. Bei der Aufnahme des durch die H-Quelle induzierten Photostromes stellte sich jedoch heraus, dass dieser Strom in diesem Spannungsbereich keine Spannungsabhängigkeit zeigt.

Neben dem Zwei-Band-Modell ist ein Stufenmodell entwickelt worden, welches im Anhang erläutert wird und mit welchem die Spannungsabhängigkeit der Peaks nach der H-Exposition und des Plateaustromes nachgebildet werden soll. Um die Spannungsabhängigkeit der Peakhöhen nach der H-Exposition zu bestimmen, besteht das Stufenmodell, welches in Abbildung 4.34 dargestellt ist, aus jeweils 7 Stufen für Elektronen und Löcher. Die Stufen für die Löcher beginnen bei -2,35 eV und enden bei -3,05 eV, die entsprechenden Energiewerte für die Elektronen sind 1,45 und 2,15 eV.

An die Stufenverteilungen lassen sich jeweils Geraden anlegen, aus denen dann eine Temperatur für die angeregten Ladungsträger in diesem Bereich abgeleitet werden kann. Somit ergibt sich für die angeregten Elektronen eine Temperatur von 1050 K und für die heißen Löcher eine Temperatur von 1540 K. Die mit diesen Parametern berechnete Biasabhängigkeit ist in Abbildung 4.35 dargestellt. Mit den Modelldaten kann der Verlauf der experimentellen Werte gut wiedergegeben werden. Auch der Umpolpunkt stimmt mit den experimentellen Daten überein.

Das gleiche Modell wird auch zur Beschreibung der Spannungsabhängigkeit des Plateaustromes verwendet. Die experimentellen Daten können gut wiedergegeben werden, wenn die Anzahl der Stufen für die Lochverteilung 7 und die Anzahl der Stufen für die Elektronenverteilung 8 beträgt (siehe Inset Abbildung 4.36). Dabei liegen die 100 meV

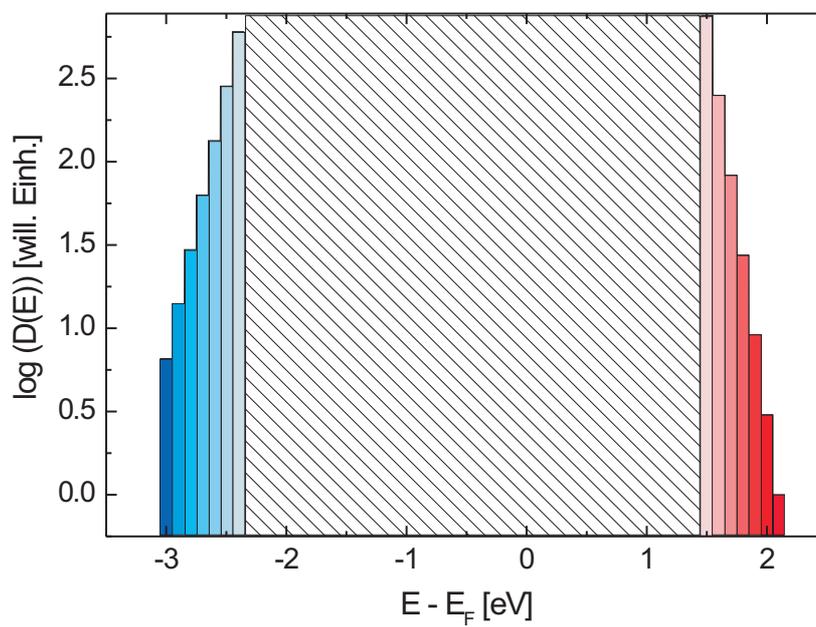


Abbildung 4.34: Verteilung der angeregten Elektronen und Löcher für die Peaks nach Beenden der H-Exposition. Aus den Verteilungen ergeben sich Anregungstemperaturen von  $T_e = 1050$  K für Elektronen und  $T_h = 1540$  K für Löcher.

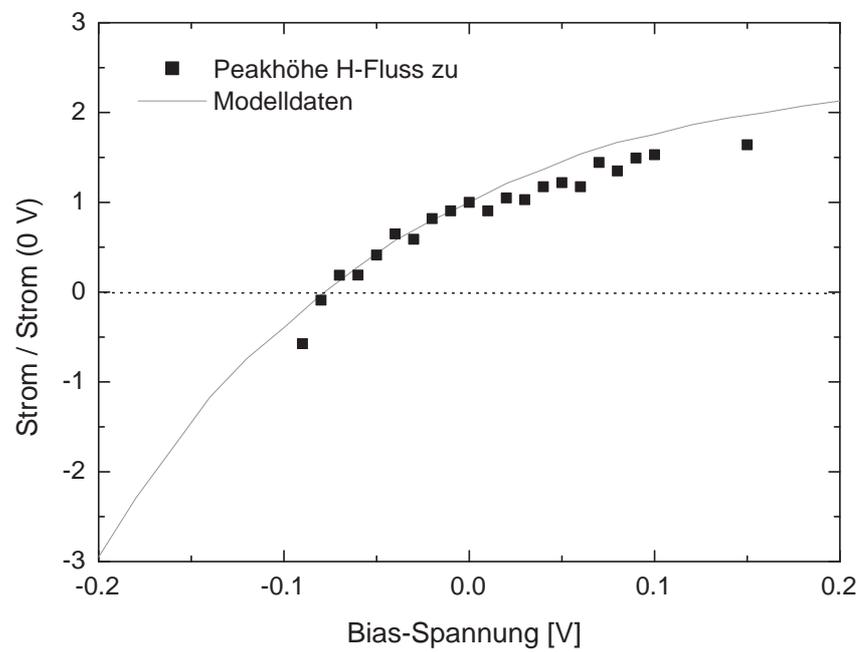


Abbildung 4.35: Mit dem Stufenmodell berechnete Spannungsabhängigkeit für die Peaks nach Beenden der H-Exposition für  $T_e = 1050$  K und  $T_h = 1540$  K als Vergleich zu den experimentellen Daten.

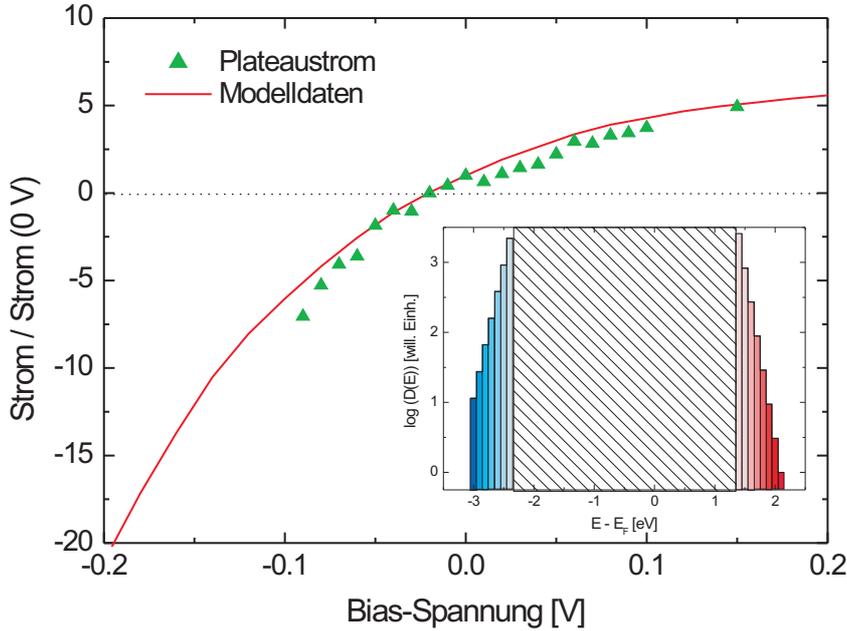


Abbildung 4.36: Aus dem Stufenmodell resultierende Spannungsabhängigkeit sowie die experimentelle Abhängigkeit des Plateaustroms für Anregungstemperaturen von  $T_e = 1035$  K und  $T_h = 1325$  K. **Inset:** Verteilung angeregter Ladungsträger.

breiten Stufen für die Lochverteilung in dem gleichen Energiebereich (-2,35 eV bis -3,05 eV) wie die bei den Peakhöhen nach der H-Exposition. Da zur Beschreibung der Elektronenverteilung eine Stufe mehr vorhanden ist, liegen die Stufen in einem Energiebereich von 1,35 bis 2,15 eV.

Aus den Ladungsträgerverteilungen ergeben sich Anregungstemperaturen von  $T_e = 1035$  K für Elektronen und  $T_h = 1325$  K für Löcher. Die für diese Temperaturen resultierende Spannungsabhängigkeit ist in Abbildung 4.36 dargestellt.

#### 4.2.4 Schichtdickenabhängigkeit

Bei den Wasserstoffexperimenten auf der Platinoberfläche der MIM-Kontakte kann an Hand der bereits vorgestellten Messergebnisse keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob die detektierten Ströme heißer Ladungsträger durch Oberflächenreaktionen oder Aufladungsprozesse an der Platin/Oxid-Grenzfläche induziert werden. Aus diesem Grund ist die Platinschichtdicke variiert worden.

Die drei resultierenden wasserstoffinduzierten Stromanteile in Abhängigkeit von der

Platinschichtdicke sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Dabei nehmen alle drei Komponenten des induzierten Stromes mit Erhöhung der Schichtdicke ab. Die Höhe des Peaks zu Beginn der H-Exposition nimmt von -240 pA bei einer Platinschichtdicke von 5,8 nm auf -55 pA bei 20 nm ab. In dem gleichen Intervall nimmt die Höhe des Peaks nach Beenden der H-Exposition von 200 pA auf 45 pA ab. Während diese beiden Peakhöhen in dem Schichtdickenbereich etwa um 1/5 abnehmen, nimmt der Plateaustrom von 50 pA auf annähernd 0 pA ab. Im selben Maßstab nimmt auch der Photostrom, der beim Betreiben der Wasserstoffquelle induziert wird, ab. Jedoch ist der induzierte Photostrom etwa 5-10 pA größer als der Plateaustrom.

Den experimentellen Werten kann jeweils eine Kurve einer exponentiellen Abnahme der Form  $e^{-\gamma \cdot d_{Pt}}$  angepaßt werden. Aus der Kurve für die Peakhöhen zu Beginn der H-Exposition resultiert eine mittlere freie Weglänge von 4,3 nm und aus der Kurve für die Peakhöhen nach Beenden der H-Exposition ergibt sich 3,9 nm. Da die beiden mittleren freien Weglängen sich nicht stark von einander unterscheiden, kann angenommen werden, dass auch die Anregungsenergie der Ladungsträger, die die Peaks auslösen, ähnlich hoch sein wird.

Diese mittleren freien Weglängen resultieren aus den Streuungen der Elektronen an anderen Elektronen, an Phononen, an Defekten und an Korngrenzen. Wie bei den Goldfilmen (Kapitel 4.1.4) wird auch bei den Platinfilmen die Elektron-Elektron-Streuung den größten Einfluss auf die freie Weglänge der Ladungsträger haben. Dass die mittlere freie Weglänge mit 4 nm in Platin kleiner ist als die in Gold mit 10 nm, wird ebenfalls erwartet. Der Grund dafür ist die Lage der  $d$ -Bänder am Fermi-Niveau bei Platin, wodurch die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen stärker sind als in Gold. Das hat zur Folge, dass die heißen Ladungsträger eine stärkere Dämpfung erfahren.

Bei den Ta/TaOx/Pt-Tunnelsystemen besteht die alternative Interpretation, dass die detektierten Peaks durch Wasserstoffatome induziert werden, die durch den Platinfilm diffundieren und sich an der Pt/Ox-Grenzfläche ansammeln. Mit Gleichung 4.28 kann der Diffusionskoeffizient,  $D$ , für die Diffusion von Wasserstoff in Platin bei 298 K zu  $4,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  bestimmt werden. Über den Zusammenhang

$$t = \frac{L^2}{D} \quad (4.36)$$

mit  $L = d_{Pt}/2$  kann berechnet werden, wie lange die H-Atome brauchen, um durch die Platinschicht zu diffundieren. Demnach beträgt die Diffusionszeit durch eine 5 nm Schicht  $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  und durch eine 20 nm dicke Schicht  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ . Aus der Berechnung weiterer Diffusionszeiten kann ein exponentieller Zusammenhang zwischen den Diffusionszeiten und den Schichtdicken festgestellt werden. Diese exponentielle Zunahme kann durch eine

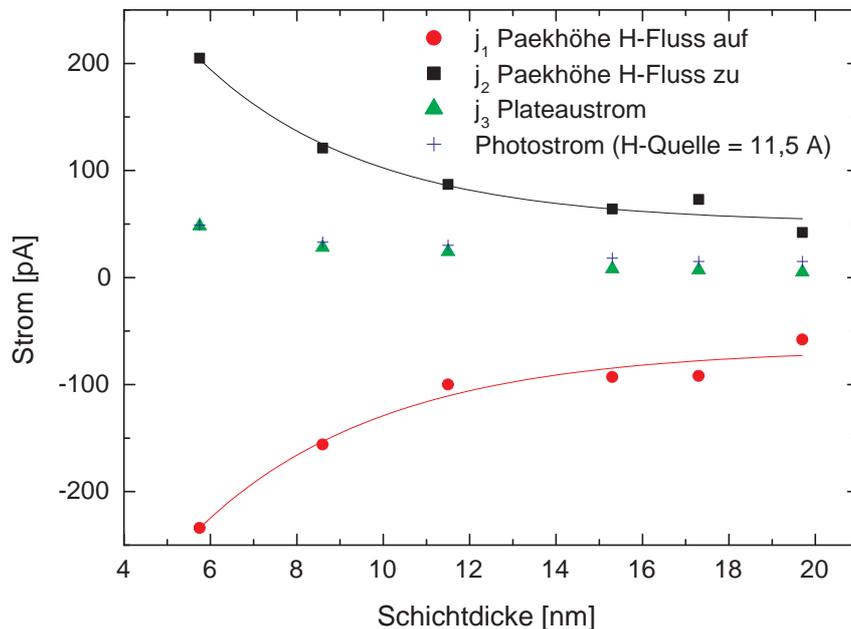


Abbildung 4.37: Abhängigkeit des wasserstoffinduzierten Tunnelstromes von der Platinschichtdicke mit den jeweiligen Fits einer exponentiellen Abnahme (schwarze und rote Linie).

Kurve der Form  $e^{d_{Pt}/\gamma}$  mit  $\gamma = 7,26$  nm beschrieben werden.

Da es sich hierbei um Aufenthaltszeiten des Wasserstoffs im Metall in Abhängigkeit von der Metallschichtdicke handelt, kann dieses  $\gamma$  nicht mit den mittleren freien Weglängen, die sich aus dem Abklingverhalten der induzierten Ströme ergeben, verglichen werden. Geht man aber davon aus, dass mit einer längeren Aufenthaltszeit im Metall mehr Wasserstoffatome zu Molekülen abreagieren und  $H_2$ -Moleküle nicht zum Aufladungsprozess an der TaOx/Pt-Grenzfläche beitragen [SED05], dann würde der durch den Aufladungsprozess induzierte Strom mit wachsender Schichtdicke abnehmen. Diese Abklingkonstante ist jedoch laut obiger Berechnung fast doppelt so groß wie die aus den Experiment ermittelte Abklingkonstante. Somit ist der Diffusionsprozess als Auslöser für die elektronischen Anregungen unwahrscheinlich.

### 4.3 Chemoströme auf Bimetalloberflächen

Die in diesem Abschnitt vorgestellten und diskutierten Ergebnisse sollen weitere Hinweise liefern, ob die detektierten Ströme tatsächlich durch Oberflächenprozesse zu Stande

kommen.

### 4.3.1 Gold auf Platin

Ausgangspunkt dieser Messreihe ist ein Ta/TaOX/Pt-Kontakt gewesen, auf dessen Oberfläche nach und nach eine immer dickere Goldschicht aufgedampft wurde. Nach jeder Aufdampfphase ist dann eine Stromtransiente bei einem konstanten Wasserstofffluss von  $1,2 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgenommen worden. Einige dieser Stromtransienten sind in Abbildung 4.38 dargestellt. Oben rechts ist die Stromkurve abgebildet, die vor dem Goldaufdampfen auf einer 5 nm dicken Platinschicht aufgenommen worden ist. Die Transiente weist die charakteristischen Merkmale, Peak zu Beginn der H-Exposition, Plateau und Peak nach Beenden der H-Exposition, welche bereits in vorhergehenden Kapiteln diskutiert worden sind, auf.

Nach dem ersten Aufdampfen von Gold auf die Platinoberfläche, wobei die Aufgebrachte Goldmenge einer Goldschichtdicke<sup>7</sup> von 0,3 nm (d.h. 1ML) entsprechen würde, sind die Peaks zu Beginn und nach Beenden der H-Exposition deutlich ausgeprägter. Durch die Darstellung der beiden oberen Stromkurven im gleichen Maßstab ist gut zu sehen, dass sich der Peak zu Beginn der H-Exposition von ca. -100 pA auf -250 pA und der Peak nach Beenden der H-Exposition von 70 pA auf 200 pA erhöht hat, während der Plateaustrom gleich geblieben ist.

Eine Erklärung für die Vergrößerung der Peaks liefern Untersuchungen von Somorjai *et al.* [SHBS80], bei welchen sich herausgestellt hat, dass sich die Reaktivität bei der Dehydrierung von Cyclohexan deutlich erhöht, wenn auf eine Pt(100)-Oberfläche Gold aufgedampft wird. Zwar sind die hier vorliegenden Experimente nicht auf einer (100)-Oberfläche durchgeführt worden, aber einen ähnlichen Effekt scheint es auch bei der Wechselwirkung von Wasserstoff mit der Bimetalloberfläche zu geben. Dabei könnte eine Beeinflussung der elektronischen Struktur des Platins durch die Anwesenheit von Goldatomen ein möglicher Grund für die geänderte Reaktivität des Platins sein.

Mit weiterem Goldaufdampfen nehmen die entsprechenden Peakhöhen wieder ab. Bei einer Goldschichtdicke von 0,5 nm beträgt die Höhe des Adsorptionspeaks -150 pA und die Peakhöhe nach dem Abstellen des H-Flusses 120 pA. Die Stromtransiente beginnt bei einer Goldschichtdicke von 0,75 nm seine Eigenschaften zu ändern. Zu Beginn der H-Exposition wird der Strom immer noch negativ, aber kann nicht mehr als Peak bezeichnet werden, da ab dem Minimum der Strom nicht mehr exponentiell ansteigt, sondern nur noch linear. Durch das lineare Ansteigen des Stromes durch eine kleine Veränderungsrate

<sup>7</sup>Dieser Ausdruck wird verwendet, obwohl bei dieser Goldmenge keine vollständige Schicht zu erwarten ist, sondern vereinzelte Inseln auf der Platinoberfläche. Ab 1 ML Au setzt Lage-bei-Lage-Wachstum (Frank-van der Merwe (FVDM)) ein [HRFH96].

wird in den 20 s Expositionszeit der Plateaustrom nicht mehr erreicht. Auch der Peak nach der H-Exposition ist so stark abgeflacht, dass er kaum mehr zu sehen ist.

Bei einer Goldschichtdicke von 1 nm sind die anfänglichen Peaks vollständig verschwunden, so dass der H-induzierte Strom einen rechteckigen Verlauf in negativer Richtung aufweist. Da bei einer Goldschichtdicke von 1,3 nm durch den Wasserstoff bereits ein Strom in positive Richtung induziert wird, kann man davon ausgehen, dass zwischen einer Schichtdicke von 1 und 1,3 nm Gold ein Umpolen des Stromes stattgefunden hat. Diese Goldschichtdicken entsprechen 4 bis 5 Monolagen Goldatome, wenn man von einer einatomigen Stufenhöhe von 0,249 nm [WTNO00] ausgeht. Das kann so interpretiert werden, dass nach 4 bis 5 Monolagen die Platinoberfläche vollständig mit Gold bedeckt ist, so dass nur noch die für Gold charakteristischen Stromtransienten detektiert werden. Jedoch läßt sich nicht eindeutig sagen, ob die detektierte Rechteckstruktur durch die Wechselwirkung des Wasserstoffes mit der Goldoberfläche oder durch die Photonen der Wasserstoffquelle ausgelöst werden, weil auf Grund des großen Signal-Rauschverhältnisses das Abklingverhalten nach Abstellen des H-Flusses, bzw. die abgerundete Kanten nicht erkennbar sind.

Mit dem gleichen MIM-Kontakt mit 1,3 nm Gold an der Oberfläche ist auch eine Stromtransiente bei einem höheren H-Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgenommen worden. Erstaunlicherweise hat bei diesem Fluss der wasserstoffinduzierte Strom noch nicht das Vorzeichen gewechselt, sondern bleibt noch negativ und ähnelt der mittleren, rechten Transiente in Abbildung 4.38. Um eine Erklärung für diese Beobachtung zu finden, soll zunächst die Gleichgewichtsbedeckung in Abhängigkeit vom Fluss betrachtet werden.

Die in Abbildung 4.39 dargestellte Abhängigkeit resultiert aus Berechnungen der Kinetik. Man erkennt, dass die Bedeckung auf Gold wie auch auf Platin exponentiell mit dem Fluss ansteigt. Der Unterschied liegt in der Größenordnung der Bedeckung, die auf der Platinoberfläche zehnfach höher ist. Diese Betrachtung liefert jedoch keine Erklärung für die beobachtete Transiente bei höherem Fluss.

Eine mögliche Ursache für die experimentelle Beobachtung könnte in einer Rekonstruktion der Goldoberfläche liegen. Durch den höheren Wasserstofffluss könnte die Goldoberfläche, die lediglich aus 4-5 Monolagen besteht, rekonstruieren und somit die darunter liegenden Platinatome freilegen. Diese unbedeckten Platinatome können dann mit den ankommenden Wasserstoffatomen wechselwirken, wodurch die für Platin charakteristischen Transienten beobachtet werden.

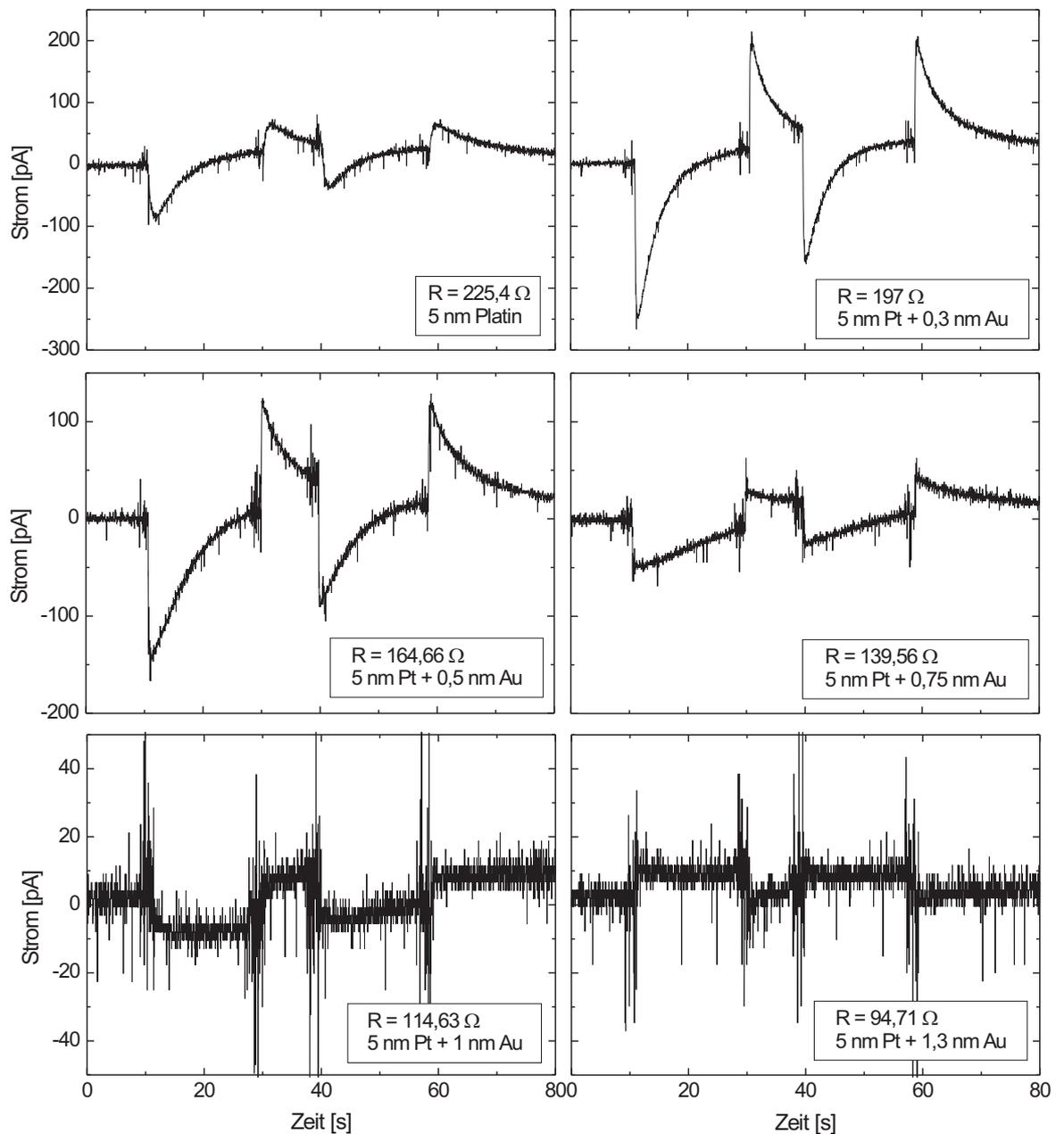


Abbildung 4.38: Wasserstoffinduzierte Stromtransienten auf einem Ta/TaOX/Pt-Kontakt, auf welchem nach und nach eine immer dickere Goldschicht aufgedampft worden ist.

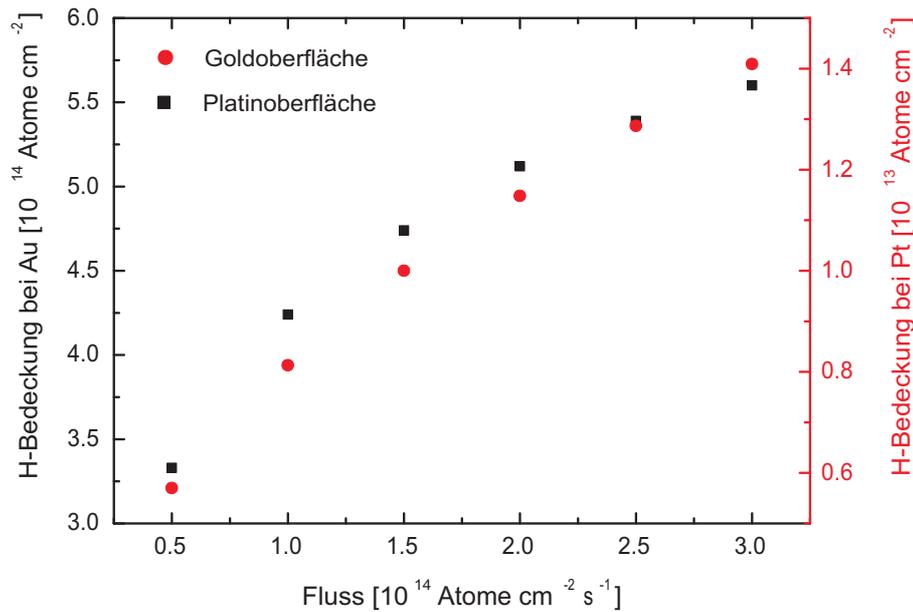


Abbildung 4.39: Berechnete Gleichgewichtsbedeckung in Abhängigkeit vom Fluss auf eine Gold- bzw. Platinoberfläche bei 300 K Substrattemperatur.

### 4.3.2 Platin auf Gold

Die gleiche Messreihe ist mit einem Ta/TaOX/Au-Kontakt, auf welchem schrittweise eine immer dicker werdende Platinschicht aufgedampft worden ist, durchgeführt. Die entsprechenden Stromtransienten, die durch die Wasserstoffexposition von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  für jeweils zweimal 20 s pro Transiente entstehen, sind in Abbildung 4.40 dargestellt.

Die Messreihe ist mit einer 22 nm dicken Goldschicht auf der Oxidoberfläche begonnen worden. Die dazugehörige Stromtransiente weist eine durch die Wasserstoffexposition induzierte, rechteckige Struktur auf, die bereits im Kapitel 4.1.1.1 diskutiert worden ist. Anders als bei den Transienten des Ta/TaOX/Pt+Au-Detektors (Abbildung 4.38), wo sich der Stromverlauf mit der Goldschichtdicke stark verändert und deshalb der Maßstab der y-Achse auch angepaßt wird, ändert sich bei den Transienten des Ta/TaOX/Au+Pt-Detektors nur sehr wenig. So bleibt nach dem Aufdampfen von 0,65 nm Platin die Höhe des induzierten Stromes sowie die rechteckige Struktur erhalten. Der einzige Unterschied zwischen der Transiente auf der Goldoberfläche und den Transienten auf den Gold/Platin-Oberflächen liegt in den abgerundeten Kanten beim Beginn und Beenden der H-Exposition.

Auch das weitere Aufdampfen von Platin hat keinen entscheidenden Einfluss auf die H-induzierten Ströme. Erst bei einer Platinschichtdicke von 10,75 nm auf dem Ta/TaOX/Au-Kontakt wird der H-induzierte Strom mit ca. 50 pA etwas kleiner als zu Beginn der Messreihe. Obwohl neben den kleineren Strömen auch das Signal/Rausch-Verhältnis zu-

nimmt, ist der rechteckige Stromverlauf noch erkennbar.

Bei den entsprechenden Wasserstoffexperimenten auf dem Ta/TaOX/Pt+Au-Kontakt hat sich bereits nach der Deposition von 1,3 nm Gold die Transiente grundlegend geändert, während bei den Experimenten auf dem Ta/TaOX/Au+Pt-Detektor nach über 10 nm Platin noch keine für Platin charakteristische Transienten detektiert werden konnten. Von Haftel *et al.* [HRFH96] sind Untersuchungen zum Wachstum von Pt auf Au(100) und Au auf Pt(100) durchgeführt worden. Es wird davon berichtet, dass Gold ab einer Bedeckung von 0,5 Monolagen Schicht für Schicht auf dem Platin aufwächst. Im umgekehrten Fall wächst Platin nicht schichtweise auf dem Gold auf, sondern Platinatome dringen in die Goldschicht ein, sodass es zu einem Austausch von Gold- und Platinatomen kommt. Aus diesem Grund entsteht an der Oberfläche eine Mischphase aus Gold- und Platinatomen mit einem von der Platinschichtdicke abhängigen Anteil an Goldatomen auf der Oberfläche.

Zwar besteht die Oberfläche der verwendeten MIM-Detektoren nicht aus einer (100)-Oberfläche, auf die Gold bzw. Platin aufgedampft worden ist, aber die experimentellen Ergebnisse könnten für ähnliche Effekte sprechen. Besonders der Befund, dass nach einer theoretischen Platinschichtdicke von 10 nm<sup>8</sup> auf dem Ta/TaOX/Au-Kontakt noch eine für Gold charakteristische Transiente detektiert wird.

Theoretisch würde man bei einer Oberfläche aus Gold- und Platinatomen eine Überlagerung der beiden bekannten Transienten mit den jeweiligen Merkmalen erwarten. Da die Barrierenhöhe an der TaOx/Au-Grenzfläche mit 1,7 eV sogar um 0,3 eV kleiner ist als die an der TaOx/Pt-Grenzfläche, müßte der Peak nach Beenden der H-Exposition noch höher sein als der auf reinem Platin, zumal dieser Peak auch nicht durch die Goldtransiente überlagert wäre, da dieser nur auf Platin und nicht auf Gold beobachtet wird. Dass der von den Transienten auf Platin bekannte Peak zu Beginn der H-Exposition nicht zu sehen ist, könnte noch auf Grund der höheren Barriere für Löcher an der TaOx/Au-Grenzfläche und der Überlagerung durch die Goldtransiente erklärt werden.

Da aber keine Merkmale der Platintransienten beobachtet werden, kann daraus gefolgert werden, dass die Energien der wasserstoffinduzierten Ladungsträger auf Gold höher sind als die auf Platin. Dieses Resultat würde jedoch gegen die Ergebnisse aus den Bias-Abhängigkeiten (Kapitel 4.1.2 und 4.2.3) sprechen, bei welchen die Ladungsträger auf Platin deutlich höhere Anregungstemperaturen aufweisen.

Bei dem Ta/TaOx/Au+Pt-Experiment befindet sich wahrscheinlich nur Gold an der Grenzfläche zum Oxid, weil es unwahrscheinlich ist, dass sich Platin auf Grund der 22 nm dicken Goldschicht durch Austauschprozesse an der Oxidgrenzfläche ansammelt. Somit kann sich auch der Wasserstoff nicht an der Oxidgrenzfläche ansammeln und heiße Ladungsträger auslösen, weil solche Effekte bisher nur auf Platin und Palladium [SED05] und

<sup>8</sup>Falls ein Gold/Platin-Austausch stattfindet, kann die Schichtdicke nicht eindeutig angegeben werden.

nicht auf Gold beobachtet worden sind. Die in diesem Kapitel dargestellten experimentellen Ergebnisse ließen sich jedoch erklären, wenn Aufladungsprozesse an der TaOx/Pt-Grenzfläche die Quelle für die detektierten Ströme im Falle der Pt-Topoelektrode wären und nicht unbedingt Reaktionen auf der Platinoberfläche.

### 4.4 Experimente auf Ta/TaOx/Ag-Detektoren

Neben den bereits vorgestellten Experimenten und Ergebnissen sind auch Wasserstoffexperimente auf Ta/TaOx/Ag-Schichtsystemen durchgeführt worden, welche in diesem Kapitel zusammengefasst dargestellt werden sollen.

In Abbildung 4.41 sind Stromtransienten bei drei unterschiedlichen Wasserstoffflüssen dargestellt. Dabei ist auch wie bei allen anderen beschriebenen Experimenten der H-Fluss zwei Mal für jeweils 20 s auf die Silberoberfläche gerichtet worden. Zu Beginn der H-Exposition ist zunächst ein scharfer Peak nach oben zu beobachten, der sehr schnell abklingt und in einen konstanten Plateaustrom übergeht. Nach Beenden der H-Exposition ist auch ein Peak in negative Richtung zu sehen, wobei das Abklingverhalten kaum zu erkennen ist. Insgesamt sind diese Peaks im Vergleich zu den Transienten bei Platin kaum ausgeprägt und könnten eher als Nadeln bezeichnet werden.

Abgesehen von den Peaks ähneln diese Transienten sehr den Transienten bei den Wasserstoff/Gold-Wechselwirkungen, die mit einem rechteckigen Stromverlauf beschrieben werden können. Da die Peaks zu Beginn der H-Exposition auftreten, werden diese vermutlich durch die Adsorption verursacht. Ob diese Annahme bestätigt werden kann, soll mit Hilfe von Berechnungen an Hand der drei Gleichungen 4.4 - 4.6 ermittelt werden.

Für den präexponentiellen Faktor wird auch hier  $\nu = 10^{13}$  Hz angenommen. Die Haftwahrscheinlichkeit  $S$  für atomaren Wasserstoff auf Silber wird mit 0,65 [DN03a] angegeben. Die maximale Anzahl der Adsorptionsplätze für atomaren Wasserstoff auf polykristallinem Silber ergibt sich zu  $\Theta = 1,38 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [LP95]. Für die Aktivierungsenergie bei der molekularen Desorption werden Werte von  $E_a = 0,30 \text{ eV}$  [DN03a] bis  $E_a = 0,43 \text{ eV}$  [LP95] angegeben. Für die Kinetikberechnungen ist ein Wert von 0,43 eV angenommen worden.

Um die experimentellen Bedingungen möglichst gut wiederzugeben, ist auch bei den Berechnungen in den Zeiten zwischen 0-10 s, 30-40 s und 60-80 s der Fluss auf 0 gesetzt worden. Die Anzahl der aus der Berechnung resultierenden Reaktionsereignisse gegen die Zeit für einen Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Atomen cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ist in Abbildung 4.42 dargestellt. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass, sobald die Wasserstoffatome auf die Oberfläche gerichtet werden, die Anzahl der Adsorptions- sowie der LH-Ereignisse instantan ansteigen. Dabei nimmt die Anzahl der Adsorptionsereignisse von 0 auf  $1,62 \cdot 10^{14} \cdot \text{s}^{-1}$  zu

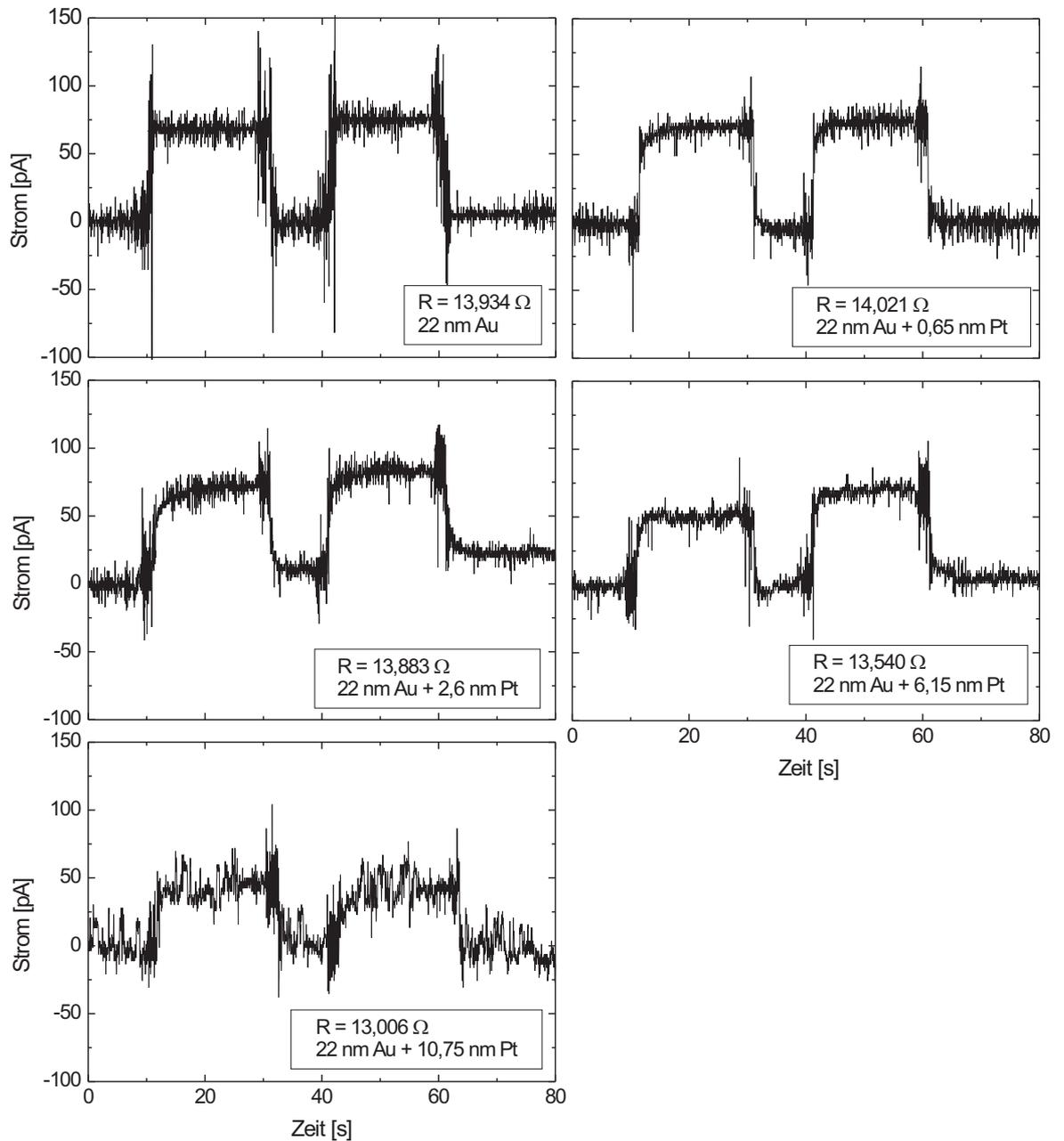


Abbildung 4.40: Wasserstoffinduzierte Stromtransienten auf einem Ta/TaOX/Au-Kontakt, auf welchem nach und nach eine immer dickere Platinschicht aufgedampft worden ist.

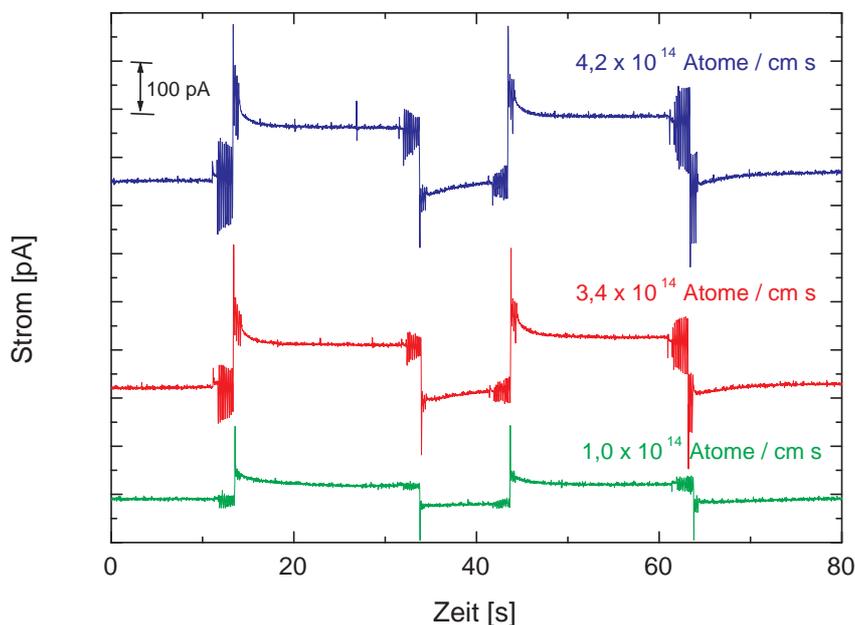


Abbildung 4.41: Wasserstoffinduzierte Stromtransienten auf einem Ta/TaOX/Ag-Kontakt bei 300 K und unterschiedlichen H-Flüssen.

und bleibt während der 20 s langen Expositionsphase konstant bei diesem Wert. Bei der Anzahl der LH-Ereignisse verhält es sich ähnlich. Die Anzahl der LH-Ereignisse ist mit  $0,81 \cdot 10^{14} \cdot \text{s}^{-1}$  jedoch halb so groß wie die Anzahl der Adsorptionsereignisse, da pro einem Desorptionsereignis nach dem LH-Mechanismus zwei Adsorptionsplätze frei werden

Laut der Kinetik-Berechnung finden ER-Ereignisse jedoch kaum statt. Der Grund dafür ist, dass die Bedeckung bei 300 K mit  $2,36 \cdot 10^{12}$  Atomen relativ gering ist und somit die Wahrscheinlichkeit für ER-Reaktionen ebenfalls gering ist. Außerdem ist die Aktivierungsenergie für die Desorption nach dem LH-Mechanismus so klein, dass diese bei 300 K leicht überwunden werden kann.

Auf Grund der Kinetik-Berechnungen kommen LH-Reaktionsereignisse sowie Adsorptionsereignisse als Quelle für die während der Experimente detektierten Gleichgewichtsströme in Frage. Zu welchem Anteil der Strom durch die beiden Oberflächenereignisse induziert wird, ist aus der Kinetikbetrachtung nicht zugänglich. Das Auftreten der Peaks zu Beginn der H-Exposition ist wahrscheinlich auf Adsorptionsereignisse zurückzuführen.

Die gesamte Flussabhängigkeit des Chemostromes in einem Bereich von 0 bis  $4,2 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ist in Abbildung 4.43 dargestellt. Man erkennt einen linearen Zusammenhang zwischen dem H-Fluss und dem Chemostrom, sowohl für die Peakhöhen

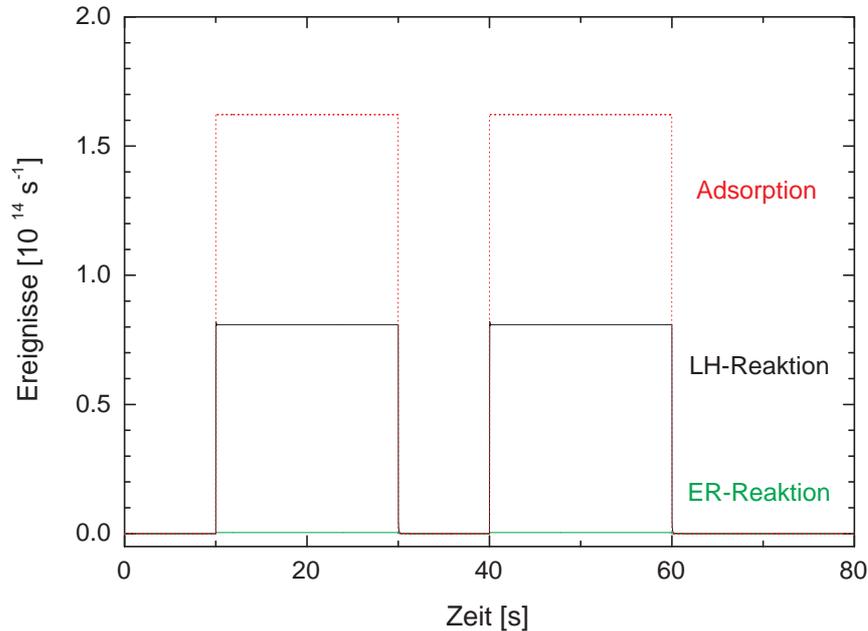


Abbildung 4.42: Berechnete Reaktionsereignisse auf einer Silberoberfläche bei einem Wasserstofffluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

zu Beginn der H-Exposition als auch für den Plateaustrom. Jedoch steigen die induzierten Peakhöhen etwas stärker mit dem Fluss an als die Plateaströme, was aus den Steigungen der linearen Fits ersichtlich ist. Die Steigungen sind beim Plateaustrom  $24 \text{ pA} / 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und bei den Peakhöhen  $49 \text{ pA} / 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  gegenüber einer Steigung von  $96 \text{ pA} / 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  bei den entsprechenden Experimenten auf Gold (Abbildung 4.4).

Es ergibt sich auch eine etwas kleinere Elektronenausbeute von  $1,4 \cdot 10^{-5}$  pro H-Atom bei den Plateaströmen und  $3,0 \cdot 10^{-5}$  pro H-Atom bei den Peakhöhen als bei den Plateaströmen auf Gold. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die detektierten Chemoströme auf Silber kleiner sind als auf Gold, obwohl man auf Grund der niedrigeren Barriere größere Signale erwarten würde. Die Struktur der Barriere ist auch bei den Ta/TaOx/Ag-Tunnelsystemen nicht vermessen worden, aber aus dem Austrittsarbeitvergleich zwischen Silber und Gold können Rückschlüsse auf die Barrierenhöhe gezogen werden. Die Austrittsarbeit bei der (111)-Oberfläche von Silber wird mit  $4,46 \text{ eV}$  [CM82] angegeben und ist somit ca.  $0,8 - 1,0 \text{ eV}$  kleiner als die von Gold. In erster Näherung kann eine Barrierencharakteristik angenommen werden, wie sie in Abbildung 4.44 dargestellt ist.

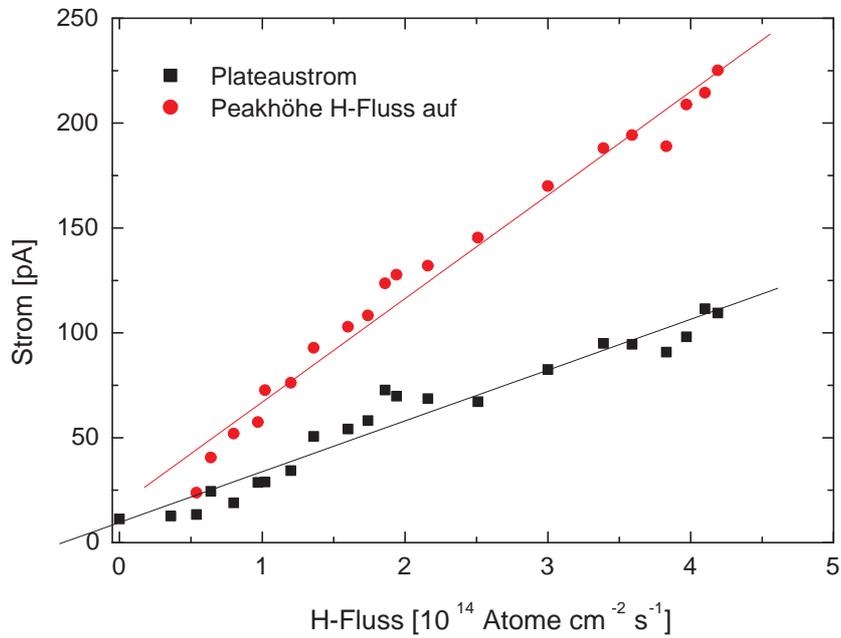


Abbildung 4.43: Flussabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme auf einem Ta/TaOX/Ag-Kontakt bei 300 K mit den entsprechenden linearen Fits.

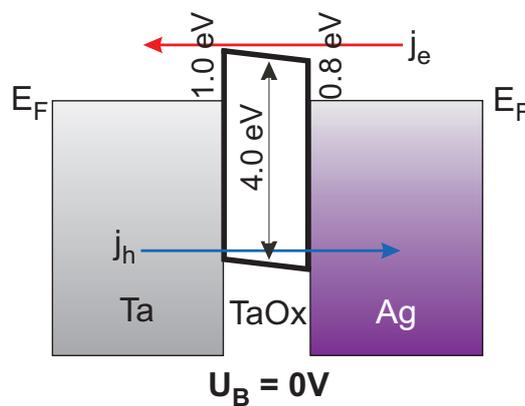


Abbildung 4.44: Barrierenstruktur des Ta/TaOX/Ag-Kontaktes bei 0 V Bias-Spannung.

Bei anderen Messungen ist festgestellt worden, dass die detektierten Chemoströme auf den Metallschichten direkt nach Beenden des Aufdampfens kleiner sind als bei den Metalloberflächen, die Zeit hatten zu relaxieren. Das ist besonders bei den Goldfilmen an Hand von Widerstandsmessungen beobachtet worden. Dabei ist der Widerstand 24 Stunden nach Beenden des Aufdampfens um 40-50 % gegenüber dem Wert beim Beenden des Aufdampfens gesunken. Das würde dafür sprechen, dass bei raueren Metalloberflächen die induzierten Chemoströme kleiner sind.

Ein Indiz dafür, dass das Silber auf dem Tantaloxid rauher aufwächst als Gold, liefern Messungen des Filmwiderstandes beim Aufdampfen. Bei Raumtemperatur muß ein Vielfaches an Material gegenüber dem Aufdampfen bei tiefen Temperaturen verdampft werden, um einen geschlossenen Film zu erhalten. Aus diesem Grund sind die Silberschichten bei 100 K Substrattemperatur hergestellt worden. Diese Silberfilme haben anschließend bei Raumtemperatur einen Widerstand von  $70 \Omega$  bei einer Schichtdicke von 15 nm besessen.

Auch für MIM-Systeme mit Silberoberflächen ist die Temperaturabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme untersucht worden. Einige Transienten, die beim Kühlen des MIM-Detektors aufgenommen worden sind, sind in Abbildung 4.45 dargestellt. Dabei ist zu sehen, dass der Peak zu Beginn der H-Exposition ab einer bestimmten Temperatur an Höhe zunimmt und sich gleichzeitig die Peakbreite erhöht. Während bei Temperaturen über 160 K die Peakhöhen bei den jeweiligen zwei Expositionszeiten annähernd gleich gewesen sind, kann bei Temperaturen unter 160 K beobachtet werden, dass die Peakhöhe bei der zweiten Expositionsphase jeweils kleiner ist als bei der ersten.

Wie die Peaks zu Beginn der H-Exposition nehmen auch die Peaks nach der H-Exposition, welche in negative Richtung zeigen und somit Löcher widerspiegeln, mit sinkender Temperatur an Breite zu. Durch diese Peakverbreiterung, welche mit einer Erhöhung der Zeitkonstanten einhergeht, klingt der Peak ab Temperaturen unter 160 K in den 10 s, in denen keine Wasserstoffatome auf die Probe gerichtet werden nicht schnell genug ab, um das Ausgangsniveau des Stromes zu erreichen. Das heißt, dass sich zum Zeitpunkt der erneuten H-Exposition noch einige Atome auf der Oberfläche befinden, wodurch nicht die gleiche Anzahl an H-Atomen auf der Oberfläche adsorbieren kann wie bei der ersten Expositionsphase. Das würde die Abnahme der Peakhöhen bei der zweiten Expositionsphase erklären.

Für Temperaturen unter 150 K nimmt auch die Peakhöhe, sowohl zu Beginn als auch nach Beenden der H-Exposition, mit sinkender Temperatur wieder ab. Durch die Abnahme der Peakhöhe bei gleichzeitiger Verbreiterung der Peaks kann ab 120 K nur noch ein rechteckiger Verlauf des Stromes detektiert werden, welcher sich kaum vom Photostrom unterscheidet.

Aus den Peakbreiten sind auch hier die Zeitkonstanten ermittelt worden. Bei 190 K

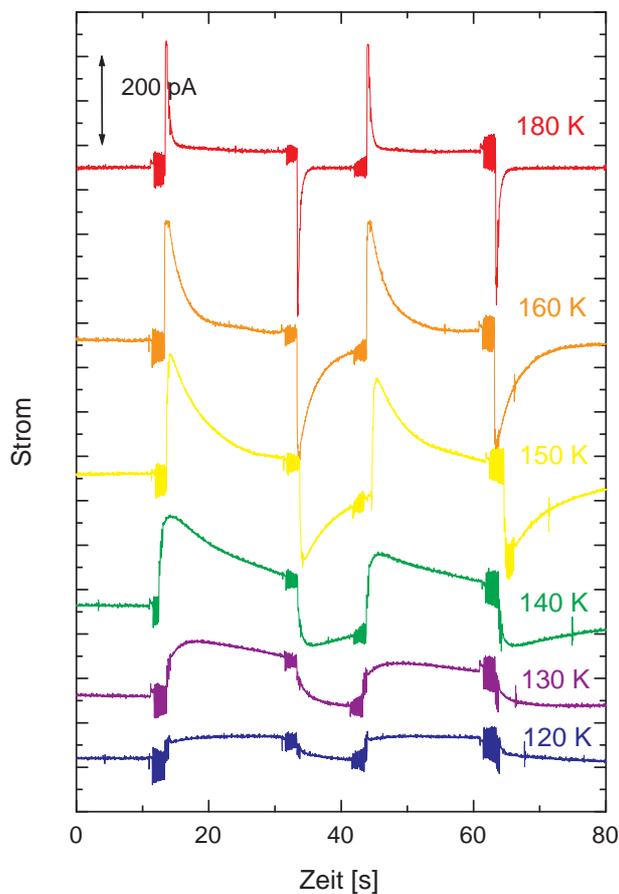


Abbildung 4.45: Wasserstoffinduzierte Stromtransienten auf einem Ta/TaOX/Ag-Kontakt bei unterschiedlichen Temperaturen und einem konstanten H-Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

ergibt sich eine Zeitkonstante von 0,3 s. Diese steigt exponentiell mit sinkender Temperatur auf einen Wert von 17,3 s bei 140 K an. Ähnliche Zeitkonstanten sind auch bei den Wechselwirkungen von Wasserstoff mit der Goldoberfläche im selben Temperaturbereich festgestellt worden (Kapitel 4.1.3). Dieser Zusammenhang würde dafür sprechen, dass auf beiden Metalloberflächen die gleichen Reaktionen ablaufen. Somit werden auch auf Silber HA-Reaktionsereignisse auf der Oberfläche der Auslöser für die detektierten Strompeaks sein.

Um einen besseren Überblick über die induzierten Ströme zu bekommen, ist in Abbildung 4.46 die gesamte Temperaturabhängigkeit des Chemostromes dargestellt. Im gesamten dargestellten Temperaturbereich (100-300 K) ist die Höhe des Plateaustromes annähernd unabhängig von der Temperatur. Bei den Peaks zu Beginn der H-Exposition

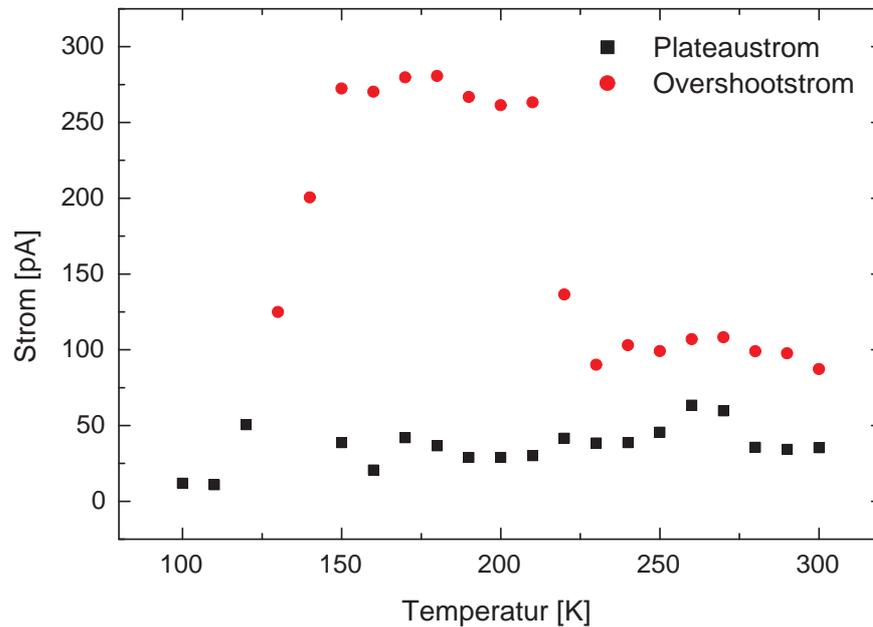


Abbildung 4.46: Temperaturabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme auf einem Ta/TaOX/Ag-Kontakt bei einem H-Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

ist jedoch eine deutliche Temperaturabhängigkeit sichtbar. Dabei bleiben die Peakhöhen von 300 bis 230 K im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Ab 230 bis 210 K nimmt die Höhe der Peakströme zu und bleibt anschließend in einem Temperaturbereich von 210 bis 150 K bei konstanter Höhe, bis bei einer Temperatur unter 150 K die Höhen der Peakströme wieder abnehmen, bis diese nicht mehr detektiert werden. Zwischen 210 und 150 K erreichen die Peakströme Höhen von 275 pA und sind somit ca. 175 pA höher als die Peaks in den übrigen Temperaturbereichen.

Der Temperaturbereich, in dem die Peakströme ausgeprägter sind, liegt im und etwas über der Desorptionstemperatur des Wasserstoff von der Silberoberfläche. Das Maximum des Desorptionspeaks von Wasserstoff auf Ag(111) liegt bei 162 K [DN03b]. Somit scheint auch auf Silber bei Temperaturen um die Desorptionstemperatur die Oberflächenbedeckung so zu sein, dass nur bestimmte Oberflächenprozesse ablaufen. Zusammen mit der Betrachtung der Zeitkonstanten der Peakströme, die auf Diffusionsprozesse hinweisen, sprechen die experimentellen Ergebnisse für Reaktionen nach dem hot-atom Mechanismus als Quelle für die elektronischen Anregungen. Experimente zu H/D-Abstraktionsreaktionen bestätigen, dass hot-atom Reaktionen auch auf Silberoberflächen [KVK04] stattfinden.

Wie auf den anderen Metallen, Gold und Platin, können auch auf Silber keine  $H_2$  induzierten Chemoströme detektiert werden, was zu erwarten ist, da Wasserstoffmoleküle auf Silber nicht dissoziieren [SP93, LP95].

### 4.5 Experimente auf Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Detektoren

Um herauszufinden, welchen Einfluss der verwendete Tunnelkontakt selbst auf die detektierten Ströme der heißen Ladungsträger hat, sind Wasserstoffexperimente mit Al/AlO<sub>x</sub>/Au- statt Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Detektoren durchgeführt worden. Dabei ist von Aluminium als Basiselektrode ausgegangen worden und hat diese ebenfalls elektrochemisch oxidiert. Somit unterscheiden sich diese MIM-Detektoren in der Basiselektrode und dem Oxid von den Ta/TaO<sub>x</sub>-Detektoren, die Topelektrode Gold ist bei beiden Detektortypen gleich.

Bei dieser Messreihe ist ebenfalls mit Experimenten bei Raumtemperatur begonnen worden, jedoch konnten bei dieser Temperatur keine wasserstoffinduzierten Ströme detektiert werden. Da von den Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Detektoren bereits bekannt gewesen ist, dass die rechteckigen wasserstoffinduzierten Transienten mit sinkender Temperatur in eine andere Form der Stromtransiente übergehen, ist der Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Kontakt gekühlt worden. Einige der beim Herabsetzen der Temperatur aufgenommenen Stromtransienten sind in Abbildung 4.47 dargestellt.

So ist bei einer Substrattemperatur von 190 K zu Beginn der H-Exposition ein deutlicher Strompeak zu sehen, der ebenfalls nach Schließen des Shutters mit umgekehrter Polarität auftaucht. Bei weiterem Erniedrigen der Temperatur nehmen die Peaks an Höhe und Breite zu. Bis zu einer Temperatur von 140 K klingt der anfängliche Strompeak schnell genug ab, um noch während der 20 s andauernden Expositionszeit die Ausgangshöhe des Basistromes (Leckstromes) zu erreichen. Dadurch, dass der H-induzierte Strompeak ab 140 K wieder an Höhe abgenommen aber weiterhin an Breite zugenommen hat, ist bereits bei 130 K der Peak so breit, dass der Ausgangsstromwert nicht mehr erreicht wird. Das führt dazu, dass bei einer Temperatur von 100 K ein nahezu rechteckiger H-induzierter Stromverlauf detektiert wird. Bei dieser Temperatur ist kein Abklingverhalten des anfänglichen Peaks mehr zu beobachten.

Neben den Peaks zu Beginn der H-Exposition treten auch Peaks nach Beenden der Exposition auf, die jedoch in negative Richtung weisen. Diese Peaks zeigen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Peaks zu Beginn der Exposition. Das heisst, die Peaks werden mit abnehmender Substrattemperatur höher und ab einer bestimmten Temperatur wieder kleiner. Die Peakbreite dagegen nimmt stetig zu, bis bei 120 K kein Peak nach Beenden der H-Exposition detektiert wird. Da ab dieser Temperatur keine Peaks in negative Richtung auftreten, die Peaks in positive Richtung aber noch detektiert werden

können, besteht zwischen den Peaks zu Beginn und nach Beenden der H-Exposition eine andere Temperaturabhängigkeit. Die Peaks in negative Richtung sind ebenfalls auf den Ta/TaOx/Au-Substraten beobachtet worden (siehe Kapitel 4.1.3). Jedoch kann für das Auftreten der Peaks keine Oberflächenreaktion als Quelle ausfindig gemacht werden.

Zu einem besseren Überblick über die wasserstoffinduzierten Ströme ist in Abbildung 4.48 die gesamte Temperaturabhängigkeit in einem Temperaturbereich von 85 bis 220 K dargestellt. In dieser Darstellung ist sehr gut zu sehen, dass die Peakhöhen mit sinkender Temperatur zunehmen, ein Maximum erreichen und wieder abnehmen. So steigt der induzierte Strom von 110 pA bei 220 K auf 335 pA bei 150 K an. Bei 150 K wird somit der höchste H-induzierte Strom detektiert. Mit weiterer Temperaturabnahme wird der induzierte Strom wieder kleiner, bis bei 85 K lediglich ein Strom von 80 pA detektiert wird.

Die Messungen sprechen dafür, dass das Grundsubstrat Al/AlOx bzw. Ta/TaOx keinen Einfluss auf die Oberflächenreaktionen auf dem Deckmetall hat. So treten die Peaks bzw. Overshootströme bei den Ta/TaOx/Au-Detektoren in einem Temperaturbereich von 110 bis 220 K mit einem Maximum bei 180 K auf. Dabei erhöht sich der induzierte Strom beim Maximum auf das Vierfache des Stromes von 220 K, während sich bei den Al/AlOx/Au-Detektoren bis zum Maximum der Strom nur verdreifacht hat. Der entscheidende Unterschied zwischen den wasserstoffinduzierten Strömen auf den Al/AlOx/Au- und den Ta/TaOx/Au-Kontakten liegt jedoch in den Plateaströmen bzw. den Strömen bei Raumtemperatur, welche bei den Al/AlOx/Au-Kontakten nicht detektiert werden.

Dieser Unterschied kann auf eine andere Barrierencharakteristik bei den Al/AlOx/Au-Kontakten zurückgeführt werden. Bei den hier verwendeten Al/AlOx/Au-Kontakten sind zwar keine Untersuchungen bezüglich ihrer Barrierenhöhen durchgeführt worden, aber aus anderen Messungen kann die Barrierencharakteristik abgeleitet werden. So ergeben sich aus Messungen an Al/AlOx/Ag-Kontakten [Die03], bei welchen das Einsetzen des Fowler-Nordheim-Tunnels ermittelt wurde, Barrierenhöhen von 2,05 eV an der Al/AlOx-Grenzfläche und 2,71 eV an der AlOx/Au-Grenzfläche. Mit einer Bandlücke von 8,3 eV [Han72] und den beiden Barrierenhöhen ergibt sich der in Abbildung 4.49 links dargestellte Tunnelkontakt. Aus dieser Barrierencharakteristik lässt sich nun auch die Barrierenhöhe an der AlOx/Au-Grenzfläche durch den Vergleich der Austrittsarbeiten zwischen Silber und Gold abschätzen. Mit Werten von 5,22 - 5,4 eV [SP69, XD99] besitzt Gold eine um 0,8 - 1,0 eV höhere Austrittsarbeit als Silber, was zur Folge hat, dass auch die Barrierenhöhe an der AlOx/Au-Grenzfläche höher sein wird. Für diese Barriere ist somit eine Höhe von 3,6 eV angenommen worden. Die abgeleitete Barrierenstruktur des Al/AlOx/Au-Detektors ist in Abbildung 4.49 rechts skizziert.

Im Gegensatz zu den Ta/TaOx/Metall-Kontakten, bei welchen die schräge asymmetri-

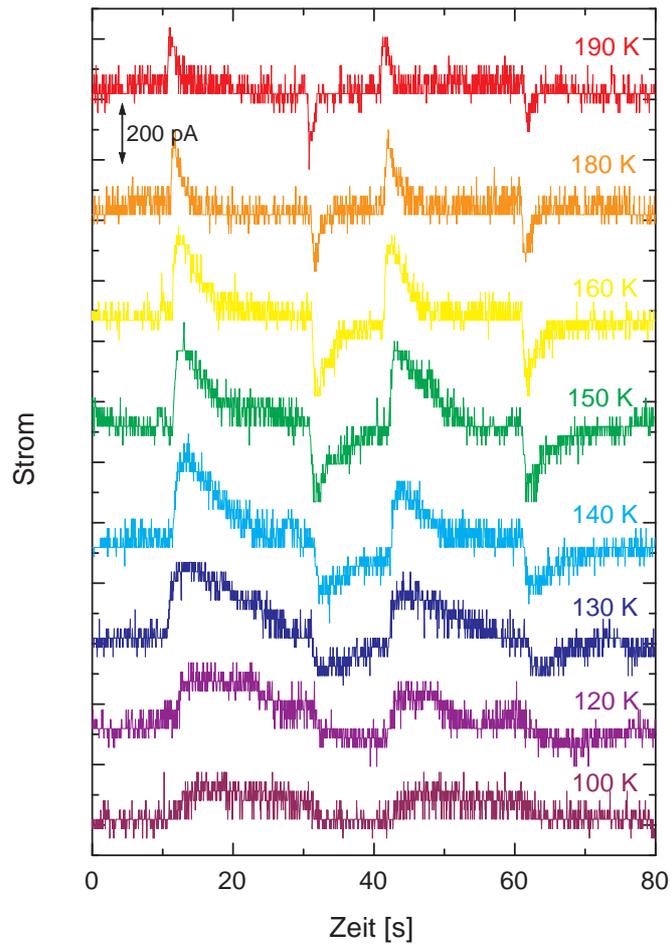


Abbildung 4.47: Wasserstoffinduzierte Stromtransienten auf einem Al/AlOX/Au-Kontakt bei einem H-Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  und unterschiedlichen Proben Temperaturen.

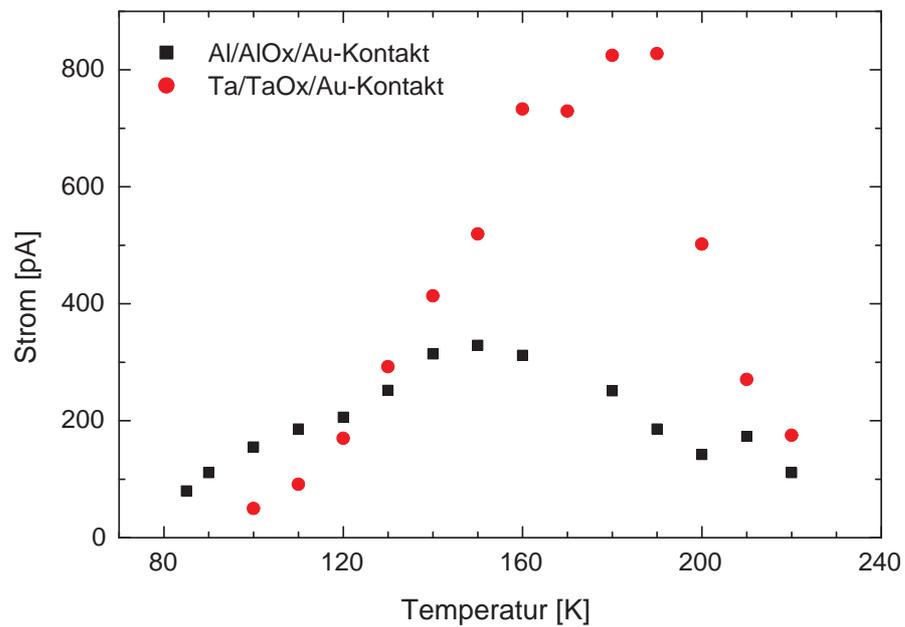


Abbildung 4.48: Temperaturabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme auf einem Al/AlOx/Au- und Ta/TaOx/Au-Schichtsystem bei einem H-Fluss von  $2,5 \cdot 10^{14}$  Atomen  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

sche Barrierenstruktur bereits bei einer Anregungsenergie über 1 eV beginnt, setzt bei den Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Detektoren das erleichterte Tunneln für Elektronen erst bei Energien über 2,05 eV ein. Diese Differenz von über 1 eV in der Barrierenhöhe für heiße Elektronen ist die Ursache dafür, dass bei den Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Detektoren bei Raumtemperatur kein wasserstoffinduzierter Strom detektiert werden kann. Somit müssen die heißen Elektronen, welche auf den Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Kontakten Tunnelströme auslösen, vornehmlich Energien unter 2 eV besitzen. Dieser experimentelle Befund bestätigt die Resultate aus Kapitel 4.1.2, dass die Energien der detektierten H-induzierten heißen Elektronen zwischen 1,15 und 1,65 eV liegen.

Da aber bei Temperaturen unter 220 K auf den Al/AlO<sub>x</sub>-Systemen H-induzierte Signale in Form von Peakströmen detektiert werden können, müssen diese heißen Elektronen Energien größer als 2,1 eV haben. Dafür, dass die Anregungsenergien so hoch sind, sprechen auch Messungen an Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Kontakten, bei welchen eine Biasspannung an den Detektor gelegt wird. Bei diesen Messungen konnte der wasserstoffinduzierte Strompeak zu Beginn der H-Exposition bei 180 K Substrattemperatur erst bei einer Biasspannung von -1,1 V unterdrückt werden. Wenn derart große Biasspannungen nötig sind, um das chemisch induzierte Signal umzupolen, so deutet das auf eine hohe Energie der Ladungsträger [KPH<sup>+</sup>08] hin. Im Vergleich dazu ist bei den Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Detektoren ein Umpolen des Stromes bei Raumtemperatur schon bei einer Biasspannung von -0,075 V zu beobachten.

Auf Grund der hohen Energie der Ladungsträger findet bei den Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Kontakten mit einer Barrierenhöhe von 1,7 eV der Transport der heißen Elektronen über das Leitungsband des Oxids statt. Einen Hinweis auf die maximale Energie der heißen Elektronen liefert die oben erwähnte Tatsache, dass sich die Overshootströme bei den Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Detektoren bis zum Maximum verdreifachen und nicht vervierfachen, wie es bei den Ta/TaO<sub>x</sub>/Au-Kontakten der Fall ist. Aus den etwas kleineren Strömen bei den Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Kontakten kann geschlossen werden, dass die heißen Elektronen durch das Oxid tunneln müssen und somit die Energien der heißen Elektronen noch im Bereich der schrägen Tunnelbarriere (< 3,6 eV) liegen.

Eine genauere Abschätzung der Energie der überwiegend detektierten heißen Elektronen kann vorgenommen werden, wenn angenommen wird, dass sich bei einem Transport über die Tunnelbarriere die Höhe der Overshootströme bis zum Maximum vervierfacht. Da aber bei den Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Detektoren nur ein Verdreifachen der Ströme detektiert wird und die Barrierenhöhe mit 3,6 eV bekannt ist, kann berechnet werden, bei welcher Überschussenergie ein um 25 % kleinerer Strom resultiert. Aus dem Vergleich der Tunnelwahrscheinlichkeiten durch TaO<sub>x</sub> und AlO<sub>x</sub> ergibt sich, dass die Energie der heißen Elektronen bei ca. 3,5 eV liegen sollte. Geht man davon aus, dass die Adsorptionsenergie von atomarem Wasserstoff auf Edelmetallen zwischen 1 und 2 eV liegt und dass diese

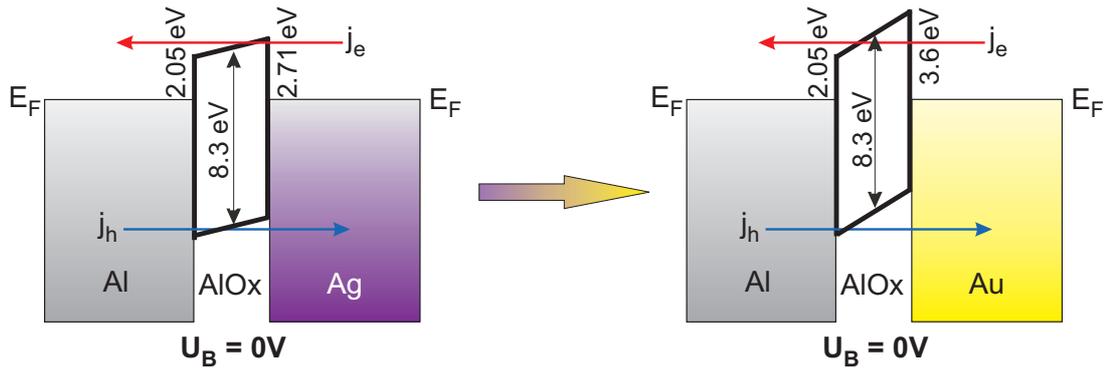


Abbildung 4.49: **Links:** Die für einen Al/AlOx/Ag-Kontakt ermittelte Barrierencharakteristik [Die03]. **Rechts:** Für einen Al/AlOx/Au-Kontakt abgeleiteten Barrierenhöhen.

Energie bei der HA-Reaktion nur ein Mal aufgebracht werden muss, ist eine Überschussenergie nach der H<sub>2</sub>-Bildung von 2,5 - 3,5 eV realistisch.

Neben den Experimenten bei variierender Substrattemperatur sind auch Experimente bei unterschiedlichen Wasserstoffflüssen durchgeführt worden. Da bei Raumtemperatur keine H-induzierten Ströme detektiert werden können, sind diese Messungen bei 177 K vorgenommen worden. In Abbildung 4.50 sind drei Transienten bei unterschiedlichen H-Flüssen dargestellt. Man erkennt, dass direkt nach Beginn der H-Exposition der Strom stark ansteigt. Was nicht verwundert ist, dass die Höhe der induzierten Peaks mit steigendem H-Fluss zunimmt. Bei einem höheren Fluss kommen mehr H-Atome auf die Oberfläche, die adsorbieren oder reagieren können. Auffällig ist, dass obwohl die Peakhöhen sich mit dem Fluss ändern, die Peakbreiten annähernd gleich bleiben.

Bei den Peaks in Form von Lochströmen, die nach dem Beenden der H-Exposition auftreten, ist ein ähnliches Verhalten sichtbar. Mit höherem Fluss steigt auch die Höhe der Peaks an, während sich die Breite der Peaks mit dem Fluss kaum ändert. Eigentlich würde man erwarten, dass diese Peaks auf Grund der sehr hohen Barriere für Löcher von über 4,7 eV nicht mehr detektiert werden könnten. Aus den bisherigen Experimenten gibt es keine Hinweise auf die Quelle dieser Peaks. Oberflächenreaktionen als Ursache dieser Peaks können auch ausgeschlossen werden, da nach Beenden der H-Exposition nur die LH-Reaktion in Frage kommt und diese Elektronen hervorruft. Somit bleibt die Ursache dieser Peaks weiterhin ungeklärt.

Die gesamte Flussabhängigkeit der induzierten Peakhöhen, sowohl der Peaks zu Beginn als auch nach Beenden der H-Exposition, ist in Abbildung 4.51 dargestellt. Die Peaks nach Beenden der H-Exposition müssten dabei eigentlich negative Werte aufweisen, da diese durch einen Lochstrom bestimmt werden. Zum Zweck des besseren Vergleiches sind diese mit -1 multipliziert worden. Die Höhen der Peaks zu Beginn der H-Exposition nehmen et-

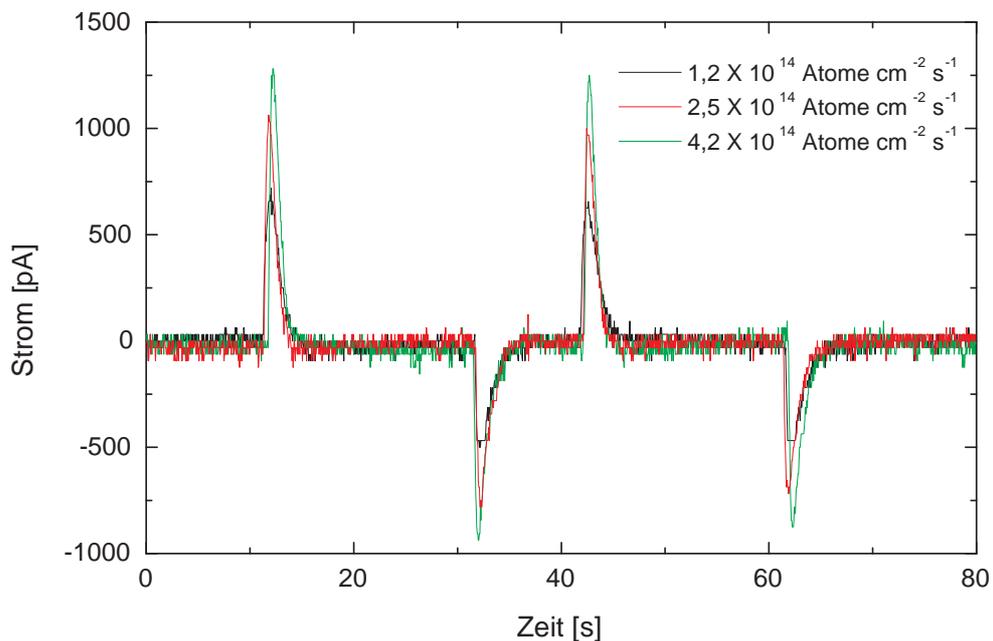


Abbildung 4.50: Wasserstoffinduzierte Stromtransienten auf einem Al/AlOx/Au-Kontakt bei 177 K und unterschiedlichen H-Flüssen.

was stärker mit steigendem H-Fluss zu als die Peakhöhen nach Beenden der H-Exposition. Beide Höhen der Peakarten zeigen dabei eine fast lineare Abhängigkeit vom Fluss. Erst bei Flüssen um  $4 \cdot 10^{14}$  Atome  $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ist zu beobachten, dass die induzierten Ströme nicht mehr mit dem Fluss ansteigen, sondern im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bleiben. Diese kann zumindest bei den Peaks zu Beginn der H-Exposition auf eine Sättigung der Oberfläche mit H-Atomen zurückgeführt werden.

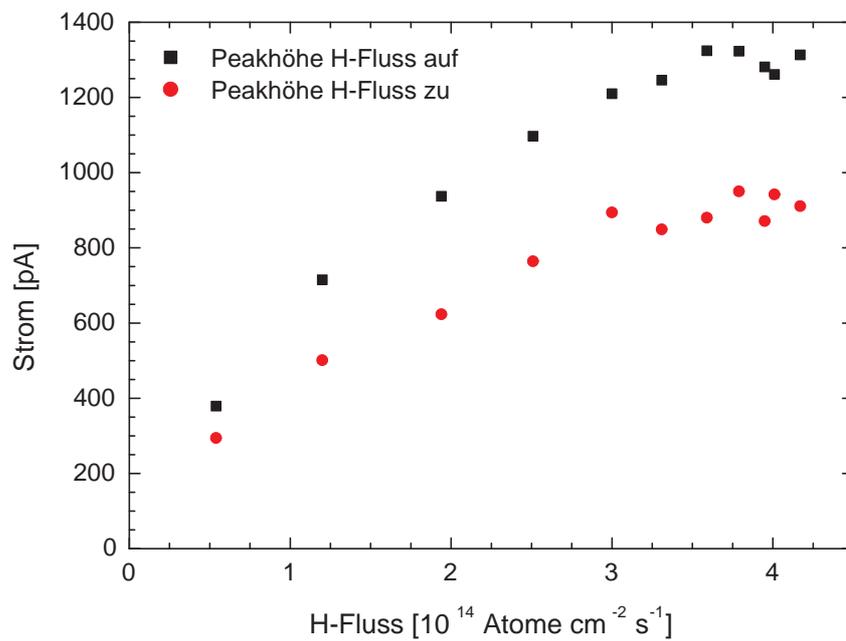


Abbildung 4.51: Flussabhängigkeit der wasserstoffinduzierten Ströme auf einem Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Kontakt bei 177 K.



## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Oberflächenreaktionen elektronische Anregungen in Metallen, welche als Substrat dienen, hervorrufen. Diese elektronischen Anregungen in Form von Elektron-Loch(e-h)-Paaren sind mit Metall-Isolator-Metall-Kontakten als Ströme detektiert worden. Dabei wurden hauptsächlich die durch die Wechselwirkungen von Wasserstoff- bzw. Deuteriumatomen mit Gold- und Platinoberflächen induzierten Ströme untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sollen nun hier zusammenfassend dargestellt werden:

- Wird der MIM-Detektor einem H-/D-Fluss ausgesetzt, dann werden abhängig vom Oberflächenmetall unterschiedliche Verläufe des Stromes detektiert, obwohl auf den Metalloberflächen die gleichen Reaktionen ablaufen können. Auf Goldoberflächen werden bei Raumtemperatur annähernd rechteckige Stromsignale durch den H-Fluss verursacht, während auf Platinoberflächen die induzierten Stromtransienten zu Beginn und nach Beenden der H-Exposition Peaks aufweisen. Zu Beginn der H-Exposition werden auf den Pt-Oberflächen Strompeaks in negative Richtung detektiert, die in einen Plateaustrom übergehen und nach Beenden der H-Exposition ebenfalls Strompeaks auftreten, jedoch in positive Richtung.
- Mit Hilfe der Kinetik konnte geklärt werden, dass die Exothermizität der unterschiedlichen Oberflächenreaktionen (Adsorption, LH-Reaktion und ER-Reaktion) abhängig vom Substrat unterschiedlich an die Freiheitsgrade der Metalloberfläche koppelt. So werden die bei den Goldsubstraten detektierten Ströme hauptsächlich durch die LH-Reaktion induziert. Aus der Betrachtung des Abklingverhaltens der Stromtransienten nach Beenden der H-Exposition konnte eine Reaktion zweiter Ordnung ermittelt werden, die die LH-Reaktion als Auslöser der detektierten Ströme bestätigt. Einen weiteren Hinweis, dass die detektierten Ströme durch Reaktionen auf der Goldoberfläche induziert werden, lieferten Messungen mit Deuterium, die einen deutlichen Isotopeneffekt aufwiesen.

Bei den Platinsubstraten konnten Oberflächenreaktionen nicht eindeutig als Quelle der induzierten Ströme ausfindig gemacht werden. Für Oberflächenreaktionen als

Auslöser heißer Ladungsträger spricht die Tatsache, dass der detektierte Stromverlauf durch die Kinetik der entsprechenden Reaktionen nachgebildet werden konnte. Dagegen spricht aber das Resultat aus der Betrachtung des Abklingverhaltens der detektierten Strompeaks, dem weder eine Reaktion erster noch zweiter Ordnung zugeordnet werden konnte. Weitere Argumente gegen Oberflächenreaktionen als Auslöser von e-h-Paaren sind, dass es auf den Platinsystemen kein Isotopeneffekt gibt und dass der Plateau- und Photostrom teilweise gleich sind.

- Durch eine schrittweise Änderung der Metallschichtdicke konnte geklärt werden, dass die detektierten Stromsignale durch heiße Elektronen induziert wurden. Bei dieser Messreihe wurde nach Verdopplung der Goldschichtdicke von 12 nm auf 25 nm nur noch 1/5 des anfänglichen H-induzierten Stromes gemessen. Diese Abnahme des Stromes konnte auf Elektron-Elektron-Streuung zurückgeführt werden, wobei die Elektronen eine mittlere freie Weglänge von 10 nm besaßen. Aus der mittleren freien Weglänge konnte eine Energie der heißen Elektronen zu 1,44 eV über  $E_F$  abgeschätzt werden. Somit lieferte diese Messreihe einen Hinweis dafür, dass die Energien der H-induzierten heißen Elektronen im Bereich der schrägen Tunnelbarriere des Ta/TaOx/Au-Detektors liegen müssen.
- Die entsprechenden Experimente auf den Platinoberflächen bei einer Zunahme der Schichtdicke von 5,8 auf 20 nm ergaben eine mittlere freie Weglänge der heißen Ladungsträger von 4,3 nm aus dem Abklingverhalten der Adsorptionspeaks zu Beginn der H-Exposition und 3,9 nm aus den Peaks nach Beenden der H-Exposition. Dass die mittlere freie Weglänge der Ladungsträger in Platin kleiner ist als in Gold, ist erwartet worden. Auf Grund der Anwesenheit von *d*-Bändern am Fermi-Niveau bei Platin sind die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen stärker als in Gold, wodurch die freie Weglänge verringert wird. Der Photo- wie auch der Plateaustrom ist nach der Schichtdickenänderung des Platins auf 30 % bzw. 10 % des zu Beginn der Messreihe detektierten Stromes gesunken. Das entspricht einer mittleren freien Weglänge von 7,5 nm beim Photostrom und 7,3 nm beim Plateaustrom.
- Aus der Höhe des induzierten Tunnelstroms konnte eine Elektronenausbeute für die jeweilige Reaktion angegeben werden. Für die LH-Reaktion, die auf Gold hauptsächlich für den induzierten Strom verantwortlich ist, konnte eine Elektronenausbeute von  $3 \cdot 10^{-5}$  pro LH-Reaktion ermittelt werden, wenn man davon ausgeht, dass zwei auf der Oberfläche ankommendes H-Atome nach dem LH-Mechanismus reagieren. Bei Platin dagegen variierte die Elektronenausbeute zwischen  $7 \cdot 10^{-5}$  bei den Peakströmen (Adsorption) und  $0,5 \cdot 10^{-5}$  bei den Plateaströmen (LH-Reaktion). Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass diese Ausbeuten aus den detektierten

---

Strömen berechnet worden sind, und somit nicht die Anzahl der in der Metalloberfläche ausgelösten e-h-Paare wiedergeben. Des Weiteren erschwert eine unterschiedlich hohe Tunnelbarriere an der TaOx/Au- bzw. TaOx/Pt-Grenzfläche einen direkten Vergleich der Elektronenausbeuten.

- Die Bauweise des Detektors ermöglicht eine energiselektive Detektion der induzierten Ladungsträger durch das Anlegen einer Biasspannung. So konnten Energieverteilungen für die im Metall ausgelösten e-h-Paare in Form von Anregungstemperaturen angegeben werden. Für die wasserstoffinduzierten Ladungsträger auf den Goldoberflächen ergaben sich Anregungstemperaturen von 1000 K für Elektronen und 1600 K für Löcher. Die Anregungstemperaturen für die deuteriuminduzierten e-h-Paare lagen bei 900 K für Elektronen und 1050 K für Löcher. Mit den beiden Werten für die Anregungstemperaturen konnten auch den experimentell ermittelten Isotopeneffekt von 4,5 sehr gut wiedergegeben werden. Des Weiteren konnte der Biasabhängigkeit der H-induzierten Ströme entnommen werden, dass die Energien der nachgewiesenen heißen Elektronen im Bereich von 1 bis 1,7 eV liegen müssen. Dieses haben Wasserstoffexperimente mit Al/AlOx/Au-Tunnelsystemen bestätigt, bei denen keine H-induzierten Tunnelströme bei Raumtemperatur detektiert werden konnten. Die Ursache dafür liegt in einer um ca. 0,35 eV höheren Tunnelbarriere bei den Al/AlOx/Au-Schichtsystemen (Bereich der schrägen Barriere:  $2,05 \text{ eV} < E < 3,6 \text{ eV}$ ). Folglich ist die Anzahl der auf der Goldoberfläche erzeugten heißen Elektronen mit  $E > 2,05 \text{ eV}$  zu klein, um nachgewiesen zu werden.
- Auch den H-induzierten heißen Ladungsträgern auf den Platinoberflächen konnten Anregungsenergien in Form von Temperaturen zugeordnet werden. Aus den Peaks zu Beginn der H-Exposition (Lochstrom), die von der Adsorption herrühren, wurde eine Anregungstemperatur von 1500 K für die heißen Elektronen und 4500 K für die Löcher ermittelt. Für die beiden anderen Transientenanteile, die sich durch einen positiven Strom auszeichnen, sind die jeweiligen Anregungstemperaturen deutlich niedriger als für die Adsorption. So resultieren Anregungstemperaturen von  $T_e = 1035 \text{ K}$  und  $T_h = 1325 \text{ K}$  beim Plateaustrom so wie  $T_e = 1050 \text{ K}$  und  $T_h = 1540 \text{ K}$  beim den Peaks nach Beenden der H-Exposition.
- Ein Parameter, durch den die Oberflächenreaktionen beeinflusst werden können, ist die Substrattemperatur. Da die detektierten Ströme die Exothermizität der unterschiedlichen Oberflächenreaktionen widerspiegeln, sollte sich auch der Verlauf des Tunnelstroms ändern, wenn bestimmte Reaktionsereignisse auf der Oberfläche bevorzugt ablaufen. So geht auf den Goldoberflächen die detektierte rechteckige Struktur des Stroms in eine Transiente mit Peaks über, so bald die Substrattemperatur

unter 210 K sinkt. Dieses experimentelle Ergebnis deutete darauf hin, dass die Anzahl der LH-Ereignisse mit Kühlung des Substrats herabgesetzt wurde und eine andere Reaktion, die Hot-Atom Reaktion, an Gewicht zugenommen hat. Dabei wurde die maximale Ausbeute der induzierten heißen Elektronen mit  $1,8 \cdot 10^{-4}$  pro H-Atom bei Temperaturen um die Desorptionstemperatur des molekularen Wasserstoffs von der Goldoberfläche (150-180 K) beobachtet. Bei diesen durch die HA-Reaktion induzierten Strömen handelt es sich um hochenergetische Elektronen. Weil auch auf den Goldoberflächen der Al/AlO<sub>x</sub>/Au-Detektoren Peaks in den Stromtransienten beobachtet worden sind, gibt es in dem Temperaturbereich um 160 K eine genügend hohe Anzahl an heißen Elektronen mit  $E > 2,05$  eV, um detektiert zu werden.

- Bei den Wasserstoff- bzw. Deuterium-Experimenten auf den Platinoberflächen hingegen nehmen die Höhen der induzierten Peaks mit sinkender Oberflächentemperatur ab. Gleichzeitig werden die jeweiligen Zeitkonstanten der Peaks größer, so dass bei Temperaturen unterhalb von 170 K keine H/D-induzierten Stromsignale detektiert werden konnten. Die Stromtransienten zeigten bei  $T \leq 170$  K nur noch einen durch die H-Quelle photoinduzierten rechteckigen Verlauf. Somit konnte festgestellt werden, dass bei diesen Temperaturen keine Oberflächenreaktionen mehr auf der Platinoberfläche stattfanden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass bei den Goldsubstraten durch die Exothermizität von Oberflächenreaktionen Elektron-Loch-Paare im Substrat angeregt werden konnten. Diese elektronischen Anregungen konnten erfolgreich mit den verwendeten MIM-Kontakten als Tunnelströme detektiert werden. Aus den Transienten des Stromes konnten mit Hilfe der Kinetik Rückschlüsse auf die ablaufenden Oberflächenreaktionen gezogen werden. Bei den Platinsubstraten kann nicht eindeutig gesagt werden, dass die detektierten Ströme durch Oberflächenreaktionen ausgelöst worden sind oder durch H induzierte Aufladungsprozesse an der Oxid/Platin-Grenzfläche. Weitere Experimente, in denen die Oxidschichtdicke variiert wird, können wahrscheinlich zu Klärung dieser Frage beitragen. So müsste sich der detektierte Strom bei einer Verdopplung der Oxidschichtdicke im Fall von angeregten Ladungsträgern durch Oberflächenreaktionen um den Faktor 100 verkleinern und im Fall von Aufladungsprozessen lediglich halbieren. Leider konnten diese MIM-Kontakte mit den verwendeten Präparationsmethoden noch nicht hergestellt werden.

Abgesehen von den noch ausstehenden Platinmessungen ebnen diese Untersuchungen von Elementarreaktionen den Weg für zahlreiche weitere Untersuchungen von Oberflächenreaktionen auf Metallen bezüglich ihrer elektronischen Anregungen. So bietet sich eine vergleichende Untersuchung der elektronischen Anregungen während der Wasserbil-

---

dungsreaktion und während der CO-Oxidation an, da  $\text{CO}_2$  stark angeregt und  $\text{H}_2\text{O}$  kaum angeregt die Oberfläche verlassen. Des Weiteren kann untersucht werden, ob der umgekehrte Energietransfer, der chemische Oberflächenreaktionen durch angeregte Elektronen auslöst, mit den MIM-Schichtsystemen realisiert werden kann.



# Anhang



# A Berechnungsmodelle

## A.1 Spektroskopie heisser Ladungsträger

Die in den Kapiteln 4.1.2 und 4.2.3 vorgestellten Ergebnisse lassen sich verstehen, wenn berücksichtigt wird, dass sowohl der Elektronentransport als auch der Lochtransport durch die angelegte Biasspannung beeinflusst werden. Das ist dann der Fall, wenn der Tunnelprozess durch das anodische Tantaloxyd als Zwei-Band-Tunnelprozess aufgefasst wird. Dieses Modell zur Beschreibung von Tunnelprozessen ist zum ersten Mal von Franz [Flü56] bei der Untersuchung des Ladungsträgertransports in ausgedehnten Dielektrika verwendet worden.

Auf Tunnelprozesse in dünnen Oxidfilmen ist das Zwei-Band-Modell von Gundlach [Gun73] angewendet worden. Ausgangspunkt seiner Arbeit ist die Annahme eines freien Elektronengases sowohl im Leitungs- als auch im Valenzband, wobei die Energie der Ladungsträger direkt proportional zum Quadrat des Wellenvektors  $\hat{k}$  ist:

$$E_{el} = \hbar^2 \cdot \frac{k}{2m}. \quad (\text{A.1})$$

$m$  ist hierbei die Masse des freien Elektrons.

In der Bandlücke des Isolators wird der Zusammenhang zwischen der Energie der Ladungsträger und dem Quadrat des Wellenvektors durch eine Parabel genähert:

$$k^2 = 2 \cdot \frac{m}{\hbar^2} \cdot \frac{(E - E_{CB}) \cdot (E - E_{VB})}{E_g} \quad (\text{A.2})$$

Hierbei sind  $E_{CB}$  und  $E_{VB}$  die Ober- bzw. Unterkante des Valenz- bzw. Leitungsbandes. Eine Veranschaulichung dieses Zusammenhanges ist in Abbildung A.1 wiedergegeben.

Nun soll in einem zunächst einfachen Modell gezeigt werden, wie die Form der Tunnelbarriere auf den Transport angeregter Ladungsträger in MIM-Systemen Einfluss nimmt. Dieses ist wichtig, um zu verstehen, durch welche Parameter die Verteilung der heissen Ladungsträger bestimmt wird. Dabei geht man zunächst von dem einfachen Fall einer symmetrischen Barriere aus, die gleich hohe Barrieren für Elektronen und Löcher zeigt. Dabei wird angenommen, dass die Fermi-niveaus der beiden Metalle in der Mitte der Energielücke des Isolators liegen und der Abstand zu den Bändern im Isolator jeweils 2 eV

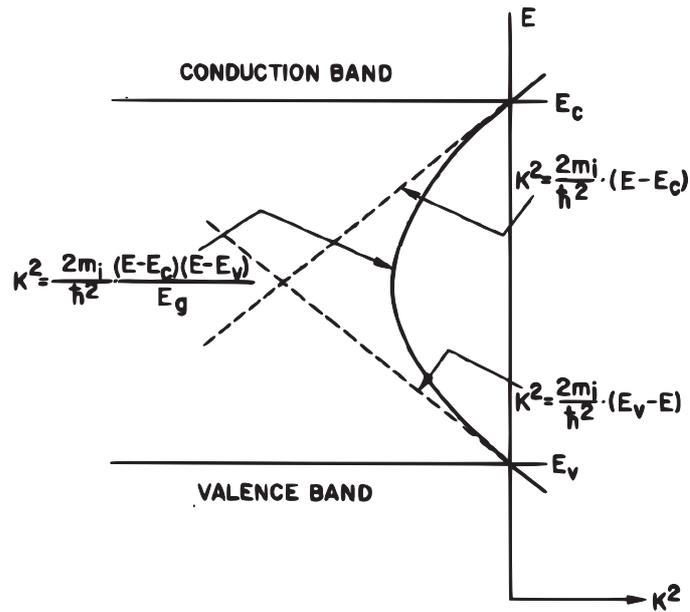


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Energie  $E$  und  $k^2$  im verbotenen Bereich des Isolatrs. Abbildung aus [Gun73].

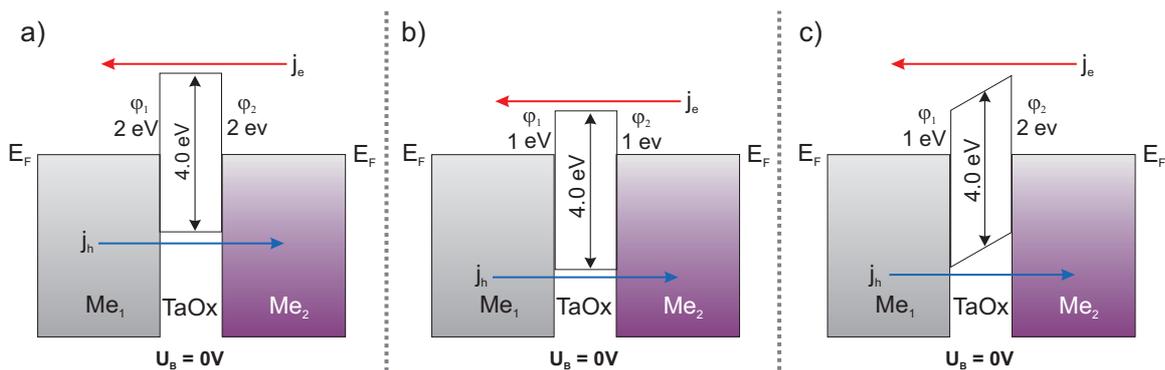


Abbildung A.2: Unterschiedliche Barrierenstrukturen eines Metall/TaOX/Metall-Kontaktes bei 0 V Biasspannung.

beträgt (siehe Abbildung A.2 a).

Im einfachsten Fall geht man von einem angeregten Elektronengas im oberen Metall aus, dessen Ladungsträgerdichte sich mit einfachen Exponentialtermen beschreiben lässt. Dabei muss die Ladungsträgerneutralität gewährleistet bleiben, was zur Folge hat, dass es gleich viele angeregte Elektronen wie Löcher geben muss. Die Ladungsträgerdichte kann durch den folgenden Zusammenhang beschrieben werden:

$$g(E) = \alpha_{e,h} \exp(-E/k_B T_{e,h}) \cdot \text{sign}(E) \tag{A.3}$$

mit

$$\alpha_h = \alpha_e \frac{T_e}{T_h}. \quad (\text{A.4})$$

Beispiele für Verteilungen mit jeweils 1000 K heißen Elektronen und Löchern sowie für eine Verteilung mit heisseren Löchern sind in Abbildung A.3 dargestellt. Bei einer symmetrischen Barriere und einer gleichen Temperatur für Elektronen und Löcher resultiert auch eine symmetrische Verteilung der Ladungsträger, die als Strom nachgewiesen werden (Abbildung A.3 blaue Kurve). Wird jedoch bei einer symmetrischen Barriere eine unterschiedliche Temperatur für die beiden Ladungsträger gewählt, dann ist die Verteilung der Ladungsträger nicht mehr symmetrisch (Abbildung A.3 rote Kurve).

Da bei beiden Kurven die Elektronentemperatur gleich ist, ist auch der Kurventeil, der die Elektronenverteilung beschreibt, identisch. Die Unterschiede zwischen den beiden Kurventeilen, die die Lochverteilung widerspiegeln, liegen zum Einen in der Dichte der Löcher an der Fermienergie und zum Zweiten in dem Abklingverhalten der Kurve. Auf Grund der höheren Temperatur ist die Dichte der Löcher an der Fermienergie kleiner als bei niedrigeren Temperaturen, dafür ist aber die Dichte der Löcher bei höheren Energien erhöht, was sich in einem flacheren Abklingen der Kurve bei 1600 K auswirkt. Abgesehen davon müssen die jeweiligen Integrale unter bzw. über den Kurven gleich sein, weil gleich viele Elektronen wie Löcher induziert werden.

Der Einfluss der Biasspannung im Falle einer symmetrischen Barriere ist in Abbildung A.4 (rote Kurve) dargestellt. Abgebildet ist das Produkt aus der Termdichte der angeregten Ladungsträger und der Tunnelwahrscheinlichkeit im Zwei-Band-Modell. Für die symmetrische Barriere erkennt man ebenso eine zu 0 V symmetrische Abhängigkeit von der Biasspannung. Die beiden Äste zeigen jeweils eine exponentielle Abhängigkeit von der Spannung. Die Steigung wird durch die Temperatur der Ladungsträger wiedergegeben, wobei mit größer werdender Temperatur der Kurvenverlauf flacher wird (Abbildung A.4 blaue Kurve).

Bei den meisten Oxiden ist der Abstand vom Fermienergielevel des Metalls zum Leitungsband des Oxides jedoch kleiner als der zum Valenzband des Oxides. Dieses bedeutet, dass das Tunneln für die Löcher zunächst erschwert ist. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, ist die Berechnung für die gleiche Verteilung angeregter Ladungsträger durchgeführt worden, jedoch für eine 1 eV hohe Barriere für Elektronen und eine 3 eV hohe Barriere für Löcher (siehe Abbildung A.2 b)). Diese Abhängigkeit ist in Abbildung A.4 (rot gestrichelte Kurve) zu sehen. Dabei erkennt man, dass die Kurve, die die Spannungsabhängigkeit wiedergibt, um 1 V zu negativen Biasspannungen hin verschoben ist.

Um bei einer asymmetrischen Barriere zeigen zu können, welche Auswirkung die Temperatur der Ladungsträger auf die Spannungsabhängigkeit hat, sind die gleichen Rechnungen

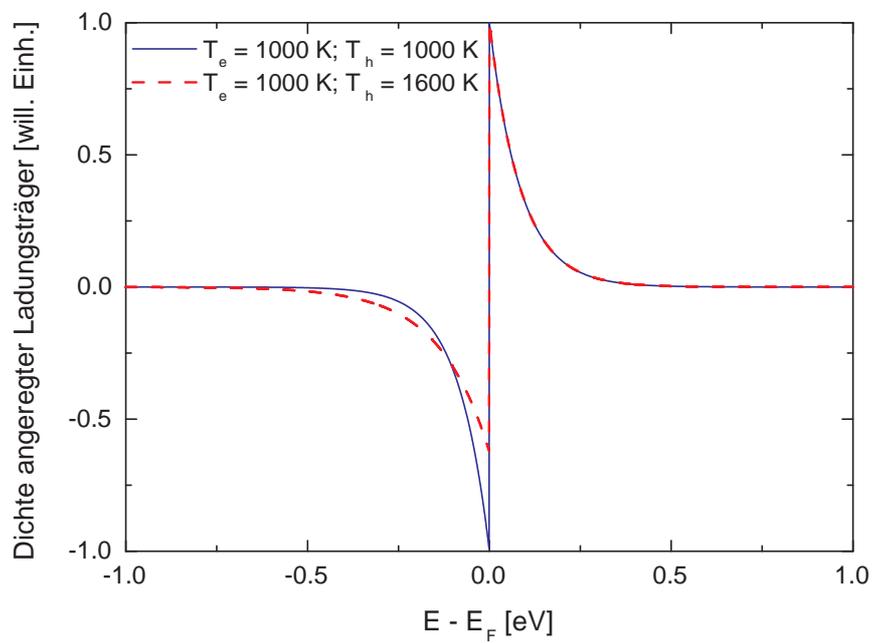


Abbildung A.3: Berechnete Verteilung angeregter Ladungsträger für Elektronen- und Lochtemperaturen von jeweils 1000 K (blaue Kurve) sowie für  $T_e = 1000$  K und  $T_h = 1600$  K (rote Kurve).

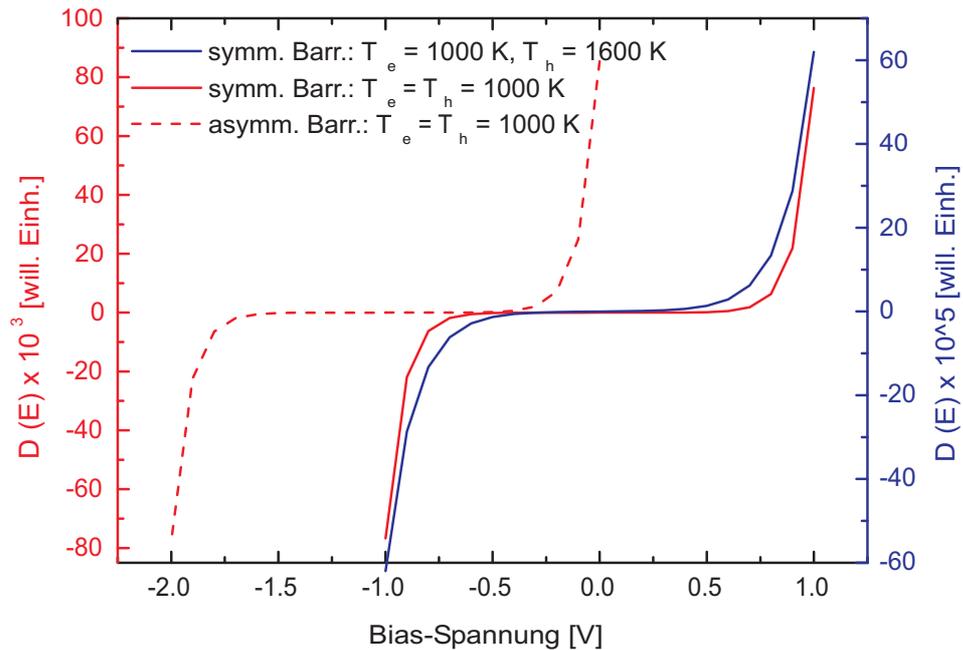


Abbildung A.4: Berechnete Spannungsabhängigkeit des Elektronenflusses mit dem Zwei-Band-Modell für zwei unterschiedliche MIM-Barrierenstrukturen, aber für gleiche Elektronen- und Lochtemperatur von jeweils 1000 K (rote Kurven). Blaue Kurve für eine symmetrische Barriere und unterschiedliche Elektronen-, Lochtemperatur von  $T_e = 1000$  K und  $T_h = 1600$  K.

für eine konstante Elektronentemperatur, aber unterschiedliche Lochtemperaturen durchgeführt worden. Diese Stromverläufe werden in Abbildung A.5 gezeigt.

Bei der Kurve für eine Elektronen- und Lochtemperatur von 1000 K findet in dem betrachteten Spannungsbereich kein Umpolen des detektierten Stromes statt. Der Grund für diesen Verlauf liegt in der asymmetrischen Barriere, wodurch das Tunneln für Löcher gegenüber den Elektronen deutlich erschwert ist. Das Umpolen des Stromes und ein Ansteigen des Lochstromes wird erreicht, wenn stärker negativere Spannungen an den MIM-Detektor angelegt werden oder die Lochtemperatur erhöht wird. Den Effekt der höheren Lochtemperatur sieht man in den übrigen Kurven der Abbildung. Dabei verschiebt sich der Umpolpunkt mit steigender Lochtemperatur zu weniger negativen Biasspannungen hin. Bei einer Lochtemperatur von 4000 K wird sogar schon ein Umpolen des induzierten Stromes bei positiven Biasspannungen erreicht. Die Temperaturdifferenz zwischen Elektronen und Löchern ist hierbei so hoch, dass der Effekt der erniedrigten Tunnelbarriere für Elektronen ausgeglichen wird.

Die meisten Metall/Isolator/Metall-Kontakte sind so aufgebaut, dass sich das Grundmetall von dem Oberflächenmetall unterscheidet, was zur Folge hat, dass die Barrieren an den beiden Isolatorgrenzflächen, bedingt durch die jeweiligen Austrittsarbeiten, ver-

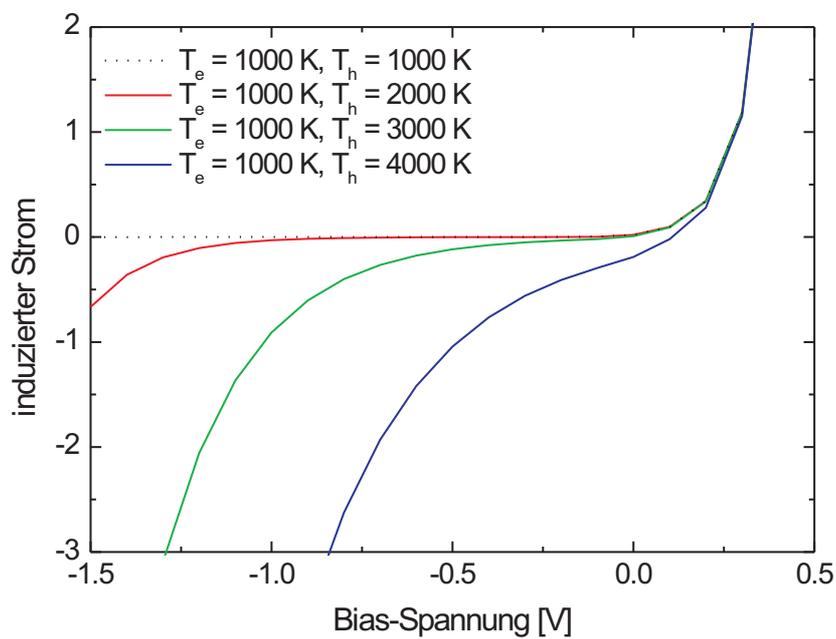


Abbildung A.5: Berechnete Spannungsabhängigkeiten mit dem Zwei-Band-Modell für eine asymmetrische MIM-Barrierenstruktur (wie in Abb. A.2 b)) bei einer Elektronentemperatur von 1000 K und unterschiedlichen Lochtemperaturen.

schieden hoch sind. Somit entsteht ein Tunnelkontakt mit einer schrägen asymmetrischen Barriere, wie sie zum Beispiel in Abbildung A.2c) dargestellt ist. Durch die schrägen Barrieren ändert sich, abhängig von der Anregungstemperatur der Ladungsträger, die zu überwindende Tunnelstrecke.

Auch für eine solche Barrierencharakteristik mit Barrierenhöhen von 1 eV für Elektronen und 3 eV für Löcher an der Grundmetall/Oxid-Grenzfläche und jeweils 2 eV für Elektronen und Löcher an der Oberflächenmetall/Oxid-Grenzfläche sind Berechnungen zur Spannungsabhängigkeit durchgeführt worden. Die resultierenden Stromtransienten für eine jeweils konstante Elektronentemperatur von 1000 K und zwischen 1000 K und 2100 K variierten Lochtemperaturen sind in Abbildung A.6 dargestellt.

Durch die Normierung der Ströme bei 0 V Biasspannung entstehen zwei Kurvenscharen. Die Kurven für Lochtemperaturen von 1000 K bis 1600 K haben einen gemeinsamen Schnittpunkt bei 1. Die übrigen Kurven mit Lochtemperaturen über 1650 K schneiden sich jeweils bei -1. Zwischen 1600 und 1650 K gibt es einen Übergang, der sich dadurch auszeichnet, dass die Summe der Ströme bei 1600 K noch einen Elektronenstrom ergibt, während bei 1650 K in der Summe bereits die Löcher bei 0 V überwiegen. Für diesen Fall werden die Kurvenscharen stets mit dem Wert -1 auf der y-Achse dargestellt. Des Weiteren werden die Kurven, die die Spannungsabhängigkeit beschreiben, mit größer werdender Temperaturdifferenz zwischen Elektronen und Löchern immer flacher.

Die Annahme einer thermischen Verteilung, wie sie bisher verwendet worden ist, wird von der theoretischen Chemie selbst in ab initio Verfahren unterstützt [LP06b]. Jedoch sind bei Überschussenergien größer als 1 eV die berechneten Termdichten bereits sehr klein und die Voraussagen der Theorie hier recht unsicher. Eine berechnete Verteilung einer chemisch induzierten elektronischen Anregung könnte daher auch durch eine Exponentialverteilung beschrieben werden, die ab einer gewissen Überschussenergie auf Null abfällt. In diesem Abschnitt soll daher noch einmal die Frage diskutiert werden, wie sich die bisher vorgestellten Spannungsabhängigkeiten ändern, wenn man eine „abgeschnittene Exponentialfunktion“ annimmt.

Wie bei den unbegrenzten thermischen Verteilungen ist auch hier darauf zu achten, dass die Anzahl der Löcher und Elektronen gleich ist. Eine solche Verteilung ist in Abbildung A.7 dargestellt. Mit dieser Verteilung können z. B. die im Abschnitt 4.2.3 vorgestellte experimentell gefundene Spannungsabhängigkeit von H auf Pt erklärt werden. Die Lochverteilung endet in dem gezeigten Fall bei -3,7 eV Überschussenergie, während die Elektronenverteilung bei 2,3 eV endet. Ausgehend von diesen Maximalenergien wird eine gestufte Verteilung an Ladungsträgern in einem jeweiligen Energiebereich von 0,7 eV, 0,9 eV oder 1,1 eV zu je 0.1 eV Breite angenommen. Die daraus resultierende Spannungsabhängigkeit ist in Abbildung A.8 dargestellt. Man erkennt, dass mit der Betrachtung

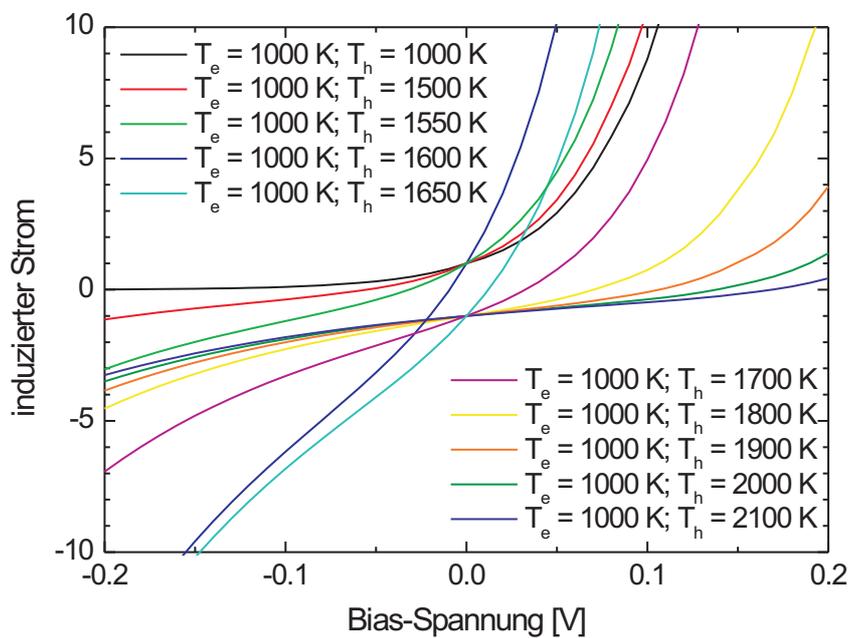


Abbildung A.6: Berechnete Spannungsabhängigkeiten mit dem Zwei-Band-Modell für eine schräge asymmetrische MIM-Barriere (siehe Abbildung A.2c)) bei konstanter Elektronentemperatur und unterschiedlichen Lochtemperaturen.

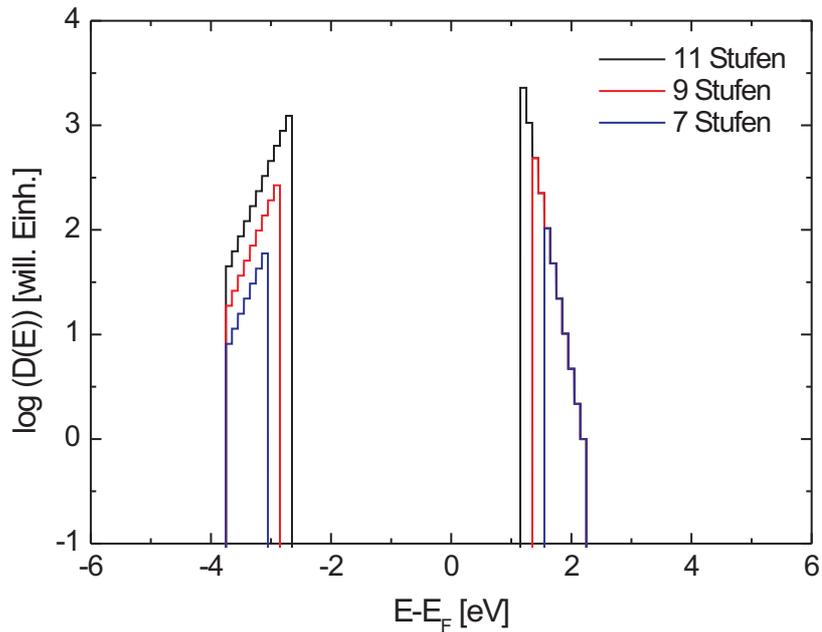


Abbildung A.7: Angenommene Ladungsträgerverteilungen für eine Elektronentemperatur von 1500 K und eine Lochtemperatur von 3500 K mit unterschiedlicher Stufenanzahl.

eines größeren Energiebereiches die Spannungsabhängigkeit zunehmend monotoner wird und kein lokales Minimum mehr auftritt. Das experimentelle Platin-Ergebnis wird bereits durch die Ladungsträgerverteilung mit Energien zwischen 1,2 und 2,3 eV bzw. zwischen -2,6 und 3,7 eV gut wiedergegeben (vergleiche Abbildung 4.33).

Bei der Berechnung der Spannungsabhängigkeit für eine breitere Energieverteilung mit einer Minimalenergie von 1,0 eV bzw. -2,4 eV erhält man eine Kurve, die keine Änderung zu der Kurve für mit Minimalenergien von 1,2 und -2,6 eV aufweist. Somit ist diese Annahme einer Ladungsträgerverteilung für die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse ausreichend. Dieses Resultat, dass die Berechnungen für einen größeren Energiebereich als jeweils 1,1 eV die gleiche Spannungsabhängigkeit zeigen, ist ein Hinweis dafür, dass mit diesem Modell keine Aussagen über die Spannungsabhängigkeit der Ladungsträger mit kleinen Überschussenergien getroffen werden können. Aus diesem Grund sind auch in Abbildung A.7 zwischen -2,6 eV und 1,2 eV keine weiteren Stufen eingezeichnet.

Des Weiteren ist an Abbildung A.7 auffällig, dass die Höhe der jeweiligen Stufen für Elektronen und Löcher unterschiedlich sind. Dieser Unterschied ist auf die jeweilige Temperatur der Ladungsträger zurückzuführen, die sich durch die Steigung an Hand einer Geraden an den Stufenkanten ergibt.

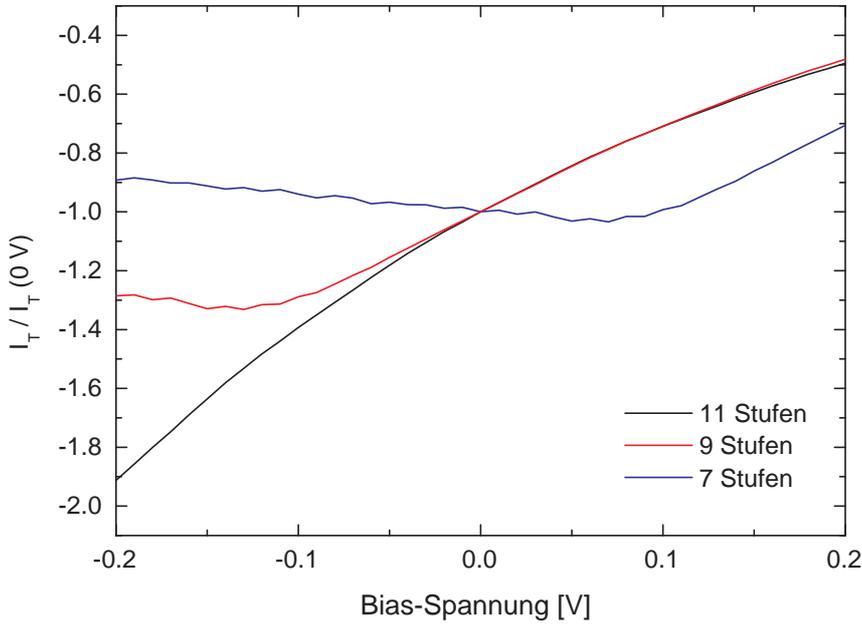


Abbildung A.8: Aus dem Stufenmodell resultierende Spannungsabhängigkeiten des induzierten Stromes für 7, 9 und 11 Stufen.

## A.2 Auswirkung der Substrattemperatur auf Chemoströme

In den Kapiteln 4.1.3 und 4.2.2 ist die Temperaturabhängigkeit der induzierten Chemoströme behandelt worden. In diesem Kapitel soll daher eine mögliche Erklärung für diese Abhängigkeiten erörtert werden.

Grundsätzlich ist es bei Metallen so, dass bei 0 K alle Zustände unter der Fermi-Energie,  $E_F$ , mit Elektronen besetzt sind und deren Verteilung durch eine scharfe Kante an der Fermi-Energie begrenzt ist. Wird die Temperatur nun erhöht, dann hat das auch Auswirkungen auf die Population der Zustände mit Elektronen, welche durch die Fermi-Dirac-Verteilung beschrieben werden kann:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{e \cdot (E - E_F)}{k_B \cdot T}\right) + 1} \quad (\text{A.5})$$

Bei Temperaturen über 0 K werden auch Zustände über  $E_F$  mit Elektronen besetzt, wobei gleich viele Zustände unterhalb  $E_F$  leer bleiben. Diese Auswirkung der Temperatur auf die Fermi-Verteilung in Abbildung A.9 ist für vier Temperaturen dargestellt.

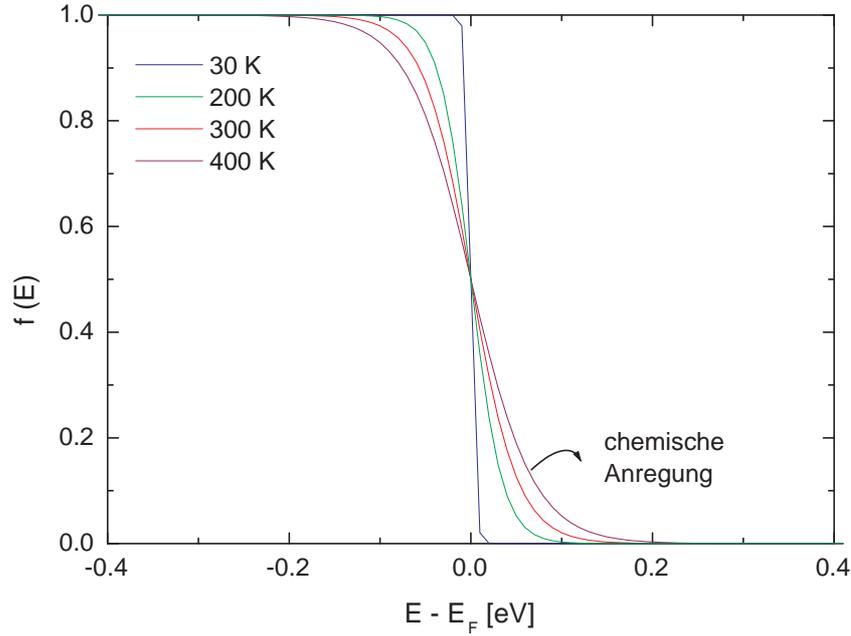


Abbildung A.9: Fermi-Verteilungen für vier verschiedene Temperaturen.

Zu dieser durch die Temperatur verursachten Besetzung der Zustände über  $E_F$  kommt noch die Anregung der Elektronen durch die Wechselwirkung der H-Atome mit der Metalloberfläche hinzu. Die durch die Wechselwirkungen induzierten Elektronen-Loch-Paare können als Exponentialterme der Form

$$g(E, T_{slope}) = \alpha \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B \cdot T_{slope}}\right) \cdot \text{sign}(E) \quad (\text{A.6})$$

beschrieben werden, wobei  $\alpha$  den Anregungsgrad<sup>1</sup> und  $T_{slope}$  eine Temperatur für die Anregung heißer Ladungsträger (siehe Abbildung 4.7) wiedergibt. Diese Anregung der (e-h)-Paare,  $g(E, T_{slope})$ , soll als von der Substrattemperatur unabhängig angesehen werden.

Um nun die Abhängigkeit der Chemoströme von der Substrattemperatur wiederzugeben, wird die Fermi-Verteilung mit der Anregungsfunktion der heißen Ladungsträger multipliziert

$$Temp - Anregung = \int f(E, T) \cdot g(E, T_{slope}) dE. \quad (\text{A.7})$$

Damit die berechneten Daten mit den experimentellen verglichen werden können, werden

<sup>1</sup>die Anzahl angeregter Ladungsträger pro H/D-Atom, in dem Fall  $10^{-5}$

die experimentellen Daten normiert, indem sie durch den Wert bei 300 K geteilt werden. Auf ähnliche Weise werden auch die berechneten Daten normiert, wobei

$$Temp - Anregung(normiert) = \frac{\int f(E, 300 + x) \cdot g(E, T_{slope})dE}{\int f(E, 300) \cdot g(E, T_{slope})dE} \quad (A.8)$$

verwendet wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Peakhöhen nach Beenden der D-Exposition auf Platin kann mit dieser Gleichung gut wiedergegeben werden, wenn bei einer Anregungstemperatur,  $T_{slope}$ , von 2850 K eine rechteckige Tunnelbarriere mit jeweils 0,65 eV auf beiden Seiten des Oxids angenommen wird. Wird dagegen eine höhere Tunnelbarriere gewählt, dann muss auch eine höhere Anregungstemperatur angenommen werden, um die experimentellen Daten wiederzugeben.

Da die Tunnelbarriere der verwendeten MIM-Systeme vermutlich eine schräge unsymmetrische Form aufweist, mit Barrierenhöhen deutlich über 0,65 eV, sind die Wertepaare 2850 K und 0,65 eV wenig aussagekräftig. Jedoch kann durch diese Annahmen eine tendenziell richtige Abhängigkeit des Chemostromes von der Temperatur wiedergegeben werden.

Die gleichen Berechnungen für eine schräge asymmetrische Barriere mit 0,7 eV an der Ta/Ox-Grenzfläche und 1,7 eV an der Ox/Pt-Grenzfläche sind ebenfalls durchgeführt worden. Mit einer Anregungstemperatur von 1400 K läßt sich somit die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit gut beschreiben, wie auch in Abbildung A.10 zu sehen ist.

Eine andere Überlegung, die möglicherweise auch zu der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit führt, basiert auf einem Prozess, der als „Tunneln der Elektronen aus der Oberfläche des Metalls“ bezeichnet werden kann. Geht man davon aus, dass ab einem bestimmten Abstand vor der Metalloberfläche die Wechselwirkungen (z. B. Reibungsprozesse) der Wasserstoffatome mit den Elektronen des Metalls beginnen, dann kann sich die Anzahl an Wechselwirkungen mit der Temperatur ändern, wenn sich auch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen vor der Oberfläche mit der Temperatur ändert.

Aus der Fermi-Verteilung ist bekannt, dass sich die Anzahl besetzter Zustände über der Fermi-Energie erhöht, wenn die Temperatur ansteigt (siehe Abbildung A.9). Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen vor der Oberfläche, was einem Tunneln der Elektronen aus der Metalloberfläche entspricht, bestimmt werden soll, muß die Fermi-Verteilung mit der Tunnelwahrscheinlichkeit

$$T(E) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \cdot \int_0^{Z_H} \sqrt{2 \cdot m \cdot V} dx\right) \quad (A.9)$$

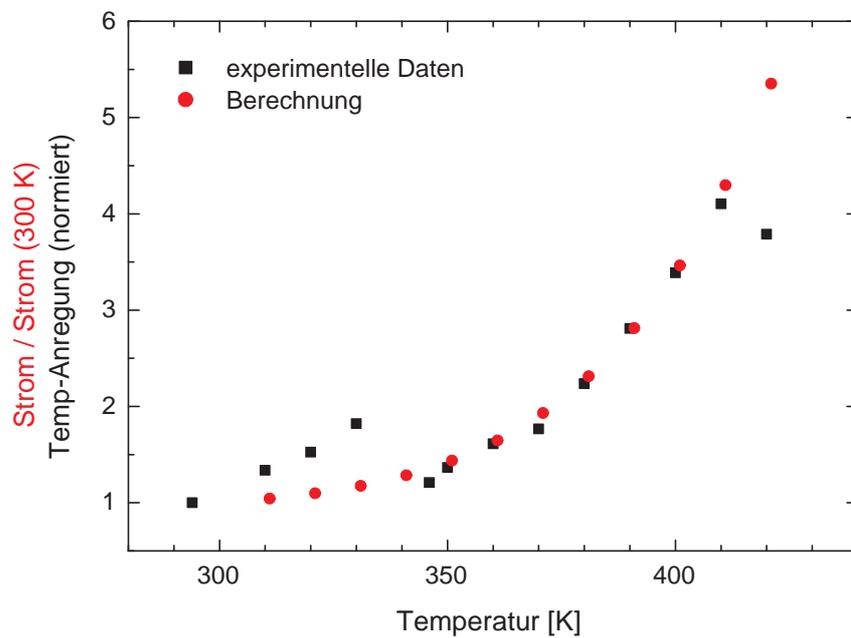


Abbildung A.10: Berechnete Temperaturabhängigkeit des Chemostromes für eine schräge asymmetrische Barriere mit einer Anregungstemperatur von 1400 K sowie die experimentell ermittelte Temperaturabhängigkeit der Peaks nach Beenden der D-Exposition auf Platin.

multipliziert werden.  $Z_H$  ist hierbei der Gleichgewichtsabstand zwischen dem Wasserstoffatom und der Metalloberfläche. Für eine Pt(111)-Oberfläche ist ein Abstand von  $1,58 \cdot 10^{-10}$  nm [FG05] für die on top Position berechnet worden.

Weil das Tunneln der Elektronen aus der Metalloberfläche von der Austrittsarbeit,  $\Phi$ , des Metalls abhängt, wird das Potential,  $V$ , in Gleichung A.9 durch  $[e \cdot (\Phi - E)]$  ersetzt. Die temperaturabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen vor der Oberfläche wird durch das Integral

$$\int f(E, Temp) \cdot T(E) dE \quad (\text{A.10})$$

beschrieben. Bei einer Erhöhung der Temperatur von 30 auf 300 K ändert sich dieses Integral lediglich um 0,01 %. Somit kann dieser Prozess als Ursache für das Ansteigen der induzierten Chemoströme mit der Temperatur ausgeschlossen werden.

## B Publikationen

- B. Mildner, E. Hasselbrink, D. Diesing:  
*Electronic excitations induced by surface reactions of H and D on gold*  
Chem. Phys. Lett. **432** (2006) 133-138
- Y. Jelizova, M. Kayser, B. Mildner, A. W. Hassel D. Diesing:  
*Temperature stability of thin anodic oxide films in metal/insulator/metal structures:  
A comparison between tantalum and aluminium oxide*  
Thin Solid Films **500** (2006) 330-335



# Literaturverzeichnis

- [ABP<sup>+</sup>00] AESCHLIMANN, M. ; BAUER, M. ; PAWLIK, S. ; KNORREN, R. ; BOUZERAR, G. ; BENNEMANN, K.H.: In: *Appl. Phys. A* 71 (2000), S. 485
- [AF05] ATKINS, P. ; FRIEDMAN, R.: *Molecular Quantum Mechanics*. 4. Oxford : Oxford University Press, 2005, S. 250
- [And61] ANDERSON, P. W.: In: *Phys. Rev.* 124 (1961), S. 41
- [And81] ANDZELM, J.: In: *Surf. Sci.* 108 (1981), S. 561
- [Atk96a] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. Weinheim : VCH, 1996, S. 374
- [Atk96b] ATKINS, P. W.: *Physikalische Chemie*. 2. Weinheim : VCH, 1996, S. 772
- [AWVH84] VAN ATTEKUM, P. M. Th. M. ; WOERLEE, P. H. ; VERKADE, G. C. ; HOEBEN, A. A. M.: In: *Phys. Rev. B* 29 (1984), S. 645
- [BD01] B.JACKSON ; D.LEMOINE: In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 474
- [BHF00] BERTHOLD, W. ; HÖFER, U. ; FEULNER, P. ; MENZEL, D.: In: *Chemical Physics* 251 (2000), S. 123
- [BHW81] BOWKER, M. ; HOUGHTON, H. ; WAUGH, K. C.: In: *J. Chem. Soc.* 77 (1981), S. 3023
- [BO27] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: In: *Annalen der Physik* 389 (1927), S. 457
- [BS75] BERNASEK, S. L. ; SOMORJAI, G. A.: In: *J. Chem. Phys.* 62 (1975), S. 3149
- [CEP76] CHRISTMANN, K. ; ERTL, G. ; PIGNET, T.: In: *Surf. Sci.* 54 (1976), S. 365
- [Chr88] CHRISTMANN, K.: In: *Surf. Sci. Reports* 9 (1988), S. 1
- [Chr95] CHRISTMANN, K.: In: *Progress in Surf. Sci.* 48 (1995), S. 15

- [CJP97] CARATZOULAS, S. ; JACKSON, B. ; PERSSON, M.: In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), S. 6420
- [CM82] CHELVAYOHAN, M. ; MEE, C. H. B.: In: *J. Phys. C: Solid State Phys.* 15 (1982), S. 2305
- [CSJN90] CHRISTENSEN, O. B. ; STOLTZE, P. ; JACOBSEN, K. W. ; NRSKOV, J. K.: In: *Physical Review B* 41 (1990), S. 12413
- [DH95] DARLING, G. R. ; HOLLOWAY, S.: In: *Reports on Progress in Physics* 58 (1995), Nr. 12, S. 1595–1672
- [DHL99] DIESING, D. ; HASSEL, A. W. ; LOHRENGEL, M. M.: In: *Thin Solid Films* 342 (1999), S. 282
- [Die03] DIESING, D.: In: *J. Solid State Electrochem.* 7 (2003), S. 389
- [DN03a] DUŚ, R. ; NOWICKA, E.: In: *Surf. Sci. Volume 74, December 2003, Pages 39-56* 74 (2003), S. 39
- [DN03b] DUŚ, R. ; NOWICKA, E.: In: *Prog. Surf. Sci.* 74 (2003), S. 39
- [EKO68] EBISUZAKI, Y. ; KASS, W. J. ; O'KEEFFE, M.: In: *The Journal of Chemical Physics* 49 (1968), Nr. 8, S. 3329–3332
- [ER40] ELEY, D. D. ; RIDEAL, E. K.: In: *Nature* 146 (1940), S. 401
- [Ert00] ERTL, G.: *Dynamics of Reactions at Surfaces, in Adv. Catal.*. Bd. 45. Boston : Academic Press, 2000, S. 1
- [FG05] FAGLIONI, F. ; GODDARD, W. A.: In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 014704
- [Flü56] FLÜGGE, S.: *Dielektrika, vol. 17 of Encyclopedia of Physics*. Berlin : Springer Verlag, 1956, S. 204
- [FLJ+00] FLEMING, R. M. ; LANG, D. V. ; JONES, C. D. W. ; STEIGERWALD, M. L. ; MURPHY, D. W. ; ALERS, G. B. ; WONG, Y.-H. ; VAN DOVER, R. B. ; KWO, J. R. ; SERGENT, A. M.: In: *J. Appl. Phys.* 88 (2000), S. 850
- [FN28] FOWLER, R. H. ; NORDHEIM, L.: In: *Proc. Roy. Soc. London* 173 (1928), S. Ser. A
- [Gam28] GAMOW, G.: In: *Z. Phys.* 51 (1928), S. 204

- [Gre98a] GREBER, T.: In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 3 (1998), S. 446
- [Gre98b] GREBER, T.: In: *Appl. Phys. A* 67 (1998), S. 701
- [Gun73] GUNDLACH, K.: In: *J. Appl. Phys* 44 (1973), S. 5005
- [HA85] HARRIS, J. ; ANDERSSON, S.: In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 1583
- [Han72] Kap. 9 In: : *American Institute of Physics Handbook*. 3. McGraw-Hill, 1972, S. 20
- [Has07] HASSELBRINK, E.: In: *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2007), S. 192
- [Has09] HASSELBRINK, E.: In: *Surf. Sci.* 603 (2009), S. 1564
- [HH79] HUBER, K. P. ; HERZBERG, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure Constants of Diatomic Molecules*. New York : Van Nostrand, 1979
- [HK81] HARRIS, J. ; KASEMO, B.: In: *Surf. Sci.* 105 (1981), S. L281
- [HN95a] HAMMER, B. ; NORSKOV, J. K.: In: *Nature* 376 (1995), S. 238
- [HN95b] HAMMER, B. ; NORSKOV, J. K.: In: *Surface Science* 343 (1995), S. 211
- [HPW80] HANDKE, M. ; PALUSZKIEWICZ, C. ; W. WYRWA: In: *Mater. Chem.* 5 (1980), S. 199
- [HRFH96] HAFTEL, M. I. ; ROSEN, M. ; FRANKLIN, T. ; HETTERMANN, M.: In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 8007
- [HW95] HOLLEMAN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 1995, S. 267
- [JKM<sup>+</sup>06a] JELIAZOVA, Y. ; KAYSER, M. ; MILDNER, B. ; HASSEL, A. W. ; DIESING, D.: In: *Thin Solid Films* 500 (2006), S. 330
- [JKM<sup>+</sup>06b] JELIAZOVA, Y. ; KAYSER, M. ; MILDNER, B. ; HASSEL, A. W. ; DIESING, D.: In: *Thin Solid Films* 500 (2006), S. 330
- [KFM79] KATSUTA, H. ; FARRARO, R. J. ; MCLELLAN, R. B.: In: *Acta Metall.* 27 (1979), S. 1111
- [KH94] KALDOR, U. ; HESS, B. A.: In: *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994), S. 1

- [KKVK00] KAMMLER, T. ; KOLOVOS-VELLIANITIS, D. ; KÜPPERS, J.: In: *Surf. Sci.* 460 (2000), S. 91
- [KLHG01] KUA, J. ; LAUHON, L. J. ; HO, W. ; GODDARD, W. A.: In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 5620
- [KM79] KATSUTA, H. ; MCLELLAN, R. B.: In: *J. Phys. Chem. Solids* 40 (1979), S. 697
- [Kol02] KOLASINSKI, K. W.: *Surface Scienc.* Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002
- [Kol08] Kap. 3 In: KOLASINSKI, K. W.: *Surface Scienc.* 2. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, S. 127–206
- [KPH<sup>+</sup>08] KOVACS, D. A. ; PETERS, T. ; HAAKE, C. ; SCHLEBERGER, M. ; WUCHER, A. ; GOLCZEWSKI, A. ; AUMAYR, F. ; DIESING, D.: In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 77 (2008), Nr. 24, S. 245432
- [KVK04] KOLOVOS-VELLIANITIS, D. ; KÜPPERS, J.: In: *Surf. Sci.* 548 (2004), S. 67
- [KW84] KAVEH, M. ; WISER, N.: In: *Adv. in Phys.* 33 (1984), S. 257
- [KWK98] KAMMLER, T. ; WEHNER, S. ; KÜPPERS, J.: In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), S. 4071
- [Lan21] LANGMUIR, I.: In: *Trans. Faraday Soc.* 17 (1921), S. 607
- [Lég04] LÉGARÉ, P.: In: *Surf. Sci.* 559 (2004), S. 169
- [LHP06] LINDENBLATT, M. ; VAN HEYS, J. ; PEHLKE, E.: In: *Surf. Sci.* 600 (2006), 4, S. 3624
- [Lis88] LISOWSKI, W.: In: *Appl. Surf. Sci.* 31 (1988), S. 451
- [LP95] LEE, G. ; PLUMMER, E. W.: In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 7250
- [LP06a] LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E.: In: *Surf. Sci.* 600 (2006), 9, S. 5068
- [LP06b] LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E.: In: *Phys. Rev. Letters* 97 (2006), 11, S. 216101
- [LPD<sup>+</sup>06] LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E. ; DUVENBECK, A. ; RETHFELD, B. ; WUCHER, A.: In: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 246 (2006), 2, S. 333

- [LVDG06] LUDWIG, J. ; VLACHOS, D. G. ; VAN DUIN, A. C. T. ; GODDARD, W. A.: In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 4274
- [MBKG87] MAK, C. H. ; BRAND, J. L. ; KOEHLER, B. G. ; GEORGE, S. M.: In: *Surf. Sci.* 188 (1987), S. 312
- [MHD06] MILDNER, B. ; HASSELBRINK, E. ; DIESING, D.: In: *Chem. Phys. Lett.* 432 (2006), S. 133
- [MKH93] DE MEIJERE, A. ; KOLASINSKI, K. W. ; HASSELBRINK, E.: In: *Faraday Discuss.* 96 (1993), S. 265
- [MRCW87] MULLINS, D. R. ; ROOP, B. ; COSTELLO, S. A. ; WHITE, J. M.: In: *Surf. Sci.* 186 (1987), S. 67
- [NBG<sup>+</sup>99a] NIENHAUS, H. ; BERGH, H. S. ; GERGEN, B. ; MAJUMDAR, A. ; WEINBERG, W. H. ; MCFARLAND, E. W.: In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), Nr. 4046
- [NBG<sup>+</sup>99b] NIENHAUS, H. ; BERGH, H. S. ; GERGEN, B. ; MAJUMDAR, A. ; WEINBERG, W. H. ; MCFARLAND, E. W.: In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999), Nr. 1683
- [New69] NEWNS, D. M.: In: *Phys. Rev.* 178 (1969), S. 1123
- [NGB<sup>+</sup>99] NIENHAUS, H. ; GERGEN, B. ; BERGH, H. S. ; MAJUMDAR, A. ; WEINBERG, W. H. ; MCFARLAND, E. W.: In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 446
- [NHJL81] NØRSKOV, J. K. ; HOUMØLLER, A. ; JOHANSSON, P. K. ; LUNDQVIST, B. I.: In: *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981), Jan, Nr. 4, S. 257
- [Nor89] NØRSKOV, J. K.: In: *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989), Nr. 12, S. 7461–7471
- [ON04] OLEFJORD, I. ; NYLUND, A.: In: *Surf. Interface Anal.* 21 (2004), S. 290
- [PNH00] PAPOIAN, G. ; NØRSKOV, J. K. ; HOFFMANN, R.: In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), S. 4129
- [RA94] RETTNER, C. T. ; AUERBACH, D. J.: In: *Science* 263 (1994), S. 365
- [RA95] RETTNER, C. T. ; AUERBACH, D. J.: In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), S. 4551
- [RA96] RETTNER, C. T. ; AUERBACH, D. J.: In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 2732

- [Ret92] RETTNER, C. T.: In: *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992), S. 383
- [Ret94] RETTNER, C. T.: In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), S. 1529
- [SD92] STOBIŃSKI, L. ; DUŚ, R.: In: *Surf. Sci.* 269/270 (1992), S. 383
- [SD94] STOBIŃSKI, L. ; DUŚ, R.: In: *Vakuum* 45 (1994), S. 299
- [SD07] STELLA, K. ; DIESING, D.: In: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (2007), S. C663
- [SED05] SALOMONSSON, A. ; ERIKSSON, M. ; DANNETUN, H.: In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 014505
- [SHBS80] SACHTLER, J. W. A. ; HOVE, M. A. V. ; BIBÉRIAN, J. P. ; SOMORJAI, G. A.: In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), S. 1601
- [SP69] SACHTLER, W. M. H. ; DER PLANK, P. V.: In: *Surf. Sci.* 18 (1969), S. 62
- [SP93] SPRUNGER, P. T. ; PLUMMER, E. W.: In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 14436
- [Stö94] Kap. 19 In: STÖCKER, H.: *Taschenbuch der Physik*. Frankfurt am Main : Verlag Harri Deutsch, 1994, S. 424
- [TB98] TSCHERSICH, K. G. ; VON BONIN, V.: In: *J. Appl. Phys.* 84 (1998), Nr. 8, S. 4065
- [TBPH03] TRAIL, J. R. ; BIRD, D. M. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S.: In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 4539
- [TGB01] TRAIL, J. R. ; GRAHAM, M. C. ; BIRD, D. M.: In: *Comput. Phys. Commun.* 137 (2001), S. 163
- [Tsc] TSCHERSICH, K. G.: *unveröffentlichte Messungen*
- [Tsc00] TSCHERSICH, K. G.: In: *J. Appl. Phys.* 87 (2000), Nr. 5, S. 2565
- [VHK84] VANCEA, J. ; HOFFMANN, H. ; KASTNER, K.: In: *Thin Solid Films* 121 (1984), S. 201
- [Wei91] WEINBERG, W. H.: *Kinetics of Surface Reactions, in Dynamics of Gas-Surface Interactions*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1991, S. 171
- [Win98] WINKLER, A.: In: *Appl. Phys. A* 67 (1998), S. 637

- [WM72] WEINBERG, W. H. ; MERRILL, R. P.: In: *Surf. Sci.* 33 (1972), S. 493
- [WTA04] WODTKE, A. M. ; TULLY, J. C. ; AUERBACH, D. J.: In: *Int. Reviews in Physical Chemistry* 23 (2004), S. 513
- [WTNO00] WAN, L.-J. ; TERASHIMA, M. ; NODA, H. ; OSAWA, M.: In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 3563
- [WWWH01] WATSON, G. W. ; WELLS, R. P. K. ; WILLOCK, D. J. ; HUTCHINGS, G. J.: In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), S. 4889
- [XD99] XUE, Yongqiang ; DATTA, Supriyo. *Fermi-level alignment at metal-carbon nanotube interfaces: application to scanning tunneling spectroscopy.* 1999



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Beate Schindler, geb. Mildner

Geboren am 9. Juni 1979 in Peiskretscham

## Schulbildung

1986–1990      Grundschule

1990–1996      Ernst-Immel-Realschule in Marl

1996–1999      Albert-Schweitzer-Gymnasiums in Marl  
Erreichen der allgemeinen Hochschulreife

## Studium

Okt. 1999      Immatrikulation an der Universität-GH Essen  
für den integrierten Studiengang Chemie DII

24. Sept. 2001      Bestehen der Diplom-Vorprüfung DII des IS Chemie

Mär.–Jun. 2004      Ablegen der Diplom-Prüfung DII des IS Chemie

Sept.–Apr. 04/05      Anfertigung der Diplomarbeit  
unter Anleitung von Prof. Dr. E. Hasselbrink

## Promotion

Mai 2005      Beginn der Arbeit an der vorliegenden Dissertation  
Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis von  
Prof. Dr. E. Hasselbrink

Okt. 2009      Fertigstellung der Dissertation

29. Oktober 2009